Российская академия наук
Федеральное агентство научных организаций
Уральское отделение
Коми научный центр
Институт геологии

Российское минералогическое общество

ГЕОХИМИЯ ЛИТОГЕНЕЗА

Материалы Российского совещания с международным участием

Сыктывкар, Республика Коми
17–19 марта 2014 г.

Сыктывкар
2014

УДК 552. 12 (075.8)

Геохимия литогенеза: Материалы Российского совещания с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. 334 с.

В сборнике публикуются расширенные тезисы 102 докладов, которые сгруппированы по 16 темам: вопросы методики; общие вопросы теории литогенеза; геохимическая диагностика петрофонда и климата; геохимическая диагностика вулканогенных продуктов; геохимия процессов выветривания; молодые осадки и вопросы биогеохимии; нано- и микро-частицы в океанской седиментации; диагностика осадочных фаций; процессы диагенеза; геохимия стадиального катагенеза; рассольный катагенез; флюидный литогенез; инфильтрационный эпигенез; нафтогенез; рудогенез и техногенные процессы, экологическая геохимия.

Материалы предваряются обширным предисловием редактора Я. Э. Юдовича, в котором дано обобщение наиболее существенных результатов, изложенных в докладах. По мнению редактора, представленные материалы вносят ценный вклад в познание геохимии литогенеза.

Geochemistry of Lithogenesis: Proc. Russian meeting, with international contribution (Syktyvkar, Russia, Komi Republic: March 17–19, 2014). Syktyvkar: IG KomiSC UB RAS, 2014. 334 pp.

The Proceesings include extended abstracts of all the 102 reports presented on the Syktyvkar-2014 meeting. Abstracts are divided on the 16 topics: general topics of the lithogenesis theory; geochemical diagnosis of provenance and climate; geochemical diagnosis of volcanic products; geochemistry of weathering; modern sediments and some topics of biogeochemistry; nano- and micro-particles in the ocean sedimentation; diagnosis of sedimentary facies; processes of diagenesis; geochemistry of step-by-step catagenesis; brine catagenesis; fluid lithogenesis; infiltration epigenesis; naftogenesis; ore genesis and technogenic processes; environmental geochemistry.

The Proceedings are edited by Dr. Ya. E. Yudovich, compiled extensive Editor's Preface.

ISBN 978-5-98491-052-1

© Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2014
© Я. Э. Юдович, предисловие редактора, 2014

Геохимия литогенеза: Сыктывкарский форум – 2014

Я. Э. Юдович
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
EYuYa@Yandex.ru

Всероссийское совещание с международным участием «Геохимия литогенеза» состоялось 17–19 марта 2014 г. в Сыктывкаре. На совещании было представлено более сотни докладов, охвативших практически все современные аспекты геохимии литогенеза.

Известно, что геохимические особенности осадочных пород всегда несут ту или иную информацию о происхождении этих пород – и не только о фациях седиментогенеза (как это мыслилось на заре исследований в 1960–70-е гг. [31]), но и в более общем смысле – *о процессах литогенеза в широком понимании*, т. е. включая в литогенез процессы выветривания, мобилизации, переноса, седиментации, диагенеза, катагенеза и, наконец, рециклизации.

В нашей стране базовые понятия геохимии литогенеза были выдвинуты А. Е. Ферсманом (введшим в геохимию представление о зоне гипергенеза); Л. В. Пустоваловым, разрабатывавшим учение о геохимических фациях седиментогенеза; Н. М. Страховым, заложившим фундамент геохимии диагенеза и внедрившим в отечественную литологию методы определения обстановок седиментации и диагенеза по формам железа и серы; А. Г. Коссовской, сделавшей важные открытия в геохимии катагенеза, А. Б. Роновым, создавшим основы литохимии.

В дальнейшем основополагающие концепции наших корифеев геохимии и литологии развивались десятками их прямых последователей, а также трудами многих других геологов и геохимиков, изучавших месторождения полезных ископаемых – железных и марганцевых руд, бокситов, фосфоритов, руд цветных, редких и радиоактивных металлов. Особое развитие геохимия литогенеза получила в результате широкого развертывания исследований осадков Мирового океана и внутренних морей: работы И. И. Волкова, Ю. И. Гурского, Г. Н. Батурина, фундаментальные разработки А. П. Лисицына и его учеников и соратников [3–7; 10–22; 24; 29; 41]. В последние годы благодаря трудам А. В. Маслова и его уральских, петербургских и сибирских коллег мощное развитие получила геохимия докембрийских осадочных пород и их аналогов – параметаморфитов. Наконец, исключительное развитие получила *изотопная геохимия* – в связи с разработкой массовых, экспрессных и недорогих методик изотопного анализа.

Итак, к настоящему времени накоплено колоссальное количество литолого-геохимической информации, касающейся всех стадий и процессов литогенеза. Хотя эта информация отчасти обобщена в серии монографий, в том числе в книге «*Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия)*»[34], информация такого рода продолжает лавинообразно нарастать. В частности, в литературе непрерывно появляется множество новых данных, полученных в «океанской», «нефтяной» и «рудной» геологии и геохимии.

Накопленные данные нуждаются в широком обсуждении, осмысливании и обобщении, что и предполагалось сделать на Сыктывкарском совещании-2014. Можно считать, что замысел этого научного форума полностью оправдался: в сообщениях были охвачены практически все аспекты геохимии литогенеза, но с особым упором на две темы: седиментологию океана и «модную» [1] тему флюидного литогенеза, представленные двумя дюжинами докладов, что вместе с родственными по тематике другими 10–12 сообщениями составило не менее 30 % от общего числа докладов.

Представленные доклады образуют следующие тематические группы.

1. Вопросы методики анализов и статистической обработки литолого-геохимической информации

Этот тематический блок представлен восемью докладами.

В области органической геохимии в сыктывкарском Ин-те геологии **Д. А. Бушневым** и его сотрудниками начаты исследования процессов катагенеза органического вещества горючих сланцев на атомном уровне – с помощью спектроскопии ядерно-магнитного резонанса, так называемого метода ^{1}H-^{13}C HETCOR, отражающего взаимодействие между протонами и атомами углерода. Сигнал взаимодействующих протонов ^{1}H и ^{13}C называется *кросс-пиком*. Выяснилось, что при лабораторном прогреве пород доманика до 325 °C произошли изменения на структурно-атомном уровне: часть алкил-замещенного углерода трансформировалась в углерод межциклический. Сравнение этих данных экспериментального прогрева с природными (т. е.

[1] В науке, как и во всем остальном, тоже существует своя мода. Например, в современной тектонике модной является тема движения литосферных плит и внутриплитных мантийных плюмов, а в минералогии – тема нано- и микроминералогии

с образцами доманика, находящимися на разных стадиях термального катагенеза органического вещества) позволяет сделать нетривиальные выводы. Впрочем, оценивать значимость этих результатов пока преждевременно, поскольку такие исследования находятся еще в самом начале.

Профессор **Ю. А. Ткачев** (в соавторстве с Т. И. Ивановой) вновь обратился к проблеме искажения природных распределений в замкнутой числовой системе процентных величин, которой он посвятил ранее несколько глубоких исследований [26], в том числе и важное обобщение [25]. На этот раз рабочим методом исследования стало компьютерное моделирование. С помощью особых процедур на компьютере были построены симметричные (гауссовские) распределения трех химических элементов – двух породообразующих (Fe, Ca) и одного малого (Ti). Затем эти компоненты были объединены в замкнутой системе процентных величин с заранее заданными математическими ожиданиями и дисперсиями. Оказалось, что при такой процедуре исходные («природные») распределения сильно изменились: при сохранении средних значений (оценок математических ожиданий) распределения породообразующих элементов стали левоасимметричными, а малого компонента титана – правоасимметричным, близким к логарифмически-нормальному, причем последнее усугубляется логнормальным распределением погрешности самого анализа (обычно – спектрального в разных модификациях). Оба этих результата являются математическим артефактом, и, следовательно, геохимик, установивший такие распределения при анализе своих образцов, ни в коем случае не имеет права трактовать их в содержательных терминах (т. е. как некие природные закономерности). Однако авторы (оставив геохимика у разбитого корыта), все же не лишают его надежды и заключают свой доклад на оптимистической ноте: *«С помощью компьютерного моделирования возможна элиминация право- или левоасимметричности распределения, вызванного процентным пересчетом, и оценка природного распределения компонентов»*.

В докладе профессора **Е. Н. Котельниковой** из Петербургского университета аннотируется разработанная ею и ее коллегами и подробно освещенная в публикациях комплексная методика диагностики природного органического вещества, включающая в себя использование методов рентгенографии, терморентгенографии и хроматографии. Эта методика позволяет определить: 1) механическую и/или изоморфную природу смеси, 2) фазовый состав и/или гомологический состав смеси, 3) полиморфную модификацию твердого раствора, 4) характер распределения гомологов по числу атомов углерода, 5) параметры и тип («обычная» и/или сверхпериодическая) элементарной ячейки твердого раствора, в том числе поликомпонентного, 6) характер термических деформаций и полиморфных превращений композиций разного состава и природы. В рамках этой методики разработана также специальная *безэталонная экспресс-методика идентификации гомологов и их твердых растворов*. Дело в том, что из-за больших значений параметра ***c*** дифракционные пики типа 00l, «ответственные» за длину молекулы, располагаются в области очень малых углов дифракции 2□. Отсюда большая ошибка в определении межплоскостного расстояния ***d*** и соответственно в определении величины параметра ***c***. Для устранения экспериментальных ошибок обычно используется внутренний эталон (германий, кремний и др.), однако к области очень малых углов 2□ подобрать эталон практически невозможно. Авторы предложили эмпирические формулы, описанные в публикациях петербургских кристаллографов и их отечественных и зарубежных коллег. Эта модификация методики иллюстрируется примерами диагностики гомологов разной четности и модификационной принадлежности у н-парафинов и одноосновных жирных кислот соответственно.

В одном из докладов **И. И. Никулина** предлагается методика так называемых *самоорганизующихся карт Кохонена* – для кластеризации больших массивов данных. В качестве примера приводится обработка более 1000 анализов кор выветривания железистых кварцитов. Чтобы убедить геохимика в целесообразности применения этой методики, следовало бы показать, почему нельзя произвести кластеризацию анализов, например, с помощью литохимических модульных диаграмм.

В докладе **А. А. Предовского** – одного из основоположников современной литохимии [37] – выдвигаются три методических условия исследования *«осадочной компоненты супракрустальных толщ (и в том числе их состава) от раннего архея до современности»*. **Первое условие** – *«сохранение или преемственность по отношению к методологическим принципам изучения геологических объектов и процессов в геологии, что выражалось в разработке и использовании логически простых и основанных на природных фактах классификаций»*. Никого прямо не называя, автор тем не менее достаточно ясно выражает свое недовольство современными классификациями, когда *«выводы по полученным исходным фактическим данным делаются на основании их сравнения с якобы авторитетными «распознавательными диаграммами», которые сами построены на основе умозрительных концепций и, следовательно, могут быть некорректными. В других случаях авторы обходятся вообще без базовых классификационных диаграмм и прямо обращаются к конкретным, хотя и надежным признакам обстановок литогенеза. Такой подход затрудняет эволюционную интерпретацию, которая более достоверна при сравнении равнозначных таксонов»*. **Второе условие** – обязательный учет данных по метаморфическим толщам докембрия,

составляющего 6/7 геологической истории. **Третье условие** – сохранение традиционного деления процессов на эндогенные и экзогенные (осадочные), а последних – разделения с учетом трех главных факторов по Н. М. Страхову – климатическому, геотектоническому и вулканическому.

В одном из докладов проф. **Ю. А. Ткачева** детально разбирается уже ставший весьма популярным метод косвенной оценки палеотемператур по палинологическим данным – так называемый информационно-логический метод Ю. Т. Пузаченко, использованный затем В. А. Климановым, назвавшим его *информационно-статистическим*. Проведя скрупулезный анализ, Ю. А. Ткачев доказал математическую некорректность метода Климанова (а тем самым и метода Пузаченко, получившего блестящие отзывы от специалистов по медицинской географии). Не довольствуясь этим, Ю. А. Ткачев предложил усовершенствованную статистическую методику (в основе которой лежит аппроксимация зависимости обилия пыльцы от температуры экспоненциальной кривой), которая позволила бы с достаточной точностью определять палеотемпературы – важнейшую характеристику климатического фактора литогенеза.

В другом докладе проф. **Ю. А. Ткачев** реферирует опубликованный в 2002 г. новый российский ГОСТ Р ИСО 5275, описывающий «Точность и правильность результатов измерений», впервые приведенный в соответствие с одноименным Международным стандартом. Это громоздкий документ в шести (!) частях, содержащий такие, совершенно непривычные для уха геолога термины, как *«условия сходимости», «прецизионность»* и некоторые другие. В частности, *«прецизионность»* включает в себя знакомую нам воспроизводимость – но лишь как некий частный случай. Неспециалисту-геологу разобраться в этом новом ГОСТе крайне трудно, поэтому подробные пояснения проф. Ткачева весьма полезны. Попутно Ю. А. Ткачев рассматривает простейший (и всем привычный) случай записи результатов анализа серии проб в форме $X_{ср} \pm s$ и утверждает, что эта традиционная форма записи несет недостаточную информацию о точности анализа. В заключение, пользуясь своим излюбленным методом компьютерного моделирования, проф. Ю. А. Ткачев показывает, как некое симметричное природное («истинное») распределение в результате анализа с логнормально распределенной ошибкой – становится правоасимметричным, а его среднее арифметическое неуклонно завышается по мере роста природной дисперсии.

2. Общие вопросы теории литогенеза

Эта тема затрагивается в двух основополагающих докладах известного украинского геолога **Александра Ефимовича Лукина.** На протяжении многих лет изучая керны глубоких скважин в рифтовой структуре Днепровско-Донецкой впадины, Лукин был одним из первых в СССР, кто обратил внимание на проявление явно аномального – глубинного флюидного литогенеза. В одном из докладов он реферирует свои публикации, в которых обосновано выделение нового класса флюидогенных образований, названных им в честь И. Р. Пригожина – основоположника нелинейной термодинамики – *пригожинитами*. К числу пригожинитов им отнесены: а) инъекции темноцветного пелитоморфного полиминерального вещества в трещинах естественного гидроразрыва и матриксе брекчий зон дробления; б) карельские и восточно-казахстанские шунги(ти)ты; в) кимберлиты и другие продукты трубок взрыва; г) черноморские «гераклиты» – шлакоподобные ноздревато-пористые образования, известные в обнажениях миоцена на Гераклейском п-ове Крыма – от мыса Фиолент до мыса Херсонес. Для пригожинитов характерно сочетание глобулярных, трубчатых, нитевидных и других микро- и наноструктур, свидетельствующих о ведущей роли газовой фазы в минерагенезе. Велика в них и роль разнообразных сферул – индикаторов специфического флюидного режима, образование которых помимо кавитации возможно связано с импульсным делением плазменных сфероидов. Кроме постоянно присутствующего в пригожинитах самородного Fe, здесь отмечены в самородном состоянии более 30 металлов, а также сплавов и интерметаллидов, карбиды и силициды, присутствие которых свидетельствует об изначально безводном флюиде. Важной особенностью самородных металлов в пригожинитах являются широкие вариации содержания в них примесей. При этом, как и в целом геохимические ассоциации различных пригожинитов, самородные металлы характеризуются сочетанием несовместимых элементов. В совокупности все признаки пригожинитов указывают, согласно А. Е. Лукину, на образование их не просто глубинными, а «суперглубинными» флюидами – прорывавшимися в осадочный чехол с границы ядра и мантии.

В другом докладе **А. Е. Лукина** дается крайне интересная трактовка флинтклеев – сухарных глин. Большинство геологов знало о флинтклеях лишь то, что эти образования суть просто разновидности угольных каолинитовых тонштейнов (более прочные, потому что в них, кроме каолинита, присутствуют и минералы свободного глинозема – диаспора и бёмита [36, с. 105]). Однако, используя разработки Г. А. Заварзина и свои наблюдения и обобщения, А. Е. Лукин рассматривает флинтклеи и вне пределов угленосных толщ (в позднедевонских–раннекарбоновых красноцветах) и *приходит к необыкновенно широкой трактовке флинтклеев в глобальном биосферном аспекте – как бактериально-актиномицетно-грибных палеопочв* – прекурсоров появ-

ления на суше высшей растительности. Доказав глобальное распространение флинтклеев на поверхности суши в раннем визе, А. Е. Лукин предлагает именовать эту эпоху *фунгием* – предшественником последующей каменноугольной эпохи – *плантия* Г. А. Заварзина.

В основополагающем обобщающем докладе **академика А. П. Лисицина** дается сжатый обзор роли взвесей (представленных частицами микро- и наноразмерности) в океанской седиментации. Этот обзор охватывает более чем полувековые исследования коллектива океанологов ИО РАН. Подчеркивается, что разработка методов количественного определения взвесей в речных и морских водах, в атмосфере и в местах разгрузки субмаринных гидротерм [11] ознаменовала *качественно новый этап развития знаний об осадочных процессах в морях и океанах.* После того как в серии приоритетных статей и монографий, отчасти переведенных на английский язык [10–22; 41], было доказано, что 9/10 осадочного вещества, выносимого в моря реками, сбрасывается *на первом уровне лавинной седиментации – в зоне маргинального фильтра,* внешняя граница которого ограничена прибрежными водами с соленостью не выше 15 ‰, и только 1/10 часть этого вещества проникает в пелагиаль [2; 12], стало ясно, что речной снос может обеспечить не больше чем 7–10 % массы пелагической седиментации. Между тем биогенная годовая первичная продукция деятельного слоя океанских вод (ОВ +$SiO_{2ам}$+ $CaCO_3$) достигает 150 млрд т. *Таким образом, главным поставщиком материала для пелагических осадков оказалась биогенная планктоногенная взвесь.* Между тем, *«тонкий осадочный материал не подчиняется закону Стокса, т. е. теоретически взвесь должна распространяться далеко и висеть в воде годами. Однако, перейдя в форму биогенных пеллетов, взвесь опускается с большой скоростью (до 0.5–1 км/сутки)».* Этот *глобальный микроконтейнерный механизм седиментации* (перевод биофильных и биогенных химических элементов, растворенных в морской воде, сначала во взвесь – фитопланктоном, а далее в пеллеты – зообентосом), ранее фатально недооцененный литологами, и есть главный механизм пелагической седиментации – «*биологический насос*». Среди прочего, он обеспечивает попадание некоторой части органического вещества (~0.01 от исходного его количества), защищенного от бактериального окисления оболочкой пеллет, на дно океана в пелагиаль. (Заметим, что без этого в диагенезе не смогли бы образоваться океанские ЖМК – крупнейший планетарный ресурс цветных металлов, марганца и железа).

Еще один важный результат, добытый океанологами школы акад. А. П. Лисицына, – *доказательство доминирования аэрозольного вещества в аридной зоне океана* – во взвеси и затем в осадках [10; 29; 41]. Совершенно новым и во многом удивительным оказалось *раскрытие механизма ледовой морской седиментации* – процесса, о котором ранее практически не было ничего известно [13, 14, 16].

За последний 1 млн лет Земля испытала несколько эпизодов оледенений, в течение которых уровень океана понижался на 100–120 м. Это приводило к периодическому сбросу осадков, накопленных в зоне маргинального фильтра, на континентальный склон и далее к его подножию. *Образование этого второго глобального уровня лавинной седиментации порождает осадочные толщи большой мощности, что создает предпосылку для генерации здесь нефти и газа* [24].

В другом обзорном докладе **академик А. П. Лисицын** дает периодизацию отечественных исследований океанской седиментации за 65 лет своей научной деятельности. Он выделяет 4 предметно-хронологических этапа таких исследований.

На этапе 1 (1949–1955 гг.) были проведены исследования донных осадков во всех морях и океанах и на всех глубинах вплоть до 11 км, впервые начатые в 1949 г. Институтом океанологии АН СССР в первом рейсе НИС «Витязь». В итоге была составлена уникальная серия литологических и геохимических карт, а также карт минерального состава осадков поверхностного слоя океанских осадков. Эти первые надежные материалы по всему Мировому океану, собранные и обработанные по единым методикам, были обобщены в серии Атласов и многотомных монографий (37 томов и десятки цветных карт). Главным теоретическим итогом первого этапа было выделение четырех типов зональности океанских осадков *(которые по справедливости называют «законами зональности Безрукова – Лисицына»)*: климатического, вертикального (батиметрического), циркумконтинентального и тектоно-магматического.

На этапе 2 (1955 г. – до настоящего времени) было развернуто *изучение рассеянного осадочного материала (взвеси и растворов)* в океане. Здесь пришлось преодолеть громадные методические трудности, так как содержание взвеси в водах пелагиали составляет всего 0.1–1.0 мг/л. Одновременно изучалась речная взвесь с концентрацией на 2–3 порядка большей. В настоящее время океанологи располагают по крайней мере пятью независимыми методами изучения рассеянного осадочного вещества в океане, в том числе со спутников. К числу важных методических достижений относится переход от «мозаичных» наблюдений на станциях в рейсах – к мониторингу, т. е. к непрерывным автоматизированным пространственно-временным исследованиям (4D) с охватом целых океанов с помощью автоматических седиментационных обсерваторий – станций круглогодичного изучения водной толщи на разных глубинах. Главным результатом второго этапа было доказательство решающего вклада биогенного материала в океанскую пелагическую седи-

ментацию. Этот вклад составляет 70–90 %, а не 6–9 %, как думали наши литологи раньше.

На этапе 3 (1968 г. – до настоящего времени) было развернуто *глубоководное бурение в океанах*, в первые годы проводившееся при активном участии советских геологов. Параллельно с глубоководным бурением развернулось *исследование глубин океана с помощью подводных аппаратов* Пайсис и Мир (в дальнейшем прекращенные в СССР и России в связи с обнищанием нашей науки в период так называемой перестройки). Главным итогом этого этапа стало превращение морской геологии из науки о современных осадках – в океанскую геологию, охватывающую всю осадочную толщу океанов вплоть до самых ее низов – верхнеюрских слоев возрастом 150–160 млн лет, а также подстилающие базальты и гипербазиты океанской земной коры. Как известно, это радикально изменило представления о геологии океана, высветив, среди прочего, огромный вклад субмаринного вулканизма в океанскую седиментацию и рудогенез.

Этап 4 (современный) академик А. П. Лисицын назвал заключительным. На фоне свертывания или полного прекращения в России финансирования былых научных программ научная мысль всё же не умерла; происходит осмысление всех ранее добытых знаний об океанском литогенезе в рамках новой геологической парадигмы – тектоники литосферных плит. «*Таким образом*, – заключает академик Лисицын, – *исследования по геохимии и седиментологии получили прочную тектоно-магматическую основу*». С сожалением им отмечается глубокая отсталость вузовской литологии (которую излагают в учебниках) от современного уровня литологической науки. Это положение следует признать нетерпимым.

3. Геохимическая диагностика петрофонда и климата

Этот тематический блок представлен шестью докладами.

Львовские геологи **В. П. Гнидец** и **К. Г. Григорчук** использовали некоторые геохимические показатели для реконструкции условий меловой седиментации в Причерноморско-Крымском палеобассейне. Для характеристики петрофонда обломочных пород использовалось суммарное содержание кластофильных элементов Cr, Ga, Zr, Ti, а также отношение Ti/Zr; для суждения о зрелости глинистого материала – показатель Al_2O_3/Na_2O (т. е. 1/НМ в терминах литохимии – [37]). Об удаленности источников сноса они пытаются судить по величине отношения Cr/Ni, о климатических условиях на континенте – по величине отношения Ca/Mg, а о глубине бассейна седиментации – по величине отношения Pb/Zr. Почти все эти показатели в настоящее время устарели, однако современная российская монографическая литература [33; 34; 36;] авторам незнакома.

По данным казанских геологов **М. И. Закирова** и **Р. Х. Сунгатуллина**, в стратотипическом разрезе карбона «Усолка», расположенном в Башкирии в осевой части Бельской впадины Предуральского прогиба, в верхах касимовского–низах гжельского яруса C_3, – отмечается негативная аномалия значений величины $\delta^{13}C_{карб}$, что связывают с гондванским оледенением. С этим же фактором пытаются связать и геохимические аномалии некоторых элементов-примесей. Заметим, что авторы оставляют без внимания приведенные ими в табл. 1 высокие средние (!) содержания Sn (589, 357, 389, 255 г/т – соответственно в известняках, доломитах, мергелях и аргиллитах), а также сильные аномалии Sb (соответственно – 103, 45, 36, 28 г/т), что, к сожалению, подрывает доверие и к другим их интерпретациям геохимических данных.

По данным **А. И. Малиновского**, использовавшего диагностические литологические диаграммы и методику литохимии [37], меловые граувакки Западно-Сахалинского прогиба по своему минеральному и химическому составу ближе всего к псаммитам из бассейнов, связанных как с окраинно-континентальными дугами, так и со сдвиговыми дислокациями по трансформным разломам (типа бассейна Калифорнийского залива). Интерпретация химического состава глинисто-алевритовых пород в общем согласуется с геодинамической трактовкой песчаников. Наблюдаемую иногда специфику состава пород (отклонения от стандартных полей на диаграммах) объясняют региональной спецификой петрофонда, предполагая, что основным источником питания Западно-Сахалинского прогиба была древняя энсиалическая островная дуга, аккретированная к моменту его заложения к краю Евразиатского континента

В докладе московских геологов и палеонтологов **В. М. Новикова**, **Н. С. Бортникова**, **Н. М. Боевой** и **Е. А. Жегалло,** изучавших коры выветривания на расслоенных базальтах Сирии с использованием K-Ar-датировок базальтов и данных по выносу кремнезема дренирующими их водами, удалось охарактеризовать изменения климата на протяжении миоцена. Было установлено, что в интервале от ~21 до ~9 млн лет назад на рассматриваемой территории на базальтах формировались кора выветривания (КВ) монтмориллонитового типа, а по крайней мере с ~5.5 до ~4.5 млн лет назад – гиббсит-галлуазит-гётитового типа. Образование КВ прекратилось на рубеже плиоцена и квартера. Эти данные *«свидетельствует о существенных изменениях интегральных характеристик климатических условий в регионе соответственно от семиаридных (ранний–средний–поздний миоцен) к влажным субтропическим (ранний плиоцен) и далее к сухому аридному климату в четвертичное время»*.

В докладе татарских геологов **Р. Р. Хасанова** и **Р. И. Хамадиева** приведены определения изотопного состава карбонатного и органического углерода минерализованных древесин из пермских аридных толщ Татарстана и Туркменистана. Обращает на себя внимание поразительно высокое значение величины $\delta^{13}C_{орг}$, равное –6.8 ‰, найденное в образце туркменской окремнелой древесины. Следуя известной книге Г. Фора (1989) [27], авторы объясняют этот геохимический феномен условиями произрастания растений в пустынной и солончаковой обстановке.

Изучая пограничный интервал кампан/маастрихт в одном из обнажений на юге Саратовской области (гора Сырт), **В. А. Цельмович** и **А. Ю. Куражковский** обнаружили в них присутствие разнообразных космогенных частиц, причем в песчаных слоях на самой границе их оказалось значительно больше, чем в алевритовых слоях ниже и выше границы. Одно из объяснений этого дается в терминах топо- и динамофаций [34, 36] – отмывка легких частиц из мелководных прибрежных песков по сравнению с более глубоководными (тиховодными) алевритами – т. е. природное шлихование осадка, с накоплением в нем тяжелых частиц самородного железа, тэнита, камасита, магнетита и других космогенных минералов.

4. Геохимическая диагностика вулканогенных продуктов

Эта тема освещалась в шести докладах.

Московские геохимики **Г. Н. Батурин, В. Т. Дубинчук, Л. В. Зайцева** изучили под микрозондом пеплы камчатских вулканов Карымский, Корякский, Ксудач и Толбачик, а также пепел недавнего извержения исландского вулкана Эйяфьяллайокудль и обнаружили в них множество включений редких минералов наноразмерности, включая золото, платиноиды, алмаз, графит, самородные металлы и сплавы, сульфиды и целый ряд других, в том числе слабо окристаллизованный апатит с высоким содержанием редкоземельных элементов. Подчеркивается ассоциация как бы несовместимых фаз (резко восстановленных и окисленных), слабо- и хорошо окристаллизованных. Предполагают, что *«это обусловлено широким диапазоном изменчивости вулканического процесса, в ходе которого могут иметь место резкие перепады температуры, давления, состава вовлекаемого в процесс эндогенного и экзогенного материала в твердой, жидкой и газообразной форме»*.

По данным геологов Львовского университета **П. М. Билонижки** и **А. В. Шваевского,** изучавших вернемеловые и палеогеновые отложения в хорошо изученном районе геологической крымской практики российских и украинских университетов, в карбонатных породах присутствуют монтмориллонит, цеолиты, фосфориты и глауконит, а, кроме того – прослои бентонитов, что по указывает на процессы перерождения пирокластики, т. е. на проявления вулканизма, синхронного с седиментацией. Но авторы идут в своих интерпретациях гораздо дальше и уверенно связывают с «гидротермальными растворами» и образование глауконита и фосфоритов. Думается все же, что такие заключения требуют более серьезного обоснования: процессы холодного гальмиролиза пирокластики (не вызывающие особого сомнения) и разгрузка на дно гидротермальных растворов – процессы совсем разные.

В одном из докладов **Н. Н. Зинчука** на основе ранее опубликованных исследований вновь перечисляются некоторые диагностические признаки смектитов вулканогенной (т. е. пирокластической и вулканокластической) природы. В числе этих признаков: сохранение триоктаэдрических смектитов морских осадков даже на стадиях позднего катагенеза; относительно замедленная фиксация калия в межслоевых промежутках монтмориллонита в катагенезе (т. е. замедленная гидрослюдизация); преобразование монтмориллонита даже на стадии метагенеза только до слюды полиморфной модификации 1Md, наконец, аномально низкое содержание лабильных слоев в К-бентонитах.

В докладе камчатских вулканологов **Г. А. Карпова** и **О. Ф. Кардановой** приведены данные о мощных процессах кислотного выщелачивания базальтов в окрестностях Кихпинычского долгоживущего вулканического центра в Восточном вулканическом поясе Камчатки. Кислые поствулканические воды, изливающиеся в форме десятков источников на современных термальных полях, производят аргиллизацию базальтов – превращение их в глинистые породы, сложенные в основном каолинитом и галлуазитом с примесями алунита, аморфного кремнезема и гидроксидов железа. Гидротермальный профиль изменения базальтов весьма своеобразен (сверху вниз): опалиты – каолиниты – смешаннослойные глинистые минералы – монтмориллониты. В зависимости от кислотности-щелочности среды, соотношения Ca/Mg в смешиваемых растворах, температуры и других физико-химических факторов формируются различные ассоциации глинистых минералов. При этом большинство каолинитов в аргиллизитах имеет несовершенную структуру с большим количеством политипов. Широко распространены такие смешанно-слоистые структуры как каолинит-метагаллуазитовые и каолинит-монтмориллонитовые. И лишь сугубо локально, при подщелачивании кислых гидротерм поверхностными водами, могут формироваться хемогенные глиноземистые (бокситоподобные) осадки.

Приведенные в докладе **А. Б. Макеева** (ИГЕМ РАН) новые данные бурения на считавшемся осадочным (среднедевонским) титаноносном поле Пижемской депрессии на Среднем Тимане выявили

неожиданную и очень сложную структуру. Она оказалась ячеистой, состоящей из множества воронковидных образований с вертикальными перепадами кровли рифейского фундамента до 200 м. Эти воронки заполнены рыхлым или плотным обломочным кварцевым материалом, сцементированным сидеритом, гематитом и глинистым материалом. При этом в разрезах титаноносной толщи наблюдается незакономерная смена тел линзовидной формы, сложенных разнозернистыми песчаниками с сильно изменчивым составом по модулю ГМ [37]. По мнению А. Б. Макеева, такая картина (при отсутствии корреляции слоев) не может трактоваться как фациальная изменчивость осадочной толщи. Проведя геохимическое изучение средней титаноносной малоручейской толщи (mr_2) по 137 пробам, А. Б. Макеев проинтерпретировал ее как вулканогенно-осадочную – продукт флюидного преобразования первичного субстрата, предположительно лампрофирового типа: *«Полученные результаты позволяют трактовать генезис Пижемского титанового месторождения как вулканогенный (фреато-магматический) с последующим длительным (многие сотни млн лет) метаморфическим преобразованием рудных толщ»*. Предполагается, что флюидная трансформация первичного ильменита лампрофиров (похожих на Четласские?) при температурах 530±30 °С в итоге породила наблюдаемый минеральный парагенезис: лейкоксен + гематит + марганцовистый сидерит + новообразованный игольчатый рутил.

В докладе киевлянки **Т. М. Сокур** на основании 222 силикатных анализов, обработанных с применением методики литохимии [37], делается заключение о присутствии в верхневендских аргиллитах Днестровского перикратона (юго-западная окраина Восточно-Европейской платформы) «камуфлированной пирокластики». Для суждения о степени зрелости глинистого вещества используется множество рекомендованных в литературе показателей, однако оценки относительной валидности этих показателей не дается.

5. Геохимия процессов выветривания

Данный тематический блок представлен восемью докладами, семь из которых посвящены субаэральному и один – подводному выветриванию (гальмиролизу).

Как показал в многочисленных публикациях **Н. Н. Зинчук,** минеральный состав профилей выветривания горных пород, изучавшихся им в Якутии, в сильнейшей степени зависит от состава субстрата. По этому признаку он разделяет все породы субстрата на две большие группы – бесслюдистые или почти бесслюдистые (изверженные, кислые и основные) и породы, содержащие слюды, – три- и диоктаэдрические (осадочные терригенно-карбонатные, метаморфические флогопит-содержащие и кимберлиты). *В бесслюдистых породах* средняя зона профиля выветривания характеризуется в основном развитием монтмориллонита в виде промежуточной фазы, а верхняя – весьма устойчивого в зоне гипергенеза каолинита. Благодаря присутствию в кислых породах альбита образуется также галлуазит. *В слюдистых породах* состав продуктов выветривания оказывается гораздо более сложным, и хотя в верхних зонах профилей также образуется каолинит, важной чертой процесса является появление в профиле выветривания смешанослойных фаз с высоким содержанием разбухающих пакетов, а также длительное сохранение первичных слюд политипной модификации $2M_1$ на фоне деградации и исчезновения неустойчивой модификации 1M. В обоих главных типах кор выветривания нижние зоны формировались в восстановительной обстановке (поэтому за счет флогопита или биотита мог формироваться гипергенный хлорит), а верхние зоны – в окислительной. Последнее приводило к общему для всех профилей процессу – нарастающей «диоктаэдризации» монтмориллонитов (смена Mg-Fe^{2+} разновидности – на Mg-Fe^{3+}) и смешанослойных (смектит-гидрослюдистых, вермикулит-смектитовых и др.) образований.

В другом докладе Н. Н. Зинчука было показано, что коры выветривания кимберлитов Якутии (Сибирская платформа), севера Европейской России (Архангельская алмазоносная провинция) и Гвинеи (Гвинейско-Либерийский щит) обладают многими общими чертами, к числу которых можно отнести повсеместное присутствие наряду с поликатионным монтмориллонитом значительного количества триоктаэдрического хлорита (пакеты д и д'), серпентина (структурные типы А и В) и в различной степени измененного флогопита, в том числе и связанной с ними гидрослюды 1M.

Однако КВ разных провинций несут и следы индивидуальности, связанные как с различиями самого первичного субстрата и вмещающих пород, так и с разными климатическими обстановками выветривания. Например, пиропы с келифитовыми каймами, столь характерные для якутских кимберлитов, совсем не характерны для архангельских. Иным был и характер постмагматических изменений кимберлитов: для архангельских трубок, а также для небольших дайкоподобных тел сибирских кимберлитов характерна сильная карбонатизация, тогда как в гвинейских диатремах она проявлена гораздо слабее. В якутских диатремах ксенолиты вмещающих пород часто представлены карбонатами, тогда как в архангельских – только терригенными породами. Поэтому, в частности, здесь в КВ появляется такой характерный минерал, как сапонит. А выветривание ксенолитов гранитоидов и гнейсов в гвинейских кимберлитах привело к образованию в КВ кристобалита и каолинита, совершенно не характерных для

КВ на сибирских кимберлитах. Существенные отличия выявлены в минералогии глинистых продуктов выветривания. Так, для КВ на якутских кимберлитах наиболее характерен Ca-, реже Mg-Fe^{3+}- монтмориллонит, ассоциирующий с неупорядоченной монтмориллонит-гидрослюдистой смешанослойной фазой, а в КВ на гвинейских диатремах много вермикулита – причем не только в цементе (как в Якутии), но и в измененных вкрапленниках.

В западной литературе широко используют показатель интенсивности химического выветривания Несбитта–Янга CIA [42]: CIA = 100 x Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO* + Na_2O + K_2O), где CaO* – некарбонатный CaO. По данным, приведенным в докладе **А. В. Маслова,** в ряду верхнерифейских–вендских свит Южного Урала – инзерской → миньярской → нижнеукской подсвиты → бакеевской → басинской средние величины CIA глинистых пород изменяются следующим образом (в скобках число анализов): 85±2 (18) → 87±1 (2) → 61±5 (5) → 72±1 (6) → 73±3 (30) → 68±4 (17). Автор заключает, что формирование глинистых отложений инзерско-миньярского интервала разреза происходило *«за счет весьма преобразованной выветриванием тонкой алюмосиликокластики»*, тогда как низкое значение CIA в нижнеукской подсвите можно связать с глобальным позднерифейским Стертским оледенением. Однако два других субглобальных эпизода оледенений (Марино в позднем рифее и Гаскье в венде – в среднем эдиакарии по современной Международной шкале) никак не отразились в средних значениях величины CIA. Мы полагаем, что причину этого надо искать в низкой чувствительности показателя CIA, значительно уступающего (как индекс химического выветривания) гидролизатному модулю ГМ [37].

В. Н. Подковыров и **А. В. Маслов** сравнили кривую изменений средних значений индекса CIA для глинистых пород гипостратотипа рифея в Учуро-Майском районе (УМР) Якутии с недавно построенной (без учета российских материалов) «мировой» кривой изменения индекса CIA в рифее и выявили значительные различия. Например, в среднем рифее, где на «мировой» кривой индекс давал сильные экскурсы в бо́льшую (усиление выветривания) или меньшую (ослабление выветривания) стороны, на региональной кривой для УМР существенных колебаний нет. И хотя кривая CIA для стратотипа Башкирского антиклинория лучше согласуется с «мировой» кривой, авторы приходят к неутешительному выводу о малой валидности «мировой» кривой, при построении которой не были учтены многие важные факторы (и в первую очередь, конечно, литологический состав пород). Этот пример показывает, что «низкопоклонство перед Западом», т. е. некритическое цитирование западной литературы может быть чревато опасностью неверных выводов.

Воронежские литологи – профессор **А. Д. Савко** и его коллеги **И. И. Никулин** и **М. Ю. Меркушова** – впервые провели исследование богатых железных руд Большетроицкого месторождения КМА, на котором проводятся экспериментальные работы по новой технологии добычи – СГД (скважинной гидродобыче). Для этого необходимо точно знать технологические параметры руд (способность к разрыхлению и др.), которые можно определить только путем тщательного минералогического исследования. Поэтому работы воронежских литологов имеют очевидное практическое значение. Богатые железные руды сложены комплексом различных по генезису и возрасту минералов, среди которых преобладают новообразованные оксиды железа. Анализ состава и взаимоотношений минералов позволяет устанавливать этапность их формирования, а также прогнозировать качество и технологические свойства руд. В итоге было показано, что линейно-площадная кора выветривания на джеспилитах Большетроицкого месторождения сложена четырьмя основными типами богатых руд с разными прочностными свойствами: 1 – преимущественно гётит-гематитовыми, 2 – алюмосиликатно-железными, 3 – железисто-алюмосиликатными, 4 – карбонатсодержащими. Типы руд определяются четырьмя главными факторами: а) составом исходных пород, б) степенью их выветрелости, т. е. положением в профиле коры выветривания, в) размывом и переотложением элювия, порождающими осадочные разновидности руд, и г) эпигенетической цементацией (сильно ухудшающей технологические свойства руды для СГД), в которой ведущими являются карбонатизация и бертьеринизация. Но содержание этого доклада отнюдь не ограничено Большетроицким месторождением и СГД – *в нем мы находим превосходный обзор всей проблемы формирования предвизейской коры выветривания по субстрату железистых кварцитов карельского возраста в крупнейшем в мире по запасам регионе КМА*, где выявлено более 100 месторождений железной руды, залегающих на разных глубинах; при этом неглубоко залегающие богатые руды добываются открытым способом в грандиозных карьерах (Яковлевское месторождение), а железистые кварциты на значительной глубине (300–400 м) – шахтным. При этом все богатые железные руды можно рассматривать как комплексные, поскольку в них имеются залежи бокситов и алюминиево-железных руд. Бокситы образуются за счет выветривания межрудных сланцев.

Как показал **профессор А. Д. Савко,** в молодых кремнистых корах выветривания меловых мергелей обнаружены цеолиты – и притом в особо высоких концентрациях. В отличие от формирования цеолитов в диагенезе морских осадков, протекавшего в условиях ограниченного количества строительного материала для цеолитов в поровых водах, здесь про-

цесс цеолитообразования протекал в открытой промывной системе, что и привело к формированию значительного количества цеолитов, имеющих уже промышленное значение (месторождения Хотынецкое в Орловской области, Поддубенское в Белгородской и Михайловское – в Липецкой). Важным является методическое указание проф. А. Д. Савко о том, что рентгеновские рефлексы клиноптилолита в глинистых фракциях кор выветривания могли ранее ошибочно приниматься за рефлексы франколита.

В докладе **В. В. Круглякова** («Южморгеология» Минприроды РФ, г. Геленджик) описан полный профиль подводного выветривания – ***гальмиролиза***, наблюдавшийся им в океанических котловинах (в особенности в лучше изученной рудной провинции Кларион-Клиппертон в Северо-Восточной котловине Тихого океана). Здесь субстратом для гальмиролиза являются не базальты (что предполагалось некоторыми исследователями для истолкования генезиса красных глубоководных глин), а писчий мел и мергели олигоцен-раннеолигоценового возраста. В среднем миоцене котловины углубились и осадки вошли в зону карбонатной компенсации. Поэтому карбонатное осадконакопление прекратилось, и сформировалась эрозионная карстовая поверхность, выше которой с четким угловым и стратиграфическим несогласием залегают позднемиоценовые (?) глины. Эти глины и являются основанием гальмиролитической колонки, а которой выделяется пять слоев (пачек): 1) мергелистый субстрат, 2) базальные глины – нерастворимый остаток мергелей, 3) красные глины с филлипситом, 4) глины почти без цеолитов, с повышенной влажностью, 5) активный геохимический слой, еще более влажный и рыхлый, с содержащимися в нем и на его поверхности ЖМК и ЖМ-корками (панцырями или их обломками). По мнению В. В. Круглякова, описанный профиль имеет большое сходство с профилями гумидных кор выветривания на континенте, а ЖМК и ЖМ-корки *«можно рассматривать как прямой аналог зоны охр или железистого панциря субаэрального выветривания»*.

6а. Молодые осадки. Моря и океаны

В докладе **В. Н. Лукашина** (ИО РАН) излагаются первые результаты прямых определений потоков осадочного вещества в Каспийском море, полученные за период пятилетних наблюдении на 18 глубоководных станциях-обсерваториях, установленных на субмеридиональном профиле, проходящем по центру моря. Эти станции были оборудованы одностаканными (МСЛ – малая седиментационная ловушка) и 12-стаканными седиментационными ловушками – измерителями течений и температуры. В одностаканных ловушках собирается весь материал за год, а в 12-стаканных – раздельно по месяцам года. Выяснилось, что потоки осадочного материала в Каспии подчиняются циркумконтинентальному закону, сильно осложненному на северном континентальном склоне и склонах Апшеронского порога, где было обнаружено контурное течение, которое размывает осадки и частично переводит их во взвесь с образованием придонного нефелоидного слоя. По мере увеличения глубины моря в составе осадков нарастает доля терригенного глинистого и сильно убывает доля биогенного кремнистого (диатомового) вещества.

В докладе океанологов **А. Н. Новигатского, В. П. Шевченко, А. А. Клювиткина, М. Д. Кравчишиной, А. С. Филиппова, Н. В. Политовой,** с участием и под руководством **академика А. П. Лисицына** приведены результаты измерений, добытые в рамках проекта «Система Белого моря» за 15 лет. Эти результаты получены путем обработки данных 17 седиментационных обсерваторий разной комплектации с седиментационными ловушками разных систем и измерителями течений. Выяснилось, что в Белом море существует два структурных фронта (Северный – Бассейн/Горло и Южный – Онежский залив/Бассейн), на которых средняя скорость седиментации по данным трех обсерваторий на порядок выше, чем в среднем по всему морю: 2758 г/м^2/год против 234 г/м^2/ год. Кроме того, доказано существование устойчивых придонных течений, направление которых может в течение года изменяться на противоположное. Скорость таких течений может достигать 100 см/сек, но в среднем по морю составляет 1.5 см/сек. Быстрые течения оказывают заметное влияние на седиментацию, смывая осадок и создавая нефелоидные придонные слои мутной воды.

В. В. Гордеев и **А. Ю. Леин** (ИО РАН) изучали стадию литогенеза, непосредственно предшествующую диагенезу, – путем анализа состава так называемого *наилка* – тонкого, легко взмучиваемого поверхностного слоя водонасыщенного осадка. Исследование проводили на Енисейском профиле Карского моря, проложенного по 9 станциям четырех фациальных зон: русло – эстуарий – внутренний шельф – внешний шельф. Состав наилка сравнивали с составом придонной взвеси, очень богатой микроорганизмами, и с составом нижележащего уплотненного осадка. Выяснилось, что наилок на поверхности донных осадков Карского моря в русле реки и эстуария Енисея обогащен Fe, Mn и Cu. На внутреннем шельфе наилок относительно обогащен Cr, а на внешнем – Mn и Cr. Относительное накопление металлов в наилке, по мнению исследователей, скорее всего, объясняется максимально высоким содержанием биомассы микроорганизмов. Здесь общая численность микроорганизмов в 17–32 раза выше, чем в придонных водах, что сказывается на изотопном составе $C_{орг}$ – величина $\delta^{13}C_{орг}$ на 2–4 ‰ выше, чем в $C_{орг}$ взвеси. Это новообразованное ОВ связывается с металлами придонной взвеси, форми-

руя металлоорганические соединения в виде хлопьев, флоккул и других агрегированных частиц, входящих в состав наилка.

В докладе **М. Д. Кравчишиной** и **А. П. Лисицына** реферируются опубликованные ими и коллегами за период 2000–2013 гг. данные о морских и океанских взвесях (около 8000 проб) – прекурсорах пелагических осадков океана. Взвеси представляют собой частицы микронной и субмикронной размерности и в основном содержат две фракции: пелитовую (0.4–10 мкм) и мелко- и крупноалевритовую (> 10 мкм). Выяснено, что продуктивные районы открытой части Атлантического океана, как правило, отличаются повышенным содержанием во взвеси мелкоалевритовой, а олиготрофные районы – пелитовой фракции. Средняя концентрация взвеси в океане составляет около 0.5 мг/л, а в некоторых шельфовых морях может превышать 1 мг/л. По происхождению взвеси могут быть терригенными, биогенными (преобладают в пелагиали), хемогенными, вулканогенными и космогенными. Изучают взвеси не только традиционными методами анализа, но также геофизическими, поскольку взвешенные частицы имеют свойство рассеивать акустические волны и оптическое излучение. Эти их свойства используют для получения пространственно-временных характеристик распределения взвеси на морской акватории с детализацией картины, недостижимой при использовании традиционных методов измерения взвеси. Авторы подсчитали, что количество взвеси во всем объеме вод Мирового океана ($1.3324 \cdot 10^9$ км^3) составляет примерно 670 млрд т. Наиболее насыщены взвесями и обитающими на них микроорганизмами два слоя водной толщи: верхний деятельный слой и придонный, на границе вода/осадок. Поскольку взвесь имеет огромную удельную поверхность (до 18 тыс. см^2/мл), она образует крупнейший на планете сорбент, поглощающий из воды элементы-примеси. Распределение химических элементов во взвеси (равно как и в донных осадках) контролируется «правилом фракций». В частности, содержание $C_{орг}$ и большой группы микроэлементов (Al, Fe, As, Co и др.) возрастает по мере увеличения содержания пелитовой фракции во взвеси. Однако формирование химического состава взвеси в сильнейшей степени зависит не столько от химических, сколько от биологических процессов, прежде всего фильтрации зообентосом и бактериального метаболизма. В частности, элементы, поглощенные биомассой бактериальных клеток, составляют немаловажную статью прихода в валовом химическом составе оседающей на дно взвеси.

В одном из докладов **В. П. Шевченко** дается широкий обзор многолетних исследований Ин-та океанологии РАН под руководством академика А. П. Лисицына, направленных на определение вклада микро- и наночастиц в океанскую седиментацию *Арктического региона*. По этой теме написаны сотни статей, из которых необходимо назвать приоритетную публикацию (1955) А. П. Лисицына, посвященную атмосферной и водной взвеси как исходному материалу морских осадков [10], его основополагающую монографию (1994) по ледовой седиментации в Мировом океане [13, 14], а также целый ряд монографий его учеников, например по аэрозольному влиянию на морскую седиментацию в Арктике [29], по природному и техногенному загрязнению океана нефтяными углеводородами [24]. В этих исследованиях были обнаружены многие явления, ранее совершенно неизвестные литологам. В частности, неожиданным оказалось, что главная поставка эолового материала в Арктику происходит не летом, а зимой, когда поверхность ближних питающих провинций скрыта слоем снега и скована льдом. *Поэтому главное значение зимой приобретают аэрозоли и загрязнения дальнего и сверхдальнего происхождения* – об этом свидетельствуют многочисленные маркеры (минералы, отношения химических элементов и загрязнений, биомаркеры). Одним из важнейших (и тоже неожиданных) результатов оказался удивительно высокий вклад аэрозолей в формирование осадочного материала а Арктике: он сопоставим с вкладом речного вещества (в пелагиали, за пределами маргинального фильтра рек); более того, для многих элементов (таких как Pb, Sb, Se, V) аэрозольный источник оказался главным! При этом осаждение аэрозолей в Арктике чаще идет не на водную поверхность, как в других зонах, а на поверхность покрытых снегом льдов. В зоне паковых льдов круглогодичная аккумуляция эолового материала на льдах продолжается 3–15 лет. Разгрузка накопленных аэрозолей происходит в местах таяния этих льдов – в северной части Гренландского моря – именно здесь выявляется наибольшее их поступление в донные осадки (криодепоцентры).

В отличие от обычного осадка толща морского льда имеет «обратную стратиграфию» – самый молодой слой намерзает снизу, а самый старый находится наверху. Выяснилось, что именно верхний слой льда аккумулирует основное количество осадочного вещества, причем часть этого вещества содержится в снеге на поверхности льдин; при таянии снега этот материал сначала накапливается на дне озер-снежниц, смешиваясь с криогенной взвесью, вытопленной из льда, и лишь впоследствии эта смесь опускается на морское дно. Столь знакомое геологу терригенное осадочное вещество также в значительной (ранее совершенно неизвестной) степени поступает в Ледовитый океан из материковых снегов, а не из горных пород. В заключение своего обзора В. П. Шевченко отмечает: *«Весь осадочный материал, включая загрязняющие вещества, в конечном счете, фиксируется в толще донных осадков – уникальном природном самописце. Это не только подчеркива-*

ет необходимость одновременного изучения нановещества атмосферы, криосферы, литосферы и седиментосферы, но и дает замечательную возможность изучения вещества в этих геосферах во времени, т.е. открывает век четырехмерных (4-D) исследований природной среды и климата»

В докладе **Л. Л. Деминой** излагаются опубликованные ею результаты количественного изучения роли живого вещества в геохимии океана. Базовой концепцией такого изучения является *концентрационная функция В. И. Вернадского* – способность живого вещества извлекать из окружающей среды химические элементы и многократно концентрировать их в своих тканях. В качестве количественной меры роли концентрационной функции в океанской седиментации Л. Л. Демина использует «*биоаккумуляционный потенциал*» – общую массу данного элемента, заключенную в живом веществе данного биотопа. Сравниваются биоаккумуляционные потенциалы четырех биотопов: 1) маргинального фильтра (т. е. зоны на границе река/море) как суммы масс планктона, мидий и водорослей-макрофитов (с убыванием их биомасс в порядке перечисления); 2) эуфотической зоны океана (планктон); 3) глубоководной котловины Атлантики (бентос, минимальная биомасса) – глубоководной гидротермали Срединно-Атлантического хребта (сообщество глубоководной, отчасти хемотрофной донной фауны). Биоаккумуляционный потенциал этих биотопов для разных элементов различается на порядки. Например, величины (мг/м^2) для слабобиофильного марганца составляют соответственно 470 – 6.3 – 0.092 – 894, а по сильнобиофильному цинку живое вещество гидротермального биотопа еще богаче: 656 – 24.7 – 0.128 – 17.100. Установлена также корреляция между временем пребывания данного элемента в морской воде (t – «residence time») и продолжительностью «биологического цикла» фитопланктона T, т. е. временем между поглощением и выходом элемента из биомассы фитопланктона: чем короче биологический цикл данного элемента, тем меньше и его величина t. Например, T для Fe и Mn длится меньше 1 года, и величина t у них не превышает 10 лет; а Cd удерживается планктоном гораздо дольше, соответственно, величина t для него на 4 порядка выше. Это значит, что величина глобальной геохимической константы t в значительной мере контролируется живым веществом.

Химические элементы, поглощенные живым веществом, а после его отмирания – мертвым органическим веществом (ОВ), определяют геохимическую специфику водно-осадочных углеродистых пород – *черных сланцев* [32; 35; 38; 39; 40]. Используя современные методы анализа, **Г. Н. Батурин** (ИО АН) определил содержание породообразующих и 36 элементов-примесей (включая редкие и очень редкие, такие как Re и Tl) в современных углеродистых осадках (терригенных, карбонатных и кремнистых) морей Черного и Балтийского, а также апвеллинговых зон на шельфах Намибии и Перу. Затем он сопоставил полученные данные с известными из литературы [38; 40] оценками кларков трех соответствующих литотипов черных сланцев. Такое сопоставление позволило оценить роль начальной стадии литогенеза (седиментации и раннего диагенеза) в геохимии черных сланцев. Выявилось три группы элементов, концентрирующихся в углеродистых осадках современных бассейнов: а) активно (Ag, Bi, Cd, Mo, U), б) умеренно (As, Se) и в) спорадически (Cu, Ni, V, Zn).

В докладе **И. А. Немировской** (ИО РАН) описывается весьма сложная, многофакторная картина потоков, разнообразных трансформаций и, наконец, захоронения в морских осадках углеводородов (УВ). Углеводороды могут быть аэрозольными и терригенными, в том числе антропогенными, планктоногенными (в составе липидов), и, кроме того, УВ могут иметь нефтяную природу – как природную (УВ-сипы в осадках, поступающие снизу – из нефтеносных толщ), так и антропогенную – от судоходства. На геохимических барьерах, существующих на границах раздела вода/атмосфера, атмосфера/криосфера, вода/взвесь, река/море, вода/донные осадки происходит концентрирование УВ, и здесь же они наиболее активно трансформируются, так что в осадке захороняются уже УВ, сильно отличающиеся от исходных потоков, поступающих в морскую воду. Поэтому реконструкция первичного состава УВ в осадках и взвесях является весьма трудной задачей вследствие смешения генотипов УВ и наложения различных процессов их трансформации. Тем не менее, несмотря на ряд осложнений, проступает общая тенденция трансформации УВ (главным образом бактериальной): в первую очередь исчезают алканы, а среди них – лабильные низкомолекулярные фракции. Поэтому в составе УВ возрастает доля высокомолекулярных алканов, а также нафтено-ароматических соединений. Показано, что загрязнение морских осадков антропогенными нефтяными УВ, поступающими с континента (особенно из портовых акваторий), локализовано в зоне мелководных осадков и далеко в пелагиаль не проникает.

6б. Молодые осадки. Озера и болота

Кольские и карельские геологи-четвертичники **О. П. Корсакова** и ее коллеги провели геохимическое изучение колонки осадков послеледникового пресноводного озера на Карельском берегу Кандалакшского залива Белого моря в окрестностях Чупы. По литологическим признакам в колонке отчетливо выделяются две толщи: нижняя терригенная (глинисто-алеврито-песчаная) и верхняя – биогенная, сложенная гиттией и сапропелем с разной

долей добавок биогенного (диатомового) кремнезема. Характерно, что по геохимическим данным внутри биогенной толщи отбивается четкая граница (литологически слабо выраженная), отражающая эпизод регрессии моря: смену обстановки прибрежного (солоноватого?) озера с осадками в форме гиттии на континентальную пресноводную, с осадками в форме сапропеля.

По данным новосибирских геохимиков – **Г. А. Леоновой, В. А. Боброва** и их коллег-биологов, в пресноводном оз. Очки, расположенном в южном Забайкалье на правобережье р. Выдриной, в голоцене сформировалась толща низкокальциевого и низкожелезистого сапропеля мощностью 3.2 м, в котором по глубине колонки установлены значительные колебания основных компонентов – зольности и составляющих органического вещества – остатков фито- и зоопланктона (преобладают), зеленых и сфагновых мхов, хлопьев гумуса. В пробах сапропеля количественно определены золообразующие компоненты и большой комплекс элементов-примесей. Сопоставление этих данных с составом зоо- и фитопланктона, а также с составом придонного неконсолидированного осадка и с кларковыми значениями для мирового «сланца» позволяет интерпретировать генетическую природу компонентов в самом сапропеле (впрочем, в тексте доклада такая интерпретация отсутствует; ее можно найти в монографии Г. А. Леоновой и В. А. Боброва [8; 9]).

Наиболее интересным результатом органо-геохимического изучения органического вещества сапропеля оз. Очки, приведенном в другом докладе новосибирских геохимиков **В. Н. Меленевского, Г. А. Леоновой и В. А. Боброва,** является независимое (от данных биологического анализа) доказательство присутствия в сапропеле примеси терригенного ОВ. Основная масса сапропеля сформирована, конечно, автохтонно – за счет отмершей биомассы зоо- и фитопланктона. Однако водородные индексы (показатель HI) фито- и зоопланктона равны соответственно 440 и 550 мг УВ/г $C_{орг}$, тогда как величина HI для сапропеля существенно ниже – только 330 мг УВ/г $C_{орг}$. Это значит, что автохтонное ОВ сапропеля разбавлено другим ОВ, с более низким содержанием водорода. Очевидно, им и является принесенное с берега гумусовое ОВ. Другое аналитическое доказательство присутствия терригенного компонента ОВ – это обнаружение в продуктах низкотемпературного пиролиза (когда из осадка десорбируются углеводороды липидов) – высокомолекулярных н-алканов в диапазоне $нC_{23}$–$нC_{31}$ с явным преобладанием нечетных гомологов с максимумом в распределении на $нC_{27}$–$нC_{29}$.

В докладе старейшего геолога-четвертичника Республики Коми **Эммы Ивановны Лосевой** приводятся данные микрозондового анализа коллекции образцов (64 анализа 10 створок) позднеплиоценового диатомита из разреза Омарский Починок в Прикамье. Видовой состав богатого комплекса диатомей был ею монографически изучен еще в 1982 г. Анализы показали, что кроме преобладающего кремния в створках диатомей фиксируются также в разных и весьма изменчивых содержаниях элементы-примеси: Al, Ti, Fe, Mg, Ca, K, S. Никакой интерпретации этим данным не дается. При сравнении набора и содержания примесей в прикамском диатомите с таковыми в миоценовом диатомите шт. Айдахо выявляются некоторые различия. По мнению Э. И. Лосевой, *«выяснение причин этих различий возможно лишь при дополнительном изучении других разрезов отложений разного возраста и местоположения»*.

Н. В. Политова с коллегами из ИО РАН, Карелии, Архангельска и Тулузы провели геохимическое исследование полной колонки керна торфяной залежи длиной 325 см, отобранной в 2010 г. на гряде крупного Иласского верхового болота, в 20 км с ЮВ от Архангельска. Содержания элементов-примесей, нормированные по скандию в форме КО (коэффициенты обогащения) = «Эл/$Sc_{осадок}$/Эл/$Sc_{земная\ кора}$», для большинства элементов-примесей не превосходят 10, что трактуется как фоновое поступление элементов из биогенного (преобладающего) и литогенного источников. Но у Cd, уже начиная с глубины около 300 см, КО больше 10. При этом верхние 50 см колонки – фускум-торф со степенью разложения 5–15 % и 10 см живого сфагнового мха – заметно богаче As, Sb, Pb и Cd, чем нижние горизонты залежи, что связывают с дальним воздушным переносом из техногенного источника в Европе. Тем не менее (как ни странно!) привноса тяжелых металлов из соседней Архангельской промышленной агломерации в Иласском болоте заметить не удалось.

7. Диагностика осадочных фаций

Определение обстановок осадконакопления с помощью геохимических показателей – самая традиционная задача литологической геохимии [31; 34], поэтому не удивительно, что этой проблеме (с теми или иными вариациями) посвящено больше дюжины докладов.

По данным сыктывкарских литологов **А. И. Антошкиной** и **Д. Н. Шеболкина,** литологическая специфика венлокской карбонатной толщи в южной части гряды Чернышева (Северное Приуралье) состоит в изобилии разного рода ооидов, среди которых по комплексу признаков различают образования разного генезиса. Электронно-микроскопическое изучение одной из разновидностей этих образований (а именно ооидов микрозернистого сложения) позволило обнаружить то, что многими литологами только допускалось, но очень редко наблюдалось: явно *биоморфные минерализованные пленки*, сложенные, по-видимому, силикатом слюдистого типа (преобладают элементы Si, Al, K, Mg, Fe).

Такие пленки (минерализованный бактериальный гликокалис?) фрагментарно сохранились между кристаллами одной размерности или на границах зон с разным типом кальцитовых кристаллов. Обилие ооидов, присутствие среди них явно «вадозных» морфотипов, а также ряд других литологических, палеонтологических и геохимических показателей (пониженные значения величин $\delta^{13}C_{карб}$ и $\delta^{18}O^{карб}$) позволяет авторам предположить, что венлокский бассейн седиментации был опресненным и мелководным – вплоть до прекращения седиментации и формирования субаэральных кор выветривания.

В докладе казанского геолога-нефтяника **Я. Г. Аухатова** вновь (см. также [6; 23]) обращается внимание на особенности состава доманикоидов – нефтематеринских черных сланцев, осадки которых накапливались в депрессионных фациях в условиях некомпенсированной седиментации. Такого рода депрессии, которые автор обозначает как ООНТ (области опускания некомпенсированного типа), он типизирует на тектонической основе, выделяя четыре типа: геосинклинальный, орогенный, платформенный и активизационный. Внутри каждого класса ООНТ выделяются группы, соответствующие генетическим типам структур (краевые прогибы, перикратонные и интракратонные синеклизы, авлакогены и т. д.). В создании геохимической специфики ООНТ разных типов Я. Г. Аухатов ведущую роль отводит сероводородному заражению бассейнов, что, как известно [34], требует серьезного палентологического и геохимического обоснования.

В докладе **Н. И. Бойко** вновь напоминается хорошо известная особенность состава рифогенных карбонатов — их исключительная чистота, практическое отсутствие терригенной примеси. Помимо чисто абиогенного седиментационного процесса (высокодинамичная среда, удаляющая терригенную взвесь), указывается еще один фактор, биотический: способность некоторых рифообразователей сопротивляться засыпанию осадком, сбрасывая его с себя.

Львовские геологи **О. М. Гнилко, С. Р. Гнилко и Л. В. Генералова** выделили ассоциации элементов-примесей в глинистых породах (гемипелагитах) Предмармарошского бассейна Украинских Карпат, который в современной структуре представлен шестью тектоническими покровами с возрастом отложений от нижнего мела до эоцена. Среди этих ассоциаций выделены обломочная (Zr, Y, Sc, Ge, Hf, Mo), глинистая (Ti, Yb, Ni, Cu, Pb, Be, Cr, Zn, Ga, P, Ba), сульфидная (Co, V, Sn, Mn), карбонатная (Sr, Y, Ag, (Mn). Считают, что выявленные в верхнемеловых пестроцветных аргиллитах яловецкой и темно-серых аргиллитах лолинской свит Красношорского и Свидовецкого покровов ассоциации Zn, Mo, Ag, Pb, V, Sc и Mn, Co, Ni *«указывают на широкое развитие в бассейне седиментации красных глубоководных глин, местами даже металлоносных осадков»*. Для ограниченно развитых эоценовых черных сланцев характерна ассоциация P, Mo, Sn, Yb, Ba, Pb, Sc.

На основе изучения морфологии и состава многофазных включений в солях верхнепермского Гданьско-Калининградского солеродного бассейна саратовские геологи **О. П. Гончаренко, Г. А. Московский, Д. А. Шелепов и К. А. Маврин** пришли к выводу, что в эту часть бассейна происходил подток растворов с калием и магнием из расположенных южнее германо-польских солеродных бассейнов. Кроме того, сделан вывод о нахождении рапы данного бассейна на эвтонической стадии, а также о том, что бассейн периодически был стратифицирован с накоплением сульфата в придонной части, что приводило к формированию кизерита.

Согласно другому докладу саратовских геологов — **Г. А. Московского, О. П. Гончаренко, С. А. Свидзинского и их коллег,** Гремячинское месторождение калийных солей находилось в период кунгурского галогенеза в тупиковой части Предуральско-Прикаспийского солеродного бассейна. Это обусловило специфичный состав рапы, куда могли поступать рассолы из двух суббасейнов – как из основной части солеродного бассейна, расположенного в центральной части Прикаспийской впадины, так и из Приволжской моноклинали, где в это время начиналось формирование суббассейнов с предельно высокой концентрацией рапы. В итоге сформировались необычные парагенезисы соляных минералов (в частности, галит + сильвин), отличные от нормальной последовательности, обусловленной их относительной растворимостью. В образовании необычного парагенезиса важнейшую роль играли процессы высаливания.

Сибирские литологи **А. Г. Замирайлова, Ю. Н. Занин** и **В. Г. Эдер,** изучавшие среднеюрскую толщу на северо-востоке Зап. Сибири, предложили вместо показателя Mo/Mn, в свое время изобретенного В. Н. Холодовым и Р. И. Недумовым [28] для оценки редокса древних бассейнов седиментации, показатель Ni/Mn, поскольку никель «*также является, как и Mo, устойчивым в восстановительных условиях*». По этому показателю условия накопления осадков леонтьевской (байосской) и малышевской (батской) свит в скважине Дерябинская № 9 оказались «более восстановительными», нежели осадков леонтьевской и вымской (позднеааленской) свит в скважине Горчинская № 1.

В докладе сыктывкарских геохимиков – аспиранта **Г. В. Игнатьева** и его наставницы, старейшего спектроскописта, кандидата геолого-минералогических наук **Тамары Ивановны Ивановой** приведены данные количественных определений некоторых элементов-примесей в верхнеюрской сланценосной толще Чим-Лоптюгского месторождения Мезенского сланценосного бассейна. Даже по небольшой выборке (21 проба из 10 скважин) установ-

лены сильные накопления некоторых органофильных и сульфофильных элементов в горючих сланцах (V, Mo, Ni, Co, Zn, Cd), из которых особенно интересно региональное «заражение» всей сланценосной толщи (а не только самих горючих сланцев) молибденом, что, впрочем, требует обязательного подтверждения на бо́льших выборках.

Как можно судить по докладу новосибирских литологинь **Е. А. Предтеченской, Л. Д. Малюшко** и **Л. А. Кроль**, в изучении верхнеюрской черносланцевой баженовской свиты Западной Сибири достигнут огромный прогресс. Если раньше литологи различали всего два фациальных типа отложений этой свиты – глинисто-кремнистый фоновый и алевроглинистый турбидитовый, то теперь здесь на основании многочисленных данных бурения нефтепоисковых скважин выделено *пять типов разреза,* отражающих соответствующие фациальные зоны, закономерно сменяющие друг друга от центральных районов Западно-Сибирской плиты к ее периферии: 1) фация псевдобатиали; 2) фация нижней сублиторали, 3) фация средней сублиторали; 4) фация верхней сублиторали; 5) фация мелководных и прибрежно-морских осадков с дифференцированным рельефом морского дна. Были выявлены подводные возвышенности и иловые впадины различной глубины (в пределах нижней–средней сублиторали не менее 100–200 м, в пределах верхней сублиторали – 50–100 м). Иловые впадины, обогащенные биогенным кремнеземом и $C_{орг}$, были приурочены к унаследованным депрессиям, а ракушняковые банки – к подводным возвышенностям морского дна. Высококремнистые аргиллиты и радиоляриевые силициты глубоководных иловых впадин центральной части баженовского бассейна наиболее благоприятны для формирования высокобитуминозных нефтематеринских толщ, а тонкослоистые трещиноватые аргиллиты с прослоями радиоляритов и пелециподовых ракушняков, сформировавшиеся в крыльевых частях подводных возвышенностей, могут служить потенциальными коллекторами углеводородов. С помощью факторного анализа удалось установить, что на состав баженовских осадков сильнее всего влияли глубина бассейна (с чем связаны его окислительный режим, скорость седиментации и гидродинамика), а также содержание в осадках $C_{орг}$, биогенного кремнезема и карбонатов и аутигенных минералов – сульфидов и карбонатов.

В докладе **В. Т. Сафронова** реферируются данные по геохимии черных сланцев карельского (палеопротерозойского в международной шкале) возраста, полученные им при изучении свит хирвинаволок и соваярви в пределах Северо-Карельской синклинальной зоны. Эти высокоуглеродистые (графитсодержащие) породы метаморфизованы в амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фациях, но первоначально представляли собой углеродистые морские осадки. Приведенные данные были получены более четверти века назад и многократно освещались в обобщающей литературе (например, [34; 35; 38]).

В докладе **А. Б. Тарасенко** из Петербургского горного института для корреляции разрезов верхнефранской, почти немой, так называемой «пестроцветной толщи» Главного девонского поля использована новейшая структурно-генетическая методика проф. С. Б. Шишлова [30]. Немаловажным компонентом этой методики является литохимия [37], с помощью которой А. Б. Тарасенко уточнила объемы литотипов и высказала суждения о генезисе исходных осадков.

В докладе петербуржской литологини **М. А. Тугаровой** приведены данные изотопного анализа различных морфотипов карбонатов в триасовой толще Шпицбергена. По кислороду внятных трендов не замечено, но по углероду намечается ряд облегчения (т. е. убывания величины $\delta^{13}C_{карб}$): конкреции – кальцит в трещинах – метасоматические конкрецоиды – биогермы и диагенетические микробиолиты – цианобактериальные маты. Кроме того, в микробиолитах прослеживаются изменения в изотопном составе для внутренних частей (преимущественно микритовых) и зоны их крустификации, представленной или слоистым строматолитоподобным обрастанием, или, чаще, текстурой Конус в конусе.

8. Процессы диагенеза

Преимущественно диагенезу были посвящены всего два доклада, но зато оба – фундаментального характера.

В докладе **Ю. Н. Гурского** сконцентрирована колоссальная информация о процессах раннего диагенеза современных и молодых осадков Черного, Каспийского, Азовского, Балтийского, Средиземного, Красного и некоторых других морей, ранее в основном изложенная в его фундаментальной двухтомной монографии [3; 4] и отчасти в серии статей. Если в осадочных породах процессы диагенеза давно завершились и мы можем наблюдать только их конечный результат – комплекс аутигенных минералов, то в осадках можно изучить сам процесс диагенеза на его различных стадиях и выявить факторы, контролирующие процесс: содержание и состав органического вещества (энергетического двигателя диагенеза), скорость седиментации, гидрохимию вод бассейна и др. Суть диагенетических процессов раскрывается при изучении геохимии системы *«иловые воды – поглощенный комплекс осадка»*, в котором происходят процессы катионного обмена и аутигенного минералообразования. Установлено, в частности, *четыре типа реакций катионного обмена*.

1) *Ca–Na-обмен* развит во взвеси и верхних слоях осадка и тесно коррелируется с протеканием суль-

фатредукции. Он проявлен на ранних стадиях преобразования осадочного материала, который попадает из пресноводных условий в морскую воду. Поэтому чаще всего его наблюдали вблизи приустьевых зон моря или при контакте осадочных толщ, содержащих иловые воды разного состава и солености. Однако эта реакция энергетически невыгодна и может идти лишь при резком преобладании Na над Ca.

2) *Реакция Ca–Mg-обмена* отражает процесс селективного поглощения Mg осадком в диагенезе при изменении свойств самого осадка и тоже связана с сульфатредукцией. Эта реакция развивается обычно на более поздних стадиях обмена в системе «осадок – иловые воды». Mg обладает большей энергией поглощения по сравнению с Na. Количество Ca в поглощенном комплексе при этом понижается.

3) *Реакции Na–Mg и Na–K* встречаются гораздо реже. Например, вторая реакция установлена на станции 48 в районе Босфора, в колонке осадка длиной 269 см на глубине 2030 м.

4) *Реакции катионного обмена «пара на пару»* также развиты только локально, например, Ca + K переходят в иловую воду, а Mg + Na – в осадок (станция 3 в Азовском море – колонка осадка длиной 415 см с глубины 15 м).

В замечательном докладе воронежского литолога **профессора А. Д. Савко** показаны широчайшее распространение и полигенетичность цеолитов в отложениях мезозоя и кайнозоя Воронежской антеклизы. В результате многолетних тщательных исследований доказано, что цеолиты группы гейландита–клиноптилолита присутствуют в морских терригенных и карбонатных отложениях различных фаций, но при этом тяготеют к глинистой части осадков. *По целому ряду признаков доказывается, что природа таких цеолитов – диагенетическая.* А. Д. Савко формулирует необходимые условия формирования цеолитов в диагенезе: а) щелочная среда (именно по этой причине цеолиты находятся в антагонизме с каолинитом, образование которого требует кислой среды); б) присутствие в среде высокореакционного биогенного аморфного кремнезёма; в) присутствие катионов калия и натрия из захороненной морской воды; г) наличие в среде алюминия в глинистых частицах.

9. Геохимия стадиального катагенеза

В докладе ухтинских геологинь **Т. В. Антоновской** и **Л. П. Черкес** сообщаются данные об аутигенной минерализации характерных терригенных пород-коллекторов – среднедевонско-франских отложений Печоро-Кожвинского мегавала Тимано-Печорской провинции, находящихся ныне на глубинах 3000–3400 м. Эта минерализация изменяется по глубинам и представлена карбонатами (кальцитом, доломитом), сульфатами (ангидритом), сульфидами (пиритом) и силикатами (каолинитом), а также регенерационным кварцем. Авторы подчеркивают зависимость катагенетического минералообразования от первичных условий осадконакопления: 1) разные по литологическому составу отложения на одних и тех же глубинах имеют разный набор аутигенных минералов; 2) наоборот, похожие по литологическому составу отложения на разных глубинах имеют одинаковый набор аутигенных минералов.

В докладе казанских геологов **А. Н. Кольчугина, В. П. Морозова, Э. А. Королева, А. А. Ескина** и **И. Н. Плотниковой** приведены данные о литологическом составе франского доманика в купольной части Южно-Татарского свода и в Мелекесской впадине. Изученные образцы керна характеризовали интервал разреза 1930–1980 м, в котором бедные органическим веществом кальцитовые известняки чередовались с кремнисто-карбонатными черными сланцами со средним содержанием $C_{орг}$, равным 7.16 % (11 образцов). В процессе термического анализа ОВ доманика выгорает с экзоэффектами в температурных интервалах 350–400 и 400–600 °C, что интерпретируется как выгорание углеводородов – соответственно «легких» и преимущественно «тяжелых». К сожалению, никаких других данных, характеризующих битуминозное вещество доманикитов (хотя бы содержание хлороформенного битумоида ХБ) авторы не сообщают. Вслед за многими предшественниками, формирование углеродистого осадка авторы связывают с благоприятными фациями (тиховодными и даже застойными, в неглубоких депрессиях на шельфе) и с поставкой CO_2 и SiO_2 из вулканического источника. Постседиментационные изменения карбонатных и карбонатно-кремнистых пород доманика выражаются главным образом в перекристаллизации микритового кальцита до спарита, частичной доломитизации первичных известняков, а также выполнении разнообразных пустот и трещин агрегатами вторичных минералов.

В докладе саратовских геологов **А. Д. Коробова, Л. А. Коробовой, А. Т. Колотухина, В. М. Мухина** и **Р. И. Гординой** описан процесс катагенетической альбитизации плагиоклазов в нижнеюрских песчаниках, находящихся в двух контрастных тектонических обстановках: в области крупной геодинамической аномалии (Красноленинский свод), где находится Талинское месторождение и в относительно спокойной тектонической обстановке Мегионского месторождения (Нижневартовский свод). Оказалось, что в первом случае происходит тотальное растворение плагиоклазов с выносом кальция – *деанортизация*, так что вторичный альбит формируется в кавернах выщелачивания зерен терригенного плагиоклаза. Во втором же случае дело сводится к появлению *альбитовых каемок регенерации* на зернах терригенного плагиоклаза, для чего требуется

привнос натрия. Наиболее вероятным источником натрия считают поступающие снизу горячие Cl–Na-рассолы. Пытаясь сопоставить полученные данные с результатами изучения метасоматических формаций, авторы приходят к выводу, что в толщах песчаников протекали два процесса, сходные с пропилитизацией и сернокислотным выщелачиванием (с преобладанием именно второго).

Согласно сообщению московских геохимиков **Ю. В. Ростовцевой** и **В. Н. Кулешова,** изотопный состав миоценовых карбонатов Керченско-Таманского региона может служить индикатором их генезиса. В частности, вторичные доломиты среднего сармата отличаются более тяжелым изотопным составом углерода по сравнению с замещенными ими известняками. Считают, что доломитизация происходила под действием подземных углекисло-метановых магний- и сульфатсодержащих минерализованных вод, что объясняет формирование доломита в парагенезисе с гипсом, а источником магния в растворах могли быть глинистые породы. Заметим, что такие (катагенетические!) процессы давно и многократно описаны в литературе (например, [36, с. 218–421].

По данным томских геохимиков – аспиранта **В. И. Рыбалко** и его наставника, **проф. С. И. Арбузова,** изучивших 93 пробы среднеюрских углей Табасского бассейна Ирана, по мере нарастания угольного «метаморфизма» (т. е. катагенеза) в ряду марок ГЖ → КЖ+А происходят закономерные изменения зольности, состава золы и содержания элементов-примесей в угле. Зольность в общем возрастает, зола обедняется большинством элементов-примесей, тогда как угли в целом, наоборот, обогащаются примесями. На примере изменения величины индикаторного отношения Th/U показано, что уран при метаморфизме выносится на фоне относительно малоподвижного тория. В то же время отношение La/Yb не показало заметного изменения, хотя в целом тяжелые лантаноиды в процессах угольного метаморфизма несколько подвижнее легких.

10. Рассольный катагенез

В докладе киевских геологинь **Н. П. Сюмар** и **С. Н. Стадниченко** описываются эпигенетические минералы (галит, сильвин, ангидрит, барит, целестин и некоторые другие) в межсолевых и подсолевых нижнепермских отложениях юго-востока Днепровско-Донецкой впадины. Эта минерализация порождена рассольным катагенезом, и в частности проникновением в красноцветную толщу каратамышской свиты рассолов из вышележащей эвапоритовой соленосной толщи. Процессы рассольного катагенеза проявились наиболее интенсивно в тектонических зонах повышенной проницаемости, в том числе в боковых контактах солянокупольных структур.

В докладе ухтинских геологинь **Н. В. Берг** и **Н. С. Сиваш** обсуждаются факты присутствия в палеозойском осадочном чехле Ухтинской антиклинальной структуры проявлений полиметаллов, пространственно ассоциированных с битумопроявлениями. Рудопроявления контролируются разрывной тектоникой и в основном сосредоточены в наиболее проницаемых зонах пересечения разломов северо-западного и северо-восточного простираний. Минеральный состав проявлений (пирит, марказит, гематит, сфалерит, галенит, халькопирит, арсенопирит, самородное серебро, а из жильных минералов – кварц и халцедон, иногда опал, флюорит, барит) очень напоминает оруденение Миссисипского типа. Это сходство усугубляется минералогическими признаками рассольного эпигенеза (катагенеза), проявленными в породах доманиковой и сирачойской свит верхнего девона. Исходя из данных о минерализации и составе горячих рассолов в глубоких горизонтах чехла данного региона, авторы допускают, что минерализация формировалась поступавшими снизу металлоносными рассолами. Это весьма правдоподобное заключение, однако, не дает оснований делать вывод о совместной миграции нефти и металлов в гидротермальных растворах (*«четко прослеживается факт совместной миграции рудного вещества и углеводородов»)*. Как показано в книге С. В. Аплонова и Б. А. Лебедева [1] парастерезис (а не парагенезис!) руд и битумов возникает потому, что рудообразующие растворы использовали те же самые пути миграции, по которым ранее двигались нефтегазовые флюиды; однако эти процессы могут быть разделены промежутком времени в десятки или даже сотни миллионов лет.

11. Флюидный литогенез

Как уже сказано, эта тема на Сыктывкарском форуме оказалась «модной» и освещалась во многих докладах.

Красноярские геологи **С. С. Бондина, С. А. Ананьев, Т. А. Ананьева, Р. А. Цыкин** изучили необычные красноцветные известняки нижнего кембрия, выходящие в отрогах Восточного Саяна на окраине Красноярска – на разрабатываемом Торгашинском месторождении известняков. Выяснилось, что на самом деле первичная окраска этих пород серая, а красноцветность создается импрегнацией известняков по трещинам дисперсным гематитсодержащим каолинит-кварцевым материалом (с примесями гидрослюд и мусковита) – *гидротермальными аргиллизитами*. В составе этих образований определены в общей сложности 28 минералов, среди которых найдены и такие экзотические, как нонтронит, тосудит, гиббсит, тальк, бертьерин, берналит, гояцит, магнезиокафролит и др. Авторы приходят к выводу, что глинистые продукты в торгашинских известняках являются типичными железистыми аргиллизитами

кварц-каолинитового парагенезиса. Предполагается, что тектоническая деформация и дробление карбонатной толщи сопровождались внедрением напорных низкотемпературных гидротерм, отложивших аргиллизитовый материал. Этот процесс носил флюидизатно-эксплозивный характер и привел к появлению пород-флюидолитов. Необходимо отметить лишь одно (к сожалению, довольно распространенное в геохимической литературе) недоразумение в этом докладе, а именно – «геохимическую» трактовку отрицательной корреляции кварц–каолинит и соответственно такого же антагонизма Si–Al. На самом деле, никакого «природного смысла» в такой корреляции нет: она является просто математическим артефактом – неизбежным следствием *существенно двухкомпонентного характера* (преобладание кварца и каолинита) замкнутой системы процентных величин: больше одного – меньше другого, и наоборот [25].

Екатеринбуржские литологи – **Л. В. Кокшина** со своим наставником **Г. А. Мизенсом** – сообщили данные, свидетельствующие о протекании флюидного литогенеза в находящихся на стадиях глубинного катагенеза верхнедевонских и нижнекарбоновых полевошпатовых и кварц-полевошпатовых петрокластических граувакках Магнитогорской зоны Южного Урала и Боровской зоны на юго-западе Зап. Сибири. В Боровской зоне на это указывает присутствие «атипичных» аутигенных минералов, не соответствующих фоновым минеральным ассоциациям стадиального катагенеза: цеолитов (клиноптилолита и натролита), сульфидов (в том числе сфалерита), флюорита, иногда и сульфатов (барита и целестина). В Магнитогорской зоне улики флюидного катагенеза не столь очевидны («атипичных» минералов здесь нет), но о его былом протекании свидетельствует текстурная неоднородность пород и ряд других, более тонких признаков. Например, здесь в обнажениях по р. Урал наблюдались ориентированные цепочки светлых изометричных пятен диаметром до нескольких миллиметров, сложенных в основном пренитом, а вдоль этих цепочек – насыщение породы густоокрашенным пумпеллиитом, с размером чешуй до 0.3–0.4 мм. Истолкование механизмов флюидного минералообразования допускает разные подходы и всё еще во многом остается дискуссионным.

В докладе **В. Г. Колокольцева** (ВСЕГЕИ) и его соавторов, геологов из Петербурга (**А. В. Брылина**) и Когалыма (**К. Г. Скачек**) детально описывается обнаруженный ими любопытный феномен – окварцевание и карбонатизация пластов верхнеюрских бурых углей, вскрытых скважинами в Широтном Приобье. Эти метасоматиты авторы считают наложенно-эпигенетическими (катагенетическими), порожденными флюидными воздействиями. Альтернативная (диагенетическая) трактовка этих метасоматитов не обсуждается и даже не упоминается.

В докладе саратовских геологов **А. Д.** и **Л. А. Коробовых** рассматривается формирование аутигенных минералов титана в меловой терригенной толще Обь-Иртышского междуречья, претерпевшей гидротермальное воздействие (флюидный литогенез). Формирование аутигенных лейкоксена и анатаза тесно сопряжено с эпигенетической каолинизацией и кальцитизацией, причем анатаз ассоциируется с триклинным структурно совершенным каолинитом. Очевидно, что источником титана послужило разложение темноцветных породообразующих (из обломков и цемента), а также терригенных акцессорных минералов. В отличие от меловой толщи, юрские отложения этого региона (площади Межовская, Веселовская, Чебачья), подвергшиеся только эпигенетическому оглеению, не обнаруживают заметного формирования аутигенных минералов титана, хотя и здесь протекала каолинизация и карбонатизация (сидерит, анкерит и доломит). Важной особенностью является структурное несовершенство каолинита, ассоциирующего с сидеритом. Предполагается, что минералы титана здесь не формировались ввиду низких значений pH среды.

В докладе казанского литолога **Э. А. Королева** описаны литологические признаки флюидного литогенеза, а именно прорыва газонефтяных флюидов из былых нефтяных залежей – через покрышки-флюидоупоры эвапоритовой толщи казанского яруса. Здесь в свое время под гипсовой покрышкой сформировалась Сюкеевская залежь битумов. Восточное крыло Сюкеевской брахиантиклинали частично срезано водами Куйбышевского водохранилища, это создало для казанских литологов уникальную возможность – пронаблюдать в обнажении пути восходящей миграции газоводных флюидов – от кровли битумной (некогда нефтяной) залежи вверх, в породы-флюидоупоры. Здесь сформировались вертикально-ориентированные тела, выполненные минеральными новообразованиями, заполнившими былые пути миграции газонефтяного флюида по тектоническим проницаемым зонам. Детальное изучение позволило выделить три морфотипа таких тел: 1) травертиновые штоки, 2) брекчиевые штоки и 3) трещинно-жильные образования. Кроме того, в кровле битумной залежи наблюдается еще один морфотип вторичных образований – заполнение трещин гидроразрыва (прожилки волокнистого гипса-селенита). Интерпретация тонких литологических наблюдений позволила сделать выводы о механизмах флюидного минералообразования, который мог протекать как метасоматическим путем (с растворением и выносом вещества вмещающей породы-флюидоупора), так и путем заполнения открытых трещин и субгоризонтальных зон проницаемости на контактах пластов.

В докладе екатеринбуржских **(Л. В. Леонова, С. П. Главатских)** и казанского **(А. А. Галеев)** лито-

логов приводятся данные об элементом составе флюидогенных бактериоморфных минеральных новообразований в нижнедевонских биогермах – в скальных выходах на берегу р. Реж (восточный склон Среднего Урала). Колония табулят минерализована кальцитом, опалом, кварцем, мельниковитом и битумом, причем считают, что минерализация происходила в прижизненном состоянии кораллов и трубок червей-симбионтов – когда колония оказалась в газово-битумном пузыре. Присутствие в бактериоморфной минерализации Si, Mg, Fe, Hg, Cd, а также Zn позволяет думать, что все эти элементы содержались и в самом газонефтяном флюиде.

В докладе **В. И. Лысенко** описывается карбонатная цементация галечников таврической серии, сформированная на пляжном скальном мелководье в бухте Ласпи – в поле разгрузки на дно метана с небольшой примесью тяжелых углеводородов, тяготеющей к наблюдавшемуся на берегу участку пересечения разломов. Многолетние наблюдения (2004–2013 гг.) позволили выявить тонкие детали процесса выделения газа в точках разгрузки – покмарках, которых на площади 500 м^2 насчитывалось в разные годы от 10 до 20. Окисление метана метанотрофными бактериями генерирует CO_2, идущий на формирование арагонита и кальцита, скрепляющих гальки. Характер биоморфных включений в образующемся конгломерате не оставляет сомнений в очень молодом возрасте карбонатного цемента – в геологическом смысле процесс карбонатизации протекает практически мгновенно. На этом основании (подкрепленном рядом косвенных соображений) автор считает сильно завышенными определенные радиоуглеродным методом цифры возрастов метаногенных карбонатных построек в глубоководной сероводородной зоне (шельф и континентальный склон) Черного моря.

В докладе геолога-уранщика из московского ВИМСа **И. Г. Печенкина** приведен целый ряд «улик» флюидного литогенеза в форме субвертикальных цилиндрических или конических трубообразных тел. Множество скоплений таких тел самого разного размера и в различных вмещающих породах было задокументировано геологами-уранщиками в СССР более полувека назад, но в силу секретности их работы такие факты долгое время находились вне сферы научной геологической литературы. Подчеркивается регионально-геологическая закономерность проявлений флюидного литогенеза: они тяготеют к краевым частям артезианских бассейнов и приурочены к разрывным нарушениям. В строении субвертикальных тел, описанных в Арало-Кызылкумской системе дислокаций и на Питнякском поднятии в Туркмении, отмечается определенная зональность. Внутренняя часть тел рыхлая или слабосцементированная с низкими (меньше чем во вмещающей породе) содержаниями полезных компонентов, внешняя – на крепком цементе различного состава: гидроксиды железа и марганца, кальцит, ратовкит и др. с наиболее высокими концентрациями ряда элементов – Mo, As, Zn, W, Co, Ni, Cr, TR и др.

В докладе томских литологов-нефтяников **Н. Ф. Столбовой, В. А. Кринина** и **Е. Р. Исаевой** сообщается об использовании показателя U/Al_2O_3, который определяется в кернах скважин ядерно-физическим методом запаздывающих нейтронов. Оказывается, пониженные значения этого показателя (против некоторого фонового значения, равного $0.18x10^{-4}$) указывают на углекислотные метасоматические процессы выноса вещества, приводящие к разуплотнению пород вследствие создания в них пустотного пространства и, следовательно – к улучшению их коллекторских свойств. Это позволяет проводить своеобразный «каротаж» скважин, нанося на разрезы значения показателя U/Al_2O_3, обозначая зоны отрицательных аномалий и таким образом выделяя в разрезе интервалы разуплотнения. Напротив, интервалы с положительными аномалиями по U/Al_2O_3 указывают на проявления инфильтрационного эпигенеза, ведущего к окислению углеводородов и ухудшению коллекторских свойств пород вследствие их уплотнения.

В докладе геолога «Лукойла» **А. И. Сухарева,** в продолжение его прежних публикаций, приводятся данные о наложенных гидротермально-метасоматических (флюидных) процессах, протекавших в нефтегазоносных пластах неокома Большехетской синеклизы (Зап. Сибирь). Главным признаком минеральных ассоциаций, порожденных именно таким и процессами, автор считает показанную на картах пространственную связь их со структурно-тектоническими факторами, т. е. в конечном счете – с проницаемостью толщ для глубинных флюидов. Такую же пространственную корреляцию автор усматривает и для «литогеохимических аномалий» таких элементов, как Si, Fe, K, Na, Ti, Sr, F, S, P и As.

Бывший магаданец, исследователь геологии Чукотки, ныне преподаватель Петербургского университета **И. В. Тибилов** размышляет о природе так называемых крупнообъемных минерально-геохимических аномалий, характерных для позднемезозойских толщ Чукотского региона, в частности – для терригенных и вулканогенно-терригенных отложений мырговаамской серии (поздняя юра–неоком), заполняющих проградационный прогиб. И. В. Тибилов обращает внимание на несоответствие двух величин: 1) «стратиграфической» мощности осадочных толщ (более 7, в отдельных разрезах до 14 км) и 2) реально замеренной сейсмическими методами мощности на поднятых блоках дорифейского фундамента, кровля которого находится на глубине 1–3 км. В итоге он приходит к ошеломляющему выводу о том, что формирование проградационных про-

гибов было *«обусловлено процессами глубокой гипогенной дезинтеграции пород осадочного чехла и их практически полным переотложением в наложенном осадочном прогибе, ось которого последовательно перемещается в пространстве. Предполагаемая большеобъемная дезинтеграция пород плитного комплекса сродни глубокому разложению горных пород в корах химического выветривания – под воздействием восходящих сравнительно низкотемпературных глубинных флюидов»*. Из этой концепции вытекает, что региональ-но проявленные ореолы геохимических и минералогических аномалий в осадочных комлексах чукотских мезозоид имеют эпигенетическую (метаморфометасоматическую) *флюидогенную природу*, что и обусловливает их генетическое и вещественное единство.

Тюменские геологи-нефтяники **С. В. Шадрина, И. Л. Крицкий** и **А. Ю. Никифоров** обнаружили и описали уникальное явление – множество стилолитов в толще заметно измененных кислых эффузивов и кристаллокластических туфов, вскрытых скважиной в интервале глубин 2609–2645 м. Более того, в сутурных швах, рассекающих эффузивы, заполняющая масса, представленная вторичными минералами (смешанослойными глинистыми, а также сидеритом, рутилом и гидроксидами железа), оказалась пропитана битумом. В туфах же (несмотря на то, что они нефтенасыщены) сутурные швы стилолитов битумов не содержали, что указывает на образование здесь стилолитов уже после прихода нефти в коллектор. Природа этого уникального явления – стилолитообразования в магматических (а не осадочных) породах – осталась неясной. Вероятнее всего, это результат сильного флюидного воздействия на кристаллические породы, в которых (в результате процессов гидротермального выщелачивания?) возникли зоны проницаемости.

12. Инфильтрационный эпигенез

Уфимские геологи **В. М. Горожанин** и **С. В. Мичурин,** изучавшие важный для стратиграфии нижнего карбона разрез Верхняя Кардаиловка на р. Урал, где обнажена граница визейского и серпуховского ярусов, описали в заведомо морской, вулканогенно-глинисто-кремнистой визейской толще прожилки кристаллического гипса. Очевидно, что этот гипс эпигенетический, но важно то, когда минерал мог образоваться. Легкий изотопный состав сульфатной серы (величины $\delta^{34}S$ в двух образцах составляют –16.4 и –42.6 ‰) подсказывает, что сульфатная сера унаследовала изотопный состав диагенетического пирита. По мнению авторов, эпигенетический процесс закарстования визейских слоев (с окислением пирита) был недавним (современным или неогеновым). Из такой трактовки следует важный стратиграфический вывод – об отсутствии стратиграфического перерыва между слоями верхнего визе и перекрывающих их серпуховских известняков и, следовательно, о пригодности данного разреза в качестве так называемого GSSP – стратотипического разреза глобального значения (global stratotype section point).

Казанские литологи **Э. А. Королев, А. И. Бахтин** и **Д. И. Петрова** описали процессы древнего (и отчасти современного) гипергенеза, которым подвергалась верхнеюрская терригенно-глинистая толща на территории Татарстана и Ульяновской области. Этот процесс протекал в течение многих миллионов лет – в течение всего кайнозоя. В результате здесь наблюдается следующий обобщенный минеральный профиль зоны гипергенеза: гётит + гидрогётит → лимонит + ярозит → гипс → кальцит. Эта последовательность отражает изменение кислотности просачивающихся сверху растворов: от кислых вверху до слабощелочных внизу. Однако периодические тектонические воздымания территории приводили к понижению базиса эрозии, в результате чего усиливалась инфильтрация и минеральные зоны смещались вниз по разрезу, накладываясь на нижележащие зоны. Это детально изучено на материале известковых конкреций, образующих цепочки в верхней (гётит-гидрогётитовой) зоне. Их материал растворялся, замещался гидроксидами железа и частично вновь переоткладывался в пределах сульфатных зон[2]. Детальная документация этих минеральных трансформаций позволяет судить о цикличности климатических и тектонических процессов в течение кайнозоя. В другом докладе **Э. А. Королев, А. И. Бахтин** и **В. М. Николаева** на основе термодинамических расчетов попытались оценить pH аутигенного минералообразования и получили оценки кислотности среды от сильнокислой (pH >2) в участках окисления пирита до нейтральной и далее слабощелочной (pH= 7–8) в зонах осаждения вторичного кальцита. При этом гипсовый горизонт является как бы переходным, маркируя границу кислой и щелочной гидрохимических зон в профиле гипергенеза.

[2] Заметим, что авторы называют такой процесс рециклизацией, чего делать не следует. Рециклизация – это размыв, перенос и вступление **обломочного материала** (например, зерен кварца или акцессориев) в новый осадочный цикл, т. е. повторное отложение осадка в более молодом бассейне – иногда спустя сотни миллионов лет после первичной седиментации (например, рециклизация рифейского кварца в девонской толще) [34; 36]. Перенос же вещества в растворе вниз по профилю выветривания (иллювиальный процесс, столь характерный для почвенных профилей) – рециклизацией не является, так как вещество откладывается в более древних слоях той же колонки.

В одном из докладов **И. И. Никулина** на основании обработки данных полуколичественного спектрального анализа около 3000 проб отложений Вишерского алмазоносного района (участок «Рассольный») на основе корреляционного анализа выделил геохимические ассоциации элементов-примесей по семи стратиграфическим единицам (но не по отдельным литотипам в пределах этих стратонов) и построил карты геохимических аномалий по сети скважин. Поскольку интерпретация этих данных практически отсутствует, из них трудно извлечь содержательную информацию о генезисе алмазоносных пород, в отношении которых уже несколько лет ведется ожесточенная дискуссия. При этом те выводы, которые все-таки делаются, выглядят амбивалентными; например, автор отмечает, что доломиты колчимской свиты силура *«отличаются от обычных карбонатных пород во много раз повышенными содержаниями Zn, Pb, W, Co, Zr, Cu, Mo и Ba, что, скорее всего, обусловлено привносом этих элементов из размытых карстовых воронок или последующими гидротермальными процессами»*. Таким образом, сакраментальное *«или»* оставляет генетическую проблему полностью открытой.

13. Нафтогенез

Процессы нефтегазообразования (нафтогенеза) тесно коррелируются с процессами катагенеза и флюидного катагенеза, так что разделение их нередко чисто условное.

Согласно представлениям львовского геолога **К. Г. Григорчука,** наиболее благоприятными для миграции нефтегазовых флюидов являются глубины 1.5–5.0 км (температура 80–150 °С), когда проходила максимальная генерация газовых и жидких продуктов деструкции органического вещества, а также наиболее интенсивная дефлюидизация глинистых толщ. При этом, на этапе тектонической инверсии осадочных бассейнов возникают *субгоризонтальные зоны повышенной флюидопроводимости*, имеющие тектоно-физическую природу и располагающиеся, согласно его расчетам, в интервалах глубин 1–1.3; 1.8–2.0; 2.8–3.0; 4.0–4.7; 6.3–7.9 км. На активном подэтапе эксфильтрационного катагенеза эти зоны осуществляют флюидопроводящую роль.

В одном из докладов петербуржских литологинь **В. А. Кошелевой** и **Э. И. Сергеевой** приводятся данные о содержаниях $C_{орг}$, CH_4 и тяжелых углеводородов (ТУВ) в голоценовых донных осадках на юго-западе Карского моря – на Восточно-Приновоземельском лицензионном участке-1. Содержание $C_{орг}$ (отчасти терригенного) в основном контролируется глинистостью осадков, тогда как аномальные содержания метана и ТУВ приурочены к структурам с повышенной мощностью осадочного чехла, вблизи разлома, проходящего вдоль Викуловского мегавала. Такое распределение с очевидностью указывает на подток газов в неоген-четвертичные осадки из подстилающих мезозойских нефтегазоносных толщ. В то же время (другой их доклад) в более спокойной тектонической обстановке на лицензионном участке-2, концентрации метана и ТУВ в голоценовых осадках не выходят за пределы фоновых – свидетельство того, что здесь подтока нефтегазовых флюидов не происходило.

14. Рудогенез

Непосредственно данной теме было посвящено как минимум 10 докладов, косвенно она затрагивалась и во многих других сообщениях.

Своеобразие рифтовой впадины Гуаймас в центральной части Калифорнийского залива заключается в наличии здесь мощного осадочного чехла, в результате чего разгрузка субмаринных гидротерм осуществляется не на базальтах, а в толще осадков. Путем сравнения гидротермально-измененных осадков с реперными (неизмененными) осадками **Е. В. Блинова** установила, что в результате взаимодействия гидротерм с осадками одни элементы-примеси (сульфофилы Cu, Co, Zn, Cd и Fe) приносятся в осадок, формируя сульфидную минерализацию, тогда как другие (литофилы K, Rb, и Ba, а также сульфофилы As, Sb), наоборот, выщелачиваются из осадка и переходят в гидротермальный раствор. Такой (метаморфизованный) гидротермальный раствор может породить минерализацию, отличную от той, которая откладывается «курильщиками», гидротермы которых формировались только в базальтах океанского дна.

Доклад петербуржского минералога **А. И. Брусницына** ярко иллюстрирует слова царя Соломона: «*Во многой мудрости много печали; и кто умножает познания, умножает скорбь*». В России сейчас мало кто обладает столь же обширными познаниями в минералогии и геохимии марганца, как А. И. Брусницын, много лет изучающий вулканогенно-осадочные месторождения в девоне Южного Урала, а в последние годы охвативший своими исследованиями и рудогенез марганца в палеозое Севера Урала и Пай-Хоя. Однако, собрав массу анализов и сопоставив геохимические спектры (содержания элементов-примесей, нормированные на «полностью литогенный» Al) заведомо гидротермальных ЖМК и ЖМ-корок океана с осадочными (седименто-диагенетическими) ЖМК Балтийского, Белого и Карского морей, А. И. Брусницын обнаружил столь сильные дисперсии, что подверг сомнению значимость даже таких элементов-примесей, которые издавна считались индикаторами гидротермального процесса. Единственное исключение сделано им для РЗЭ, в диагностической ценности которых он пока еще не сомневается.

В согласии со всеми предыдущими исследованиями московские геологи **А. Ф. Георгиевский** и

В. М. Бугина отметили в своем докладе, что фосфоритообразование в эдиакарском Окино-Хубсугульском бассейне происходило главным образом метасоматическим путем – путем диагенетической фосфатизации доломитовой матрицы. Наиболее яркими геохимическими индикаторами фосфатсодержащих отложений оказываются As и Ba, входящие соответственно в анионную и катионную позиции фосфата кальция.

По данным узбекских геологов А. Д. Гончара, А. Н. Смирнова и С. Т. Хусанова, в богамбирской свите палеозоя Западного Узбекистана присутствуют золотоносные кремнистые образования, определенно тяготеющие к зоне глубинного Северо-Нуратинского разлома. *Эти кремни трактуются как метасоматические*, однако при стратиграфических исследованиях они могли ошибочно приниматься за стратифицированные образования, т. е. рассматриваться как первичные силициты. Аналогичный случай известен и у нас на Пай-Хое, когда при геологической съемке гидротермально-измененные эффектные фарфоровидные кремни белого, розового и желтоватого цветов были ошибочно приняты за особый тип разреза верхнего девона [32, с. 336].

В докладе екатеринбургских и австрийского геологов **М. Т. Крупенина, А. А. Гареева** и **В. Прохаски** на основе изучения флюидных включений было показано, что синрудный кварц из гнёзд выполнения во вмещающих саткинских доломитах и кварц из гнёзд в магнезитах сформирован из высокосолёных рассолов, имеющих эвапоритовое происхождение. В итоге подтверждается высказанная ими ранее идея о том, *что магнезиты Саткинского месторождения сформировались при нагреве первично-эвапоритовых рассолов* на этапе рифтогенного разуплотнения в начале среднего рифея.

Таджикские геологи **Ф. А. Малахов** и **А. Р. Файзиев** дали подробное описании геологии и минералогии месторождения мраморного оникса Патру в Южном Тянь-Шане. Этот полудрагоценный декоративный камень является важной статьей экспорта Таджикистана с запасами в несколько сотен тонн. Месторождение размещается в складчатой терригенно-карбонатной толще лятобанской свиты нижнего мела и контролируется серией выполненных ониксом трещин отрыва, по которым происходило движение горячих углекислых растворов. Изучение флюидных включений в кальците показало, что образование ониксовой минерализации происходило при температурах 60–200 °С и давлениях 50–70 бар. Горячие высоконапорные сульфатно-хлоридные и гидрокарбонатно-хлоридные битумсодержащие растворы, циркулируя через карбонатные породы лятобанской свиты, выщелачивали их, приобретая преимущественно гидрокарбонатно-кальциевый состав. Попадание растворов в открытые полости влечет за собой падение давления, углекислота и другие газовые компоненты отделяются в виде пузырьков, и раствор становится пересыщенным по карбонату. При этом появляются многочисленные центры кристаллизации и происходит мгновенное выпадение тонкозернистых частиц кальцита, образующих колломорфные текстуры. Характерной особенностью ониксов, образующихся при вскипании растворов, является сосуществование жидко-газовых и газово-жидких включений. Интенсивная потеря углекислоты на дневной поверхности, как правило, приводит к формированию травертинов, а не ониксов (при этом наличие травертинов оказывается отличным поисковым признаком на ониксы). Гидротермы считаются не магматическими, а вадозными [т. е. в терминах литогенеза – катагенетическими?]. Гидротермальный [катагенетический?] процесс формирования ониксовой минерализации не является чем-то исключительным; авторы указывают, что *«в аналогичных геологических условиях образуются также залежи целестина, целестинобарита, флюорита, барита и других минералов альпийского рудогенеза»*.

В докладе йеменских геологов **М. Матташа** и **М. Аль-Хаджа** дана минералогическая и геохимическая характеристика барит-полиметаллической минерализации на площади около 400 кв. м, развитой в юрских отложениях в долине Вади-аль-Масила (Йеменская Республика). Считают, что рудоотложение связано с проникновением по разломам гидротермальных растворов и их воздействием на первичные карбонатные отложения известняков и доломитов, причем допускается, что возраст многоэтапного наложенного оруденения находится в широком интервале от мела до антропогена. При этом обращает на себя внимание геохимическая аномальность некоторых вмещающих пород: повышенные концентрации Pb обнаружены в кремнистых известняках, доломитах и кремнекластическом материале, заполняющем прожилки. Может быть, это указывает на частичную сингенетичность свинцового оруденения?

В докладе сыктывкарского (некогда воркутинского) геолога **С. А. Онищенко** приведены новые данные по геохимии золотоносной хомолхинской свиты рифея на крупном месторождении Голец Высочайший в Ленском золотоносном районе (Байкало-Патомское нагорье), полученные путем анализа кернов четырех поисковых скважин. Как известно, коренная золотоносность отложений на Гольце Высочайшем была открыта В. А. Обручевым еще в 1890 г., когда он – в то время единственный (!) штатный геолог на всю Сибирь – был командирован своим иркутским начальством в Ленский район, где издавна разрабатывались россыпи. Там он и сделал свое замечательное открытие – обнаружил россыпь высоко над уровнем речных долин – на крутом склоне Гольца Высочайшего. Он сразу понял, что ис-

точником россыпи было коренное золото, тесно коррелирующее с сульфидами в древних черных сланцах, слагающих голец (о «кубиках» пирита как надежном поисковом признаке богатых россыпей прекрасно знали все Ленские старатели). В отношении источника первичного золота в сульфидах у В. А. Обручева ясности не было; он допускал, что золото в древнюю осадочную толщу поступало из гранитов. Теперь, в 3-м Миллениуме, гениальные прозрения В. А. Обручева могут быть несколько детализированы с помощью современной изотопной геохимии. Несомненная сингенетичность сульфидов (пирита и пирротина) в хомолхинских черных сланцах, тяжелый изотопный состав сульфидной серы ($\delta^{34}S$ пирита на месторождении от +4.5 до +7.9 ‰, а на удалении от месторождения от +2.9 до +4.1 ‰), полное отсутствие связей золота с составом вмещающих пород (в частности, с содержанием $C_{орг}$), определенная корреляция Au–As (хотя геохимический ореол мышьяка может и не совпадать с контуром золотоносности) – всё это позволило С. А. Онищенко отнести золотоносность к гидротермально-осадочному типу (который в западной литературе именуют эксгалятивно-осадочным – SEDEX).

На территории Западной Сибири располагается уникальный геохимический объект – Нарымский железорудный горизонт верхнего мела – протяженностью более 1200 км, шириной в Каргасок-Колпашевском Приобье около 260 км, мощностью до 30–35 м. Суммарная мощность оолитовых железных руд в этом горизонте оценивается в 7.5 м. Эти цифры показывают, что запасы железной руды составляют здесь сотни миллиардов тонн. **Профессор В. М. Подобина** по фораминиферам точно определила возраст горизонта – коньякский. К сожалению, полное отсутствие геохимии и какой-либо интерпретации литолого-минералогических данных не позволяет высказать суждение о генезисе этого геохимического феномена. Ранее мы (как и многие другие) связывали накопление железа с размывом железистых кор выветривания на суше. Но этому как будто противоречит кварц-полевошпатовый (а не кварцевый) состав песков, вмещающих линзы оолитовых железных руд, а также эпидот-роговообманковая ассоциация акцессориев.

В докладе новосибирских геохимиков **Н. А. Рослякова** и **С. М. Жмодика** приведены общеизвестные данные о геохимии урана, но дан и очень полезный для неспециалистов перечень существующих геолого-промышленных типов гипергенных месторождений урана. *Всего таких типов восемь*; из них наиболее значимым является расположенный преимущественно в Казахстане[3] тип гидрогенных руд, формирующихся на границе выклинивания региональных зон пластового окисления.

В докладе сотрудников ИГЕМ РАН **Е. Э. Тюковой, И. В. Викентьева, Н. В Трубкина** и **Р. И. Выхристенко** проведено сравнение сульфидной минерализации вмещающих пород двух золоторудных регионов – зеленосланцево-измененных флишевых верхнепалеозойских и мезозойских черных сланцев Верхней Колымы и несколько слабее метаморфизованных (пренит-пумпеллиитовая фация) вулканогенно-осадочных отложений силура на Северном Урале. Микрозондовое исследование разнообразных морфотипов пирита и замещающих его сульфидов обнаружило черты большого сходства (при наличии некоторых региональных особенностей). Общими оказались обусловленное контактовым или региональным метаморфизмом замещение пирита пирротином, вызванное этим процессом сбрасывание примеси As из раннего пирита во флюид, последующее формирование новообразованных фаз – поздних мышьяковистых пиритов и арсенопирита. Авторы считают, что «*микрогеохимическая ... или кватаронная концепция ... образования мышьяковистого пирита и далее арсенопирита является, по-видимому, фундаментальной и применима к эволюции минеральных фаз системы Fe-As-S независимо от региона*».

15. Техногенные процессы. Экологическая геохимия

В докладе **В. А. Даувальтера** путем опробования донных отложений оз. Имандра на 12 станциях, с последующим факторным анализом выявлены три фактора, определяющих загрязнение донных осадков промышленными стоками. Фактор 1 (ответственный за 37 % общей дисперсии) – это сбрасываемые в озеро отходы добычи и обогащения апатито-нефелиновых руд ОАО «Апатит». Фактор 2 (23 % дисперсии) – влияние комбината «Североникель», а фактор 3 (10 % дисперсии) – главным образом влияние стоков Оленегорского ГОКа.

Московский геохимик **В. П. Шевченко** и его коллеги из ИО РАН, МГУ и Архангельска провели изучение донных осадков оз. Пежихерье, расположенного на территории Кенозерского национального парка на юго-западе Архангельской области. Это дало возможность выбрать станцию с природным геохимическим фоном, не искаженным техногенным загрязнением. В результате опробования колонок длиной 80 см были получены геохимические характеристики высокоуглеродистых осадков с максимальным возрастом около 250–300 лет – т. е. с конца XVII – начала XVIII веков. Состав осадков оказался по преимуществу литогенным (содержания

[3] В открытие и изучение этих месторождений вложен огромный труд российских (советских) геологов, но теперь об этом «не принято» вспоминать. В итоге в настоящее время Казахстан стал крупнейшим в мире (!) экспортером урановых руд – и Россия вынуждена их покупать...

большинства элементов-примесей, нормированные по «неподвижному» скандию, близки к околокларковым для континентальной земной коры, т. е. коэффициенты обогащения $Эл/Sc_{осадок}/Эл/Sc_{земная\ кора}$ близки к 1. Однако для сульфофильных Zn, Pb, Sb, Bi коэффициенты обогащения оказались больше 3, что можно приписать биогенному [или органогенному] накоплению. При этом накопление Pb, Sb в верхнем слое 0–5 см явно аномально, что требует уже допущения и индустриального (эолового) вклада этих элементов в молодые осадки – с начала индустриальной эры в Европе.

В докладе екатеринбуржских экологов-геохимиков **А. А. Селезнева** и **И. В. Ярмошенко** предлагается методика оценки экологического состояния городской среды путем опробования техногенных отложений *«понижений рельефа урбанизированной среды»* – проще говоря, осадков из луж на улицах и во дворах. В этих осадках, в которых депонируются все компоненты, как природные, так и техногенные (антропогенные), с помощью прецизионных методов определяются содержания токсичных тяжелых металлов и активность изотопа цезия-137. Поскольку ^{137}Cs является полностью техногенным, изучение корреляции его активности с содержаниями токсичных металлов позволяет нетривиальным способом оценить фоновые (природные) концентрации сидерофильных и сульфофильных металлов (Ni, Fe, Mn, Co, Pb, Zn, Cu) и тем самым объективно судить об уровне загрязнения.

* * *

Как известно, ни один научный форум не обходится без странных выступлений, и никакой оргкомитет не в состоянии полностью отфильтровать такие доклады. Показательным примером на данном совещании является доклад петербуржского профессора В. Н. Мораховского, претендующий на сопоставление седиментосферы Земли с седиментосферой Марса (!), но в действительности (даже сокращенный на треть) представляющий собой бессмысленный набор слов типа «прогресс», «регресс», «ретрогенез», «креативность», «деструкция», «эдафосфера» и т. д., не имеющих отношения ни к литогенезу, ни к геохимии. К тому же типу докладов можно отнести предложение сыктывкарца С. Н. Рябинкина, в категорической форме требующего от литологов (уже далеко не впервые) применять так называемый коэффициент Лейфмана–Вассоевича – вне всякой связи с темой настоящего совещания. В «сухом остатке» от довольно заумного доклада сыктывкарского географа и эколога М. П. Тентюкова остается лишь одно бесспорное положение: *«...аэрозольное загрязнение ландшафтов сопровождается определенными геохимическими явлениями и эффектами»*. К сожалению, об этих явлениях и эффектах, несомненно важных для тематики настоящего совещания, в докладе не сказано ни одного конкретного слова; автор везде ограничивается лишь крайне общими высказываниями типа *«...определенную роль ... играет осаждение растворимых аэрозолей, которые в ландшафтах могут выступать в качестве своеобразных геохимических интермедиатов, инициирующих развитие ландшафтно-геохимических процессов, являющихся не типичными для конкретных природно-климатических условий»*. Киевские геологи Г. С. Компанец и М. С. Ковальчук попытались выявить геохимические особенности разновозрастных и разнофациальных красноцветных отложений разных регионов Украины, обладающих общим признаком – повышенными содержаниями меди. Это три аридные красноцветные толщи: континентальная (нижний девон Львовского палеозойского прогиба), лагунная (верхняя юра Преддобруджинского прогиба) и морская (неоген Предкарпатского прогиба). К сожалению, работа выполнена крайне непрофессионально (не указано даже число анализов), что позволило авторам сделать лишь весьма общий и совершенно тривиальный вывод: *«...основными факторами накопления микроэлементов в осадках морского бассейна являются фациальные условия формирования осадков, физико-химическая обстановка (окислительная или восстановительная) среды седиментации и, естественно, формы миграции элементов; общее содержание микроэлементов закономерно повышается от песчаников к глинам»*.

В целом же можно констатировать, что Сыктывкарский форум – 2014 «Геохимия литогенеза» заметно обогатил литологическую геохимию новыми данными и плодотворными концепциями.

Литература

1. *Аплонов С.В., Лебедев Б.А.* Нафторудогенез: пространственные и временные соотношения гигантских месторождений. М.: Научный мир, 2010. 224 с.

2. *Гордеев В.В.* Геохимия системы река-море. М.: ИП Матушкина, 2012. 482 с.

3. *Гурский Ю.Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. М.: ГЕОС, 2003. Т. 1. 332 с.

4. Там же. 2007. Т. 2. 450 с.

5. *Демина Л.Л., Галкин С.В.* Биогеохимия микроэлементов в гидротермальных экосистемах. М.: ГЕОС, 2013. 260 с.

6. Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах.: Материалы Российского совещания с международным участием (Сыктывкар: 20–22 марта 2012). Сыктывкар: Геопринт, 2012. 204 с.

7. *Кравчишина М. Д.* Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав. М.: Научный мир, 2009. 264 с.

8. *Леонова Г. А., Бобров В. А.* Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов. Новосибирск: Гео, 2012. 314 с.

9. *Юдович Я. Э.* Рецензия на книгу Г. А. Леоновой и В. А. Боброва Геохимическая роль планктона... // Биосфера, 2013. Т. 5, № 3. С. 359–363.

10. *Лисицын А. П.* Атмосферная и водная взвесь как исходный материал для образования морских осадков // Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1955. Т. 13. С. 16–22.

11. *Лисицын А. П.* Гидротермальные системы Мирового океана. Поставка эндогенного вещества // Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики. М.: Наука, 1993. С. 147–245.

12. *Лисицын А. П.* Лавинная седиментация и перерывы в осадкообразовании в морях и океанах. М.: Наука, 1988. 309 с.

13–14. *Лисицын А.П.* Ледовая седиментация в Мировом океане. М.: Наука, 1994. 448 с. *Lisitzin A. P.* Sea-Ice and Iceberg Sedimentation in the Ocean. Recent and Past. Berlin: Springer, 2002. 563 pp.

15. *Лисицын А. П.* Маргинальный фильтр океанов // Океанология, 1994. Т. 34. № 6. С. 735–747.

16. *Лисицын А.П.* Новый тип седиментогенеза в Арктике – ледовой морской, новые подходы к исследованию процессов // Геология и геофизика, 2010. Т. 51. № 1. С. 18–60.

17–18. *Лисицын А. П.* Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 438 с. *Lisitzin A. P.* Sedimentation in the World Ocean. Tulsa, SEPM Spec. Bull., 1972. № 17. 128 pp.

19–20. *Лисицын А.П.* Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы «живого океана» // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 1. С. 15–48. *Lisitzin A. P.* Sediment fluxes, natural filtration and sedimentary systems of a «Living Ocean» // Russian Geology and Geophysics. Special Issue. Novosibirsk: SB RAS, 2004. V. 45. P. 12–43.

21–22. *Лисицын А. П.* Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия. М.: Наука, 1978. 392 с. *Lisitzin A. P.* Oceanic Sedimentation. Lithology and Geochemistry. – Washington, D.C.: Amer. Geoph. Union, 1996. 400 pp.

23. Минеральные индикаторы литогенеза: Материалы Российского совещания с международным. участием (Сыктывкар: 14–17 марта 2011). – Сыктывкар: Геопринт, 2011. 332 с.

24. *Немировская И. А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.

25. *Ткачев Ю. А.* Проблема процентных величин в минералогии, петрографии и геохимии. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 27 с.

26. *Ткачев Ю. А., Юдович Я. Э.* Статистическая обработка геохимических данных: Методы и проблемы. Л.: Наука, 1975. 233 с.

27. *Фор Г.* Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989. 590 с.

28. *Холодов В. Н., Недумов Р. И.* О геохимических критериях появления сероводородного заражения в водах древних водоемов // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1991, № 12. С. 74–82.

29. *Шевченко В. П.* Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике. М.: Наука, 2006. 226 с.

30. *Шишлов С. Б.* Структурно-генетический анализ осадочных формаций. СПб.: СПб. горн. ин-т, 2010. 276 с.

31. *Юдович Я. Э.* Проблемы геохимической диагностики фаций седиментогенеза: Матер. к школе-семинару (Томск, 20–27 ноября 2007). Томск: Дельтаплан, 2007, 188 с.

32. *Юдович Я. Э., Беляев А. А., Кетрис М. П.* Геохимия и рудогенез черносланцевых формаций Пай-Хоя. СПб: Наука, 1998. 366 с.

33. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимические и минералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 412 с.

34. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Геохимические индикаторы литогенеза: (Литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 740 с.

35. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988, 272 с.

36. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 564 с.

37. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Основы литохимии. СПб: Наука, 2000. 479 с.

38. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994, 304 с.

39. *Юдович Я. Э., Шишкин М. А., Лютиков Н. В., Кетрис М. П., Беляев А. А.* Геохимия и рудогенез черных сланцев Лемвинской зоны Севера Урала. – Сыктывкар: Пролог, 1998. 340 с.

40. *Ketris M. P., Yudovich Ya. E.* Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. Coal. Geol., 2009. Vol. 78, № 1, P. 135–148.

41. *Lisitzin A. P.* Arid sedimentation in the oceans and atmospheric particulate matter. Russian Geology and Geophisics, 2011. V. 52. P. 1100–1133.

42. *Nesbitt H. W., Young G. M.* Formation and diagenesis of weathering profiles // J. Geol., 1989. Vol. 97, № 2. P. 129–147.

ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ

Катагенез органического вещества доманика и его моделирование по данным ^{13}C ЯМР спектроскопии керогена

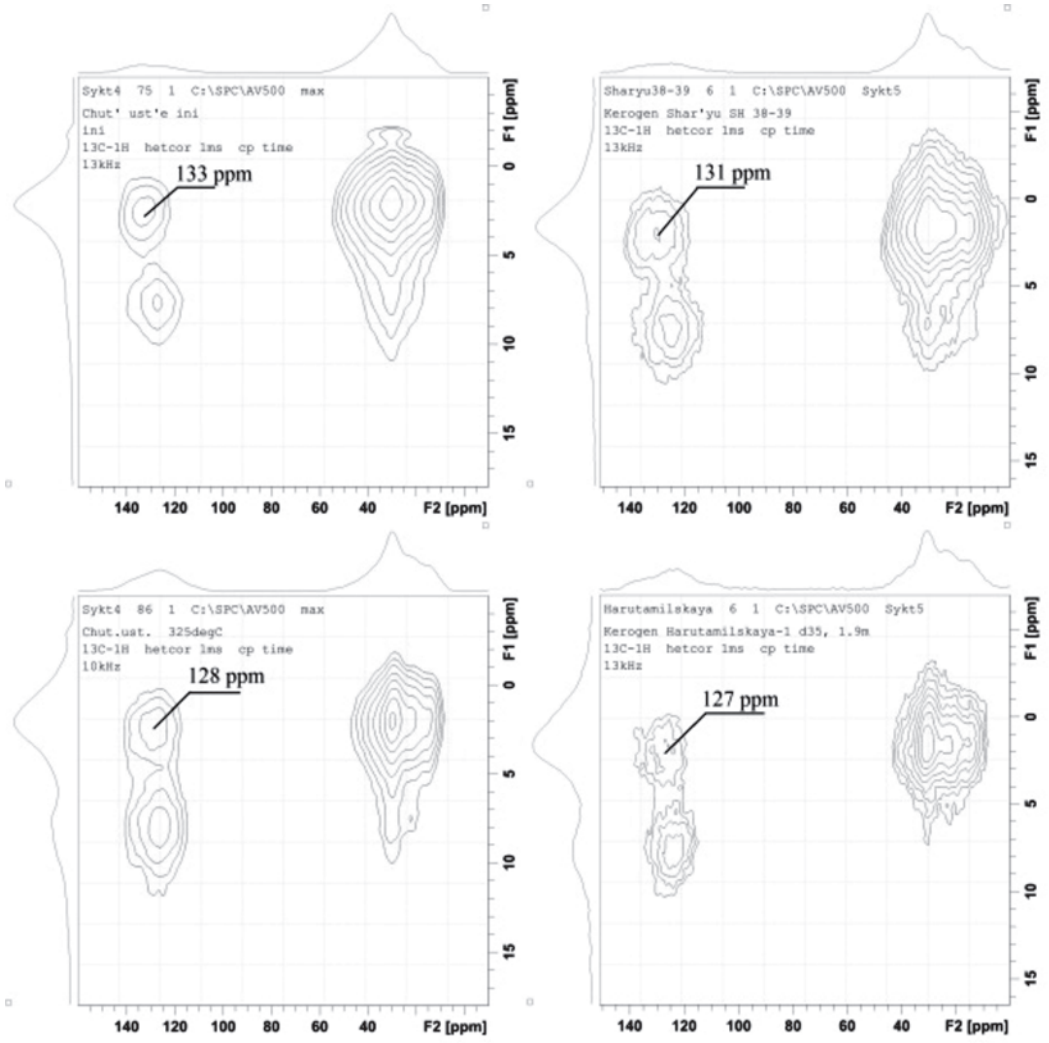
Д. А. Бушнев[1], Н. С.Бурдельная[1], М. В. Мокеев[2]
[1]ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,
[2]ИВС РАН, Санкт-Петербург
boushnev@geo.komisc.ru

Проведённые ранее исследования [1, 2] показали изменения в составе органического вещества позднедевонских и позднеюрских углеродистых пород, которые происходят при искусственном созревании органического вещества при гидротермальном воздействии на породу в автоклавах. Фиксируются изменения биомаркерных коэффициентов, отражающих зрелость органического вещества, показатели, получаемые при пиролизе Rock-Eval, изотопный состав углерода фракций термобитума и остаточного керогена. Методом спектроскопии ^{13}C ЯМР в твёрдом теле установлено [3], что структура остаточного керогена претерпевает вполне определённые изменения с ростом температуры обработки породы в автоклаве в присутствии воды. Эти изменения заключаются в увеличении отношения доли ароматического углерода к алифатическому, остаточному накоплению метильных групп по сравнению с метиленовыми звеньями, перераспределению замещённого ароматического углерода в межциклический при относительной стабильности замещённого водородом ароматического углерода.

Мы полагаем, что большое значение имеет оценка правильности моделирования катагенеза. Для этой оценки мы сопоставляем результаты, полученные при лабораторном моделировании катагенеза и анализ естественных серий пород, содержащих однотипное органическое вещество, разных стадий катагенеза. Доманиковые породы позднего девона предоставляют нам возможность такого сравнения.

Одним из наиболее детально раскрывающих структуру керогена видов исследований методом ^{13}C ЯМР спектроскопии в твёрдом теле являются спектры ^{1}H-^{13}C HETCOR, отражающие взаимодействие между протонами и атомами углерода. При этом, в зависимости от условий ЯМР эксперимента могут учитываться как взаимодействия только непосредственно связанных атомов, так и пространственно удалённых друг от друга. Сигнал взаимодействующих протонов ^{1}H и ^{13}C называется **кросс-пиком**.

Рассмотрим обнаруженное нами изменение химического сдвига по углероду кросс-пика между протонами алифатических цепей и углеродом ароматических ядер. Увеличение температуры гидротермального воздействия на породу, содержащую органическое вещество, приводит к смещению кросс-пика в сильное поле. Сдвиг по углероду меняется от 133 до 128 ppm в случае доманиковых пород, от исходного образца (р. Чуть) до прогретого при температуре 325 °С. Это изменение химического сдвига соответствует изменению величины T_{max} от 413 °С для исходной породы до 427 °С для породы после автоклавирования. Нами получены HETCOR спектры доманикового керогена из разреза р. Шаръю (Ш-38/39, Ш-40/41) и скважины 1-Харутамылькская. Значения T_{max} по пиролизу Rock-Eval этих образцов равны 420, 429 и 440 °С, соответственно. Химический сдвиг обсуждаемого кросспика составляет 131 в обоих исследованных керогенах р. Шаръю и 127 ppm в спектре керогена скважины 1-Харутамылькская.



^{1}H-^{13}C HETCOR спектры ЯМР керогена. Вынесено значение химического сдвига по углероду кросс-пика между протонами алифатических цепей и углеродом ароматических ядер.

В результате можно однозначно заключить, что и естественный и искусственный термальный катагенез ведут к однонаправленным изменениям в структуре ароматических ядер керогена. Эти изменения заключаются в трансформации алкилзамещённого углерода в углерод межциклический. Важно указать, что скорость этого процесса, относительно изменений значения T_{max}, для естественного катагенеза и его автоклавного моделирования не эквивалентны. Очевидно, что перестройка ароматической структуры керогена в условиях модельного эксперимента происходит быстрее по сравнению с природным катагенезом в шкале значений T_{max} по пиролизу Rock-Eval. С другой стороны вполне возможно, что шкала T_{max} для природного катагенеза имеет определённые особенности в интерпретации для искусственного повышения зрелости органического вещества.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН № 12-М-57-2047.

Литература:

1. *Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С.* Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия, 2013. Т. 53. № 3. С. 163–170.

2. *Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А., Мокеев М. В.* Экспериментальное моделирование катагенеза средневолжского горючего сланца // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2012. № 11. С. 18 – 22.

3. *Burdelnaya N. Bushnev D. Mokeev M. Dobrodumov A.* Experimental study of kerogen maturation by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // Fuel, 2014, vol. 118, pp. 308-315.

Функция распределения концентраций компонентов в геологических пробах

Т. И. Иванова, Ю. А. Ткачев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
tkachev@geo.komisc.ru

Составы геологических проб, каким бы образом они ни выражались: в долях, процентах, промилле или в граммах на тонну, характеризуются неотъемлемым свойством – замкнутостью, т. е. постоянством суммы компонентов в каждой пробе. Это свойство порождает несколько проблем при содержательной интерпретации данных.

На первую проблему обратил внимание и начал её исследование Ф. Чейз [9]. Она заключается в том, что пирсоновский коэффициент корреляции, замечательно зарекомендовавший себя как мера сходства в поведении случайных величин, для характеристики поведения компонентов проб недостаточно корректен. Как минимум два компонента в любой замкнутой системе обязательно находятся в отрицательной зависимости, никак не отражающей существа процессов, формирующих состав, а являющейся математическим артефактом. Этой проблеме посвящено огромное число работ, как оригинальных [10, 18, 8 и др.], так и обобщающих [5], но до конца она так и не решена. Достаточно напомнить некоторые из современных многочисленных работ, в которых ищется глубокий геохимический смысл в том, что по мере нарастания концентрации каких-нибудь главных компонентов в сумме к 100 % коэффициент корреляции между ними приближается к значению, равному –1 [2].

Вторая проблема заключается в том, что искажаются функции распределения случайных величин, составляющих замкнутую систему. Единственной известной нам на эту тему является работа [6], в которой получено решение для многомерной (по числу компонентов) плотности вероятности. Но оно не подкреплено ни численным примером, никак не комментировано и потому вызывает у нас сомнение.

С помощью компьютерного моделирования мы исследовали простейшую, трехкомпонентную замкнутую систему с математическими ожиданиями компонентов $\mu_{Fe} = 80$ %, $\mu_{Ca} = 17.5$ %, $\mu_{Ti} = 2$ % со средними квадратическими отклонениями, сопоставимыми с матожиданиями и равными 20 %, 5 % и 1 %, соответственно. Каждый компонент был распределен согласно Гауссовскому закону. Целью исследования было установить, как меняется *симметричное*, распределение (в частности, по нормальному закону) случайных величин в исходной *не замкнутой* системе при её пересчете *в замкнутую* по формулам

$$y_{Fe} = \frac{x_{Fe}}{x_{Fe} + x_{Ca} + x_{Ti}} \cdot 100\%$$
$$y_{Ca} = \frac{x_{Ca}}{x_{Fe} + x_{Ca} + x_{Ti}} \cdot 100\% \qquad (1)$$
$$y_{Ti} = \frac{x_{Ti}}{x_{Fe} + x_{Ca} + x_{Ti}} \cdot 100\%.$$

где x – количества компонентов в абсолютном измерении, (не в процентах к сумме их масс в пробе!), y – то же, в пересчете на проценты к общей массе компонентов.

Основная трудность заключалась в том, что концентрации компонентов – величины положительные, а наши исходные данные, будучи распределенными *нормально*, неизбежно допускали отрицательные значения, если только их средние квадратические отклонения не были очень малы по сравнению с математическими ожиданиями. Такой вариант избавления от отрицательных содержаний рассматривался в упомянутой работе [6], но он не представляет особенного интереса. Мы при моделировании цензурировали получаемые величины по значению 0.0, т. е. отсекали отрицательные значения. Для того, чтобы сохранить симметричность распределения, было очень важно, что отсекались также значения $x > 2\mu$. Таким образом, перед процентным пересчетом мы имели симметричные, близкие к нормальным распределения, не содержащие отрицательных значений.

Сравнение статистических параметров полученных процентных величин с исходными приведено в таблицах 1 и 2.

Из таблиц с высокой степенью надежности вытекают следующие выводы:

1. Цензурирование исходных модельных данных не изменяет модельных математических ожиданий компонентов, т. е. оставляют их распределение симметричным.

2. Пересчет на замкнутую (процентную) систему делает распределение «малых» компонентов правоасимметричными, а главных (более 50 %) компонентов – левоасимметричными. Это является математическим артефактом и никак не связано с природой компонентов, как прежде считало большинство исследователей.

3. Анализ «малых» компонентов производится в большинстве случаев атомно-эмиссионным спектральным анализом, погрешности которого распреде-

Таблица 1

Соотношение статистических параметров исходных и полученных их них процентных величин

Тип данных	Компоненты					
	Fe		*Ca*		*Ti*	
	среднее	скво	среднее	скво	среднее	скво
Исходные (x)	80.30	19.55	17.50	5.49	1.97	0.87
Процентные (y)	79.88	6.37	18.05	6.06	2.06	1.08

Таблица 2

Частоты встречаемости в сопоставимых интервалах компонентов до и после пересчета на проценты (2000 «проб»)

Fe до	1	1	10	39	84	197	322	417	398	269	154	66	29	12	1
Fe после	1	0	0	0	0	0	1	3	7	45	159	492	837	383	72
Ca до	6	19	42	83	151	258	322	331	290	216	141	77	42	15	7
Ca после	31	197	614	695	309	111	32	6	3	1	0	0	0	0	1
Ti до	43	73	88	133	159	191	234	209	225	200	149	119	91	49	36
Ti после	263	642	648	317	96	19	10	3	1	0	0	0	0	0	1

лены по логарифмическому закону. Это усиливает правоасимметричность распределения и впечатление логнормальности их природного распределения.

4. С помощью компьютерного моделирования возможна элиминация право- или левоасимметричности распределения, вызванного процентным пересчетом и оценка природного распределения компонентов.

Литература

1. *Иванова Т. И., Ткачев Ю. А.* Спектральный анализ в геологии и геохимии. Екатеринбург: УрО РАН. 2003. 297 с.

2. *Силаев В. И.* Механизмы и закономерности эпигенетического марганцевого минералообразования. Автореф. дисс. д-ра г.-м. наук. Сыктывкар. 2006. 40 с.

3. *Ткачев Ю. А., Юдович Я. Э.* К вопросу о процентных величинах, ложной корреляции и гипотезе Т. Ф. Барта // Научные основы геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых и оценки потенциальной рудоносности магматических и метаморфических комплексов докембрия. Апатиты, 1972. С. 108–113.

4. *Ткачев Ю. А., Юдович Я. Э.* Статистическая обработка геохимических данных. Л: Наука, 1975. 236 с.

5. *Ткачев Ю. А.* Проблема процентных величин в минералогии, петрографии и геохимии. Сыктывкар: Геопринт. 1999. 27 с.

6. *Фаас А. В., Сарманов О. В.* О распределении процентных величин// Вопросы математической геологии. Л.: Наука, 1968. С. 111–118.

7. *Aitchison J.* A New Approach to Null Correlation of Proportions// Mathematical Geol. 1981. V. 13, No. 2. P. 175–188.

8. *Bartlett N. R, Darroch J. N.* Regression and correlation of bounded-sum variables// Vistelius Commemoration Volume, 1978.

9. *Cheyes F.* A petrographic criterion for the possible replacement origin of rocks// Am. J. Sci 1948. 246. P. 413–420.

10. *Chayes F.* On correlation between variables of constant sum//Jour. Geophys. Res. 1960. V. 65. P. 4185–4193.

11. *Chayes F. Kruskal W.* An approximate statistical test for correlations between proportions/ /Jour. Geol. 1966. V.74. No. 5, pt. 2. P. 692–702.

12. *Connor R. J., Mosimann J.E.* Concepts of independence for proportions with a generalization of the Dirichlet distribution//Jour. Amer. Statist. Assoc. 1969. V. 64. P. 194–206.

13. *Kendall M. G, Stuart A.* The advanced theory of statistics. V. 1//London: Charles Grifin and Co. Ltd. 1963. 433 p.

14. *Krumbein W. C.* Open and closed number systems stratigraphic mapping//Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists. 1962. V. 46. P. 2229–2245.

15. *Mosimann J.* On the compound multinomial distribution, the multivariate redistribution, and correlations among proportions//Biometrika. 1962. V. 49. P. 65–82.

16. *Pearson K.* On a form of spurious correlation, etc./ /London: Proc. Roy. Soc. 1896–1897. V. 60. P. 489–502.

17. *Ratcliff D.* Topics on independence and correlation for bounded-sum variables// Ph.D. Thesis, The Flinders University of SouthAustralia. 1971.

18. *Sarmanov O. V., Vistelius A. B.* On the correlation of percentage values//Doklady Akad. NaukSSSR. 1958. V. 126. P. 22–25.

Возможности рентгенографии для идентификации природного органического вещества

Е. Н. Котельникова
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
elena@ek7740.spb.edu

Судя по литературе, в изучении происхождения, накопления, преобразования и миграции природного органического вещества достигнут определенный прогресс. Однако нельзя не заметить и того, что успехи в изучении минерального состава, кристаллохимии, физических свойств такого вещества существенно скромнее, несмотря на длительную историю его изучения. Обычно это справедливо связывают со спецификой строения, состава, фазового и агрегатного состояний природных органических образований. Как правило, они представляют собой дисперсные механические и/или изоморфные и/или полиморфные смеси молекулярных кристаллических и/или ротационно-кристаллических и/или аморфных веществ. Очевидно, что все перечисленное, даже в отсутствие примесей неорганических соединений, создает трудности для идентификации природного органического вещества. Отсюда становится понятным, почему представления о кристаллохимии природных органических веществ базируются в основном на результатах изучения их синтетических аналогов.

Обычно для изучения органического вещества в природных образованиях привлекаются хроматография и спектроскопические методы, прежде всего ИК-спектроскопия. Как правило, использование этих методов позволяет установить сам факт присутствия того или иного органического вещества в горных породах и в лучшем случае определить его химический состав. Разумеется, такие данные полезны сами по себе. Однако они не позволяют составить представление о том, как устроены природные органические соединения и их композиции, – (1) какой набор кристаллохимических характеристик (сингония, пространственная группа, параметры элементарной ячейки и др.) им присущ, (2) какие термические деформации и полиморфные превращения они испытали и, что может быть особенно важно, (3) в какой форме (твердые растворы, механические смеси, иные композиции) они присутствуют в природных образованиях. Для решения перечисленных задач необходимо использование дифракционных методов, например, таких как рентгенография и терморентгенография. Однако применение этих методов к изучению непосредственно природных органических образований в отсутствие представлений об их кристаллохимии вряд ли приведет к успешной достоверной интерпретации экспериментальных данных. Принципиальную помощь в решении перечисленных и иных задач могут оказать результаты модельных экспериментов с химически чистыми (синтетическими) веществами и их смесями (бинарными, тройными, поликомпонентными) известного молекулярного состава, синтезированными из разных сред и в широких диапазонах температуры. Полученные данные могут оказаться полезными не только для решения задач диагностики, но и для характеристики ряда природных процессов, протекающих в приповерхностных земных оболочках. Дело в том, что температурному интервалу существования природного органического вещества в том или ином фазовом состоянии могут отвечать колебания температуры разных горизонтов земной коры, а в отдельных случаях, даже, суточные и сезонные колебания температуры земной поверхности.

Для идентификации природного органического вещества разработана методика, включающая в себя использование методов рентгенографии, терморентгенографии и хроматографии [3, 5]. Предлагаемая методика позволяет определить (1) механическую и/или изоморфную природу смеси, (2) фазовый состав и/или гомологический состав смеси, (3) полиморфную модификацию твердого раствора, (4) характер распределения гомологов по числу атомов углерода, (5) параметры и тип («обычная» и/или сверхпериодическая) элементарной ячейки твердого раствора, в том числе поликомпонентного, (6) характер термических деформаций и полиморфных превращений композиций разного состава и природы. С использованием этой методики изучен ряд типичных представителей органических веществ.

В качестве примеров рассматриваются результаты изучения природных и синтетических соединений в гомологических рядах н-алканов (н-парафинов) C_nH_{2n+2} (n = 17–36) [4, 7] и одноосновных карбоновых (жирных) кислот $C_nH_{2n}O_2$ (n = 11–26) [6, 10] и в хиральных системах энантиомеров двухосновной карбоновой оксикислоты $C_4H_7O_6$ [8] и диастереомеров аминокислоты $C_4H_9O_3N$ [9] и др.

В рамках предлагаемой методики разработана еще и безэталонная экспресс-методика идентификации гомологов и их твердых растворов. Дело в том, что из-за больших значений параметра c дифракционные пики типа 00l, «ответственные» за длину молекулы, располагаются в области очень малых углов

дифракции 2 . Отсюда – большая ошибка в определении межплоскостного расстояния d и соответственно в определении величины параметра *c*. Для устранения экспериментальных ошибок обычно используется внутренний эталон (германий, кремний и др.), однако к области очень малых углов 2 подобрать эталон практически невозможно. В связи с этим предложен иной – безэталонный – способ решения задачи с использованием эмпирических формул, приведенных в [3, 5, 6, 10]. В основу способа положено представление о том, что разница Δ2) между положениями (2) на рентгенограмме соответствующих пиков 00*l* конкретного гомолога (*n*) есть величина постоянная. Результаты расчетов использованы для построения графических зависимостей Δ2) $(00l_i - 00l_j) = f(n)$. Этот же подход (Δ2 между рефлексами типа 00*l*) применен для идентификации полиморфных модификаций у конкретного гомолога (*n*) [3, 10]. В качестве примеров на рис. 2 и 3 показаны такие зависимости для диагностики гомологов разной четности и модификационной принадлежности у н-парафинов и жирных кислот соответственно.

Этот же, но модифицированный подход (Δ2 между парами рефлексов типа *h*00—*hk*0 и 0*k*0—*hk*0) использован для идентификации полиморфных модификаций энантиомеров, диастереомеров, рацематов и их твердых растворов в хиральных системах органических веществ [8, 9]. Очевидно, что предложенная экспресс-методика может оказаться полезной для диагностики других веществ.

Особого внимания заслуживает сверхпериодичность ромбической ячейки многих природных поликомпонентных твердых растворов парафинов [4, 7]. Дается обоснование сверхпериодичности как следствия бимодального или полимодального характера распределения гомологов по числу атомов углерода в молекуле. Игнорирование представлений о сверхпериодичности природных парафиновых композиций часто приводит к ошибкам в их диагностике. Например, по данным хроматографии образец озокерита из месторождения Дагаджик (Туркмения) содержит в своем составе парафиновые гомологи в диапазоне значений $n = 17–41$, а по данным рентгенографии номер *n* преобладающего гомолога в полтора-два раза завышен. Обусловлено это тем, что образец представляет собой механическую смесь из двух твердых растворов, один из которых характеризуется сверхпериодической четырехслойной ромбической ячейкой, и это создает ложный эффект присутствия очень длинноцепочечных гомологов ($n > 41$), отсутствующих на самом деле в составе озокеритов.

Поликомпонентность многих парафиновых композиций раскрывается в эффекте многоступенчатости распада твердого раствора вследствие полиморфного превращения из кристаллического состояния в ротационно-кристаллическое. Интерпретация эффекта

основана на представлении о поэтапном развитии колебательно-вращательного движения молекул разной длины, входящих в состав твердого раствора [3]. Отсюда следует, что нагревание поликомпонентной изоморфной смеси может привести к фракционированию вещества по разным фазовым состояниям, что может представлять технологический интерес [5].

Помимо симметрии, формы и конфигурации молекулы есть еще одна характеристика, которая принципиально отличает органическое вещество от

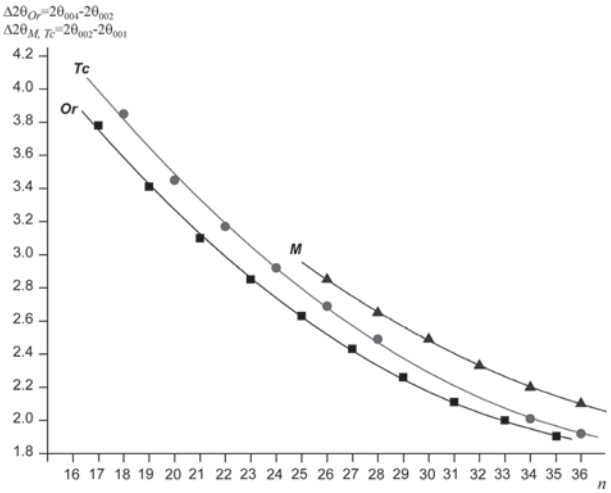


Рис. 1. Зависимость расстояния между рефлексами типа 00*l* ($\Delta 2\theta[002\text{-}001]_{CuK\alpha}$ и $\Delta 2\theta[004\text{-}002]_{CuK\alpha}$) от длины и четности молекулы и от полиморфной модификации н-парафинов. Кружки и треугольники – триклинная и моноклинная модификации *четных* гомологов соответственно; квадраты – ромбическая модификация *нечетных* гомологов.

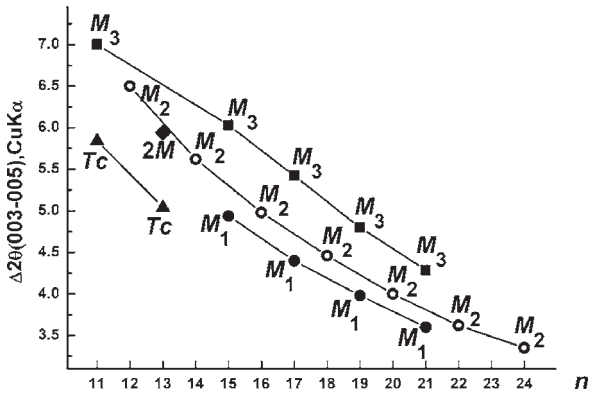


Рис. 2. Зависимость расстояния между рефлексами типа 00*l* ($\Delta 2\theta[005\text{-}003]_{CuK\alpha}$) от длины и четности молекулы и от полиморфной модификации жирных кислот. Полые кружки – моноклинная M_2 модификация *четных* гомологов. Затушеванные кружки, квадраты, треугольники и ромбы – моноклинная M_1, моноклинная M_3, двухслойная моноклинная 2*M* и триклинная *Tc* модификации *нечетных* гомологов соответственно.

неорганического. Это так называемый коэффициент нечетности (НЧ/Ч) – величина отношения нечетных (НЧ) и четных (Ч) молекул. Коэффициент может служить критерием степени преобразования органического вещества в процессах литогенеза [1, 2]. В сравнительно молодых биогенных композициях н-алканов преобладают нечетные гомологи, а в композициях и жирных кислот – четные гомологи. Считается, что в процессе литогенеза происходит выравнивание относительных количеств четных и нечетных гомологов н-алканов (НЧ/Ч → 1).

Нашей группой накоплен также некоторый опыт диагностики методами рентгенографии и терморентгенографии вмещающих нефтеносных пород – глинистых, карбонатных, хемогенных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 12-05-00576.

Литература

1. *Баженова О. К., Бурлин Ю. К., Соколов Б. К., Хаин В. Е.* Геология и геохимия нефти и газа. – М.: МГУ, 2000. 384 с.

2. *Вассоевич Н. Б.* Геохимия органического вещества и происхождение нефти. М.: Наука, 1986. 368 с.

3. *Котельникова Е. Н., Филатов С. К.* Кристаллохимия парафинов. СПб: Нева, 2002. 352 с.

4. *Котельникова Е. Н., Платонова Н. В., Филатов С. К.* Диагностика и термические фазовые превращения биогенных парафинов // Записки РМО, 2007. № 1. С. 124–141.

5. *Котельникова Е. Н., Платонова Н. В., Филатов С. К.* Методика диагностики состава, строения и термических фазовых превращений твердых углеводородов парафинового ряда // Журнал Экспозиция Нефть Газ, 2008. 2/Н, 59. С. 90–92.

6. *Ли А. В., Котельникова Е. Н.* Органическая минералогия: н-жирные кислоты и их композиции // Записки РМО, 2008. № 5. С. 48–61.

7. *Чаженгина С. Ю., Котельникова Е. Н., Филатов С. К.* Озокериты: состав, строение, поведение при нагревании / Записки ВМО, 2004. № 5. С. 26–49.

8. *Isakov A. I., Kotelnikova E. N., Kryuchkova L. Yu., Lorenz H.* Effect of crystallization conditions on polymorphic diversity of malic acid RS-racemate // Trans. Tianjin University, 2013. V. 19, № 2. P. 86–91.

9. *Taratin N. V., Lorenz H., Kotelnikova E. N., Glikin A. E., Galland A., Dupray V., Coquerel G., Seidel-Morgenstern A.* Mixed crystals in chiral organic systems: a case study on (R) and (S) ethanolammonium 3-choloromandelate // Journ. Crystal Growth Design, 2012. № 12. P. 5882–5888.

10. *Trushkina J. M., Kotelnikova E. N.* Polymorphism and morphotropy in homologues series of monobasic carboxylic acids $C_nH_{2n}O_2$ (n = 11–21) // Industrial Crystallization (BIWIC 2013), 2013. № 20. – Odense, Denmark. 2013. P. 297–303.

Сопоставление больших массивов данных химических анализов коры выветривания железистых кварцитов Большетроицкого месторождения с петрографическими данными по керну методом самоорганизующихся карт Кохонена

И. И. Никулин

ЗАО «Уралалмаз», Красновишерск

iinikulin@gmail.com

Обработка больших массивов химических анализов (более 1000) для определения петрографических разностей богатых железных руд (БЖР) – одна из запутанных задач в геологии. Это связано, в первую очередь, с большим количеством параметров, которые необходимо учитывать, а также сопоставлять с макроскопическими характеристиками пород в керне. Одним из объективных методов оценки массивного банка данных мы считаем «самоорганизующиеся карты Кохонена» [1, 2].

Самоорганизующиеся карты – разновидность сети Кохонена, которая позволяет не только производить кластеризацию трудно характеризуемых объектов, но и выполнять визуализацию ее результатов с помощью многомерного проецирования. Отличие самоорганизующейся карты от сети Кохонена заключается только в количестве выходных нейронов: в сети Кохонена оно должно соответствовать количеству кластеров, а в карте – количеству сегментов, из которого она должна состоять, то есть размеру карты. Чем выше число сегментов в карте, тем детальнее она представляет распределение признаков объектов. Число входных нейронов карты, как и в сети Кохонена, должно быть равно числу

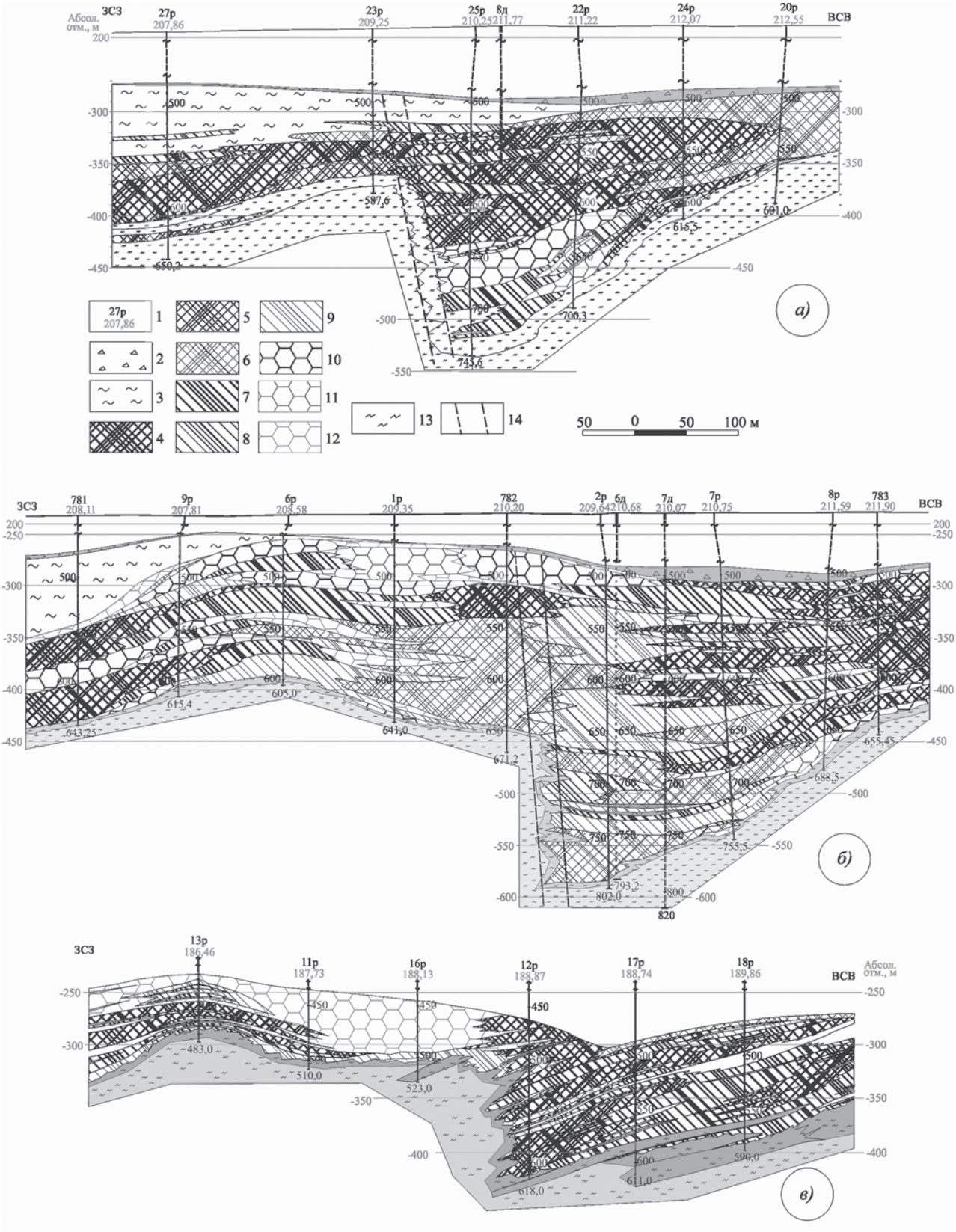


Рис. 1. Разрезы центральной части коры выветривания кварцитов Большетроицкого месторождения КМА.
Примечания: а) разрез по профилю V+400; б) разрез по профилю V; в) разрез по профилю V-400; 1 – номер скв./абс. отм., м; 2 – делювиально-пролювиальные отложения; 3 – сильно выветрелые филлитовидные сланцы; 4–12 типы пород (см. в тексте): 4 – первый; 5 – второй; 6 – третий; 7 – четвёртый; 8 – пятый; 9 – шестой; 10 – седьмой; 11 – восьмой; 12 – девятый; 13 – окисленные кварциты; 14 – тектоническое нарушение

признаков объектов, по которому производится их кластеризация. В итоге вычислений карты наглядно отражают на двумерной картинке каждый химический анализ в одном кластере с другими анализами, близкими по большинству значений.

Макроскопически все породы, слагающие кору выветривания по кварцитам, разделяются на 9 разновидностей: 1) рыхлые-полурыхлые существенно мартитовые серовато-синие до тёмно-синих; 2) слоистые из полурыхлых, полускальных и скальных мартитовые серовато-синие; 3) полускальные и скальные мартитовые с магнетитом и гидрогематитом; 4) рыхлые-полурыхлые существенно гидрогематитовые с гидрогётитом красноватые и буровато-желтые; 5) слоистые из полурыхлых, полускальных и скальных гидрогематитовые с гидрогётитом на карбонатном цементе серые, красноватые и буровато-желтые; 6) полускальные и скальные мартитовые с магнетитом и гидрогематитом на частично карбонатном цементе серые и буровато-красноватые; 7) рыхлые-полурыхлые существенно гидрогётитовые с гематитом и мартитом от бурых до яркожёлтых; 8) слоистые из полурыхлых, полускальных и скальных существенно гидрогётитовые с шамозитом на частичном карбонатном цементе; 9) полускальные и скальные мартитовые существенно гидрогётитовые, сидеритизированные с магнетитом и гидрогематитом бурые и светло-красные. Разрезы через 400 м показаны на рис. 1.

Вычисления неявно схожих характеристик химического состава проводились при помощи программного обеспечения «Дедуктор 5.1» [3] по каждой скважине в общей совокупности признаков (рис. 2): 1) $FeO_{общ.}$; 2) Fe_2O_3; 3) FeO; 4) SiO_2; 5) Al_2O_3; 6) P_2O_3; 7) п.п.п.; 8) CaO; 9) MgO; 10) MnO; 11) $S_{общ.}$; 12) TiO_2. В качестве обучающего материала для искусственных нейронов использовались $RO+R_2O$, R_2O_3 и результаты химическиго анализа скважины 28Р, в которой самое большое количество $FeO_{общ.}$ и больше 80 % рыхлых гематитовых тёмно-синих пород. Затем, на основании полученных карт в автоматическом режиме производилась кластеризация по типам пород с выносом результатов на разрез (рис. 3).

На разрезах, построенных самоорганизующимися картами, видно, что макроскопически границы пород часто разделены неточно. Некоторые рудные пласты охарактеризованы неточно и отнесены

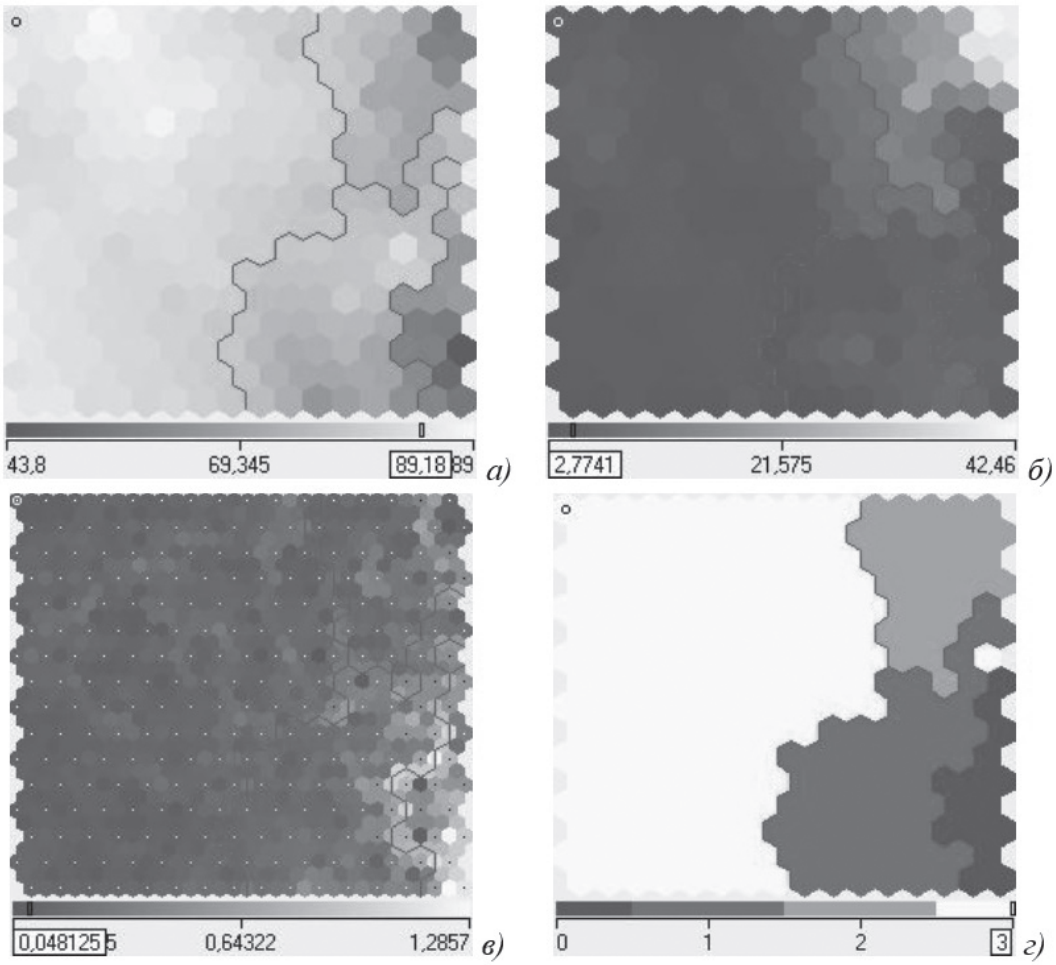


Рис. 2. Произвольная выборка результата расчётов методом самоорганизующихся карт Кохонена: часть первичных данных – а) Fe_2O_3; б) SiO_2 – и конечный результат вычислений – в) матрица расстояний; г) картографические кластеры Кохонена

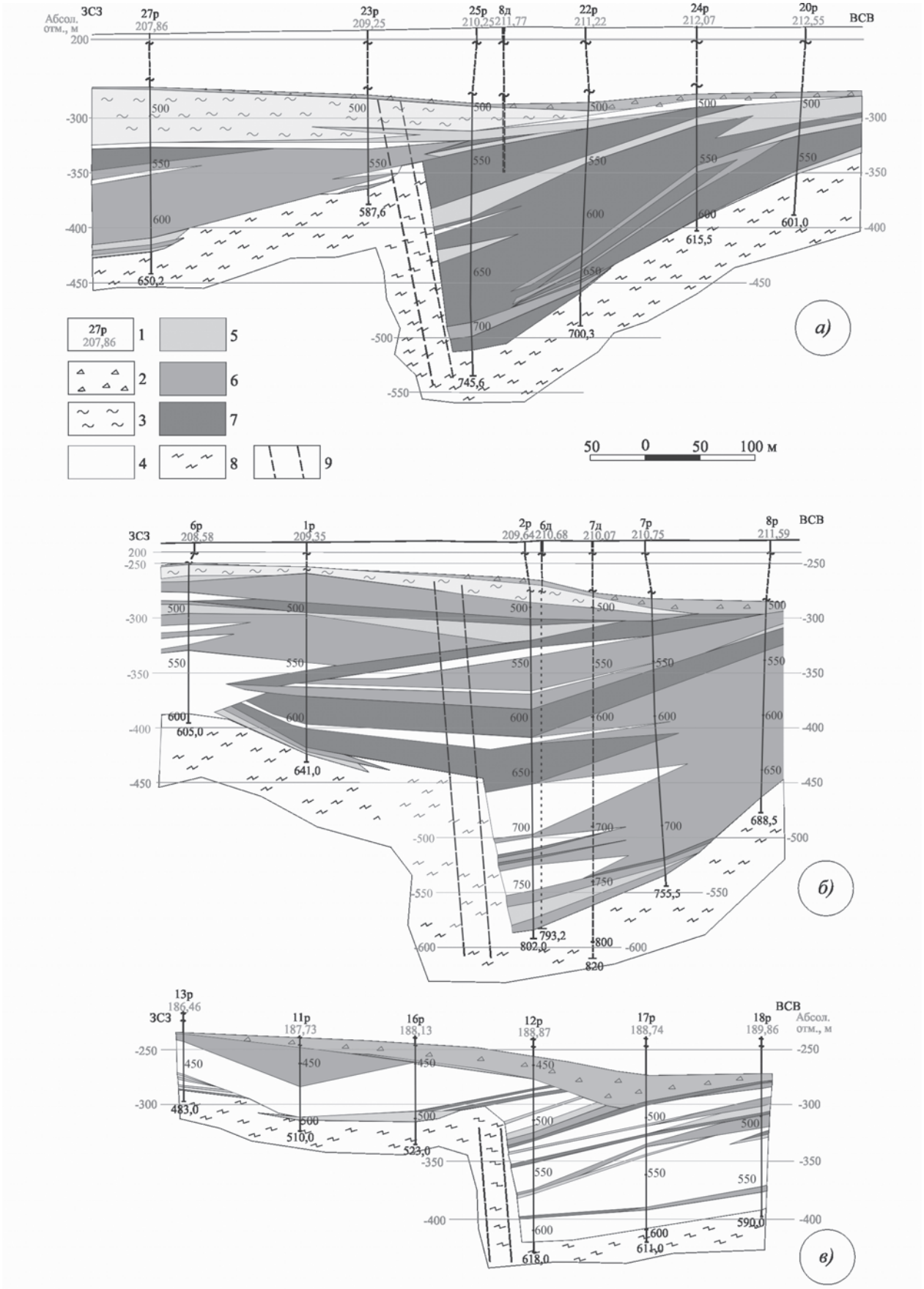


Рис. 3. Разрезы по пересчётам химических анализов методом самоорганизующихся карт Кохонена: а) разрез по профилю V+400; б) разрез по профилю V; в) разрез по профилю V-400; 1 – номер скв./абс. отм., м; 2 – делювиально-пролювиальные отложения; 3 – сильно выветрелые филлитовидные сланцы; 4–7 типы пород (см. в тексте): 4 – первый; 5 – второй; 6 – третий; 7 – четвёртый; 8 – окисленные кварциты; 9 – тектоническое нарушение

к другой разновидности. Зачастую, разновидности слоистых слабосцементированных мартитовых пород приняты за гематитовые сланцы и тому подобное.

Таким образом, аналитические возможности алгоритма работы самоорганизующихся карт Кохонена позволяют решить самые неоднозначные задачи, а также оперативно принять решение при большом количестве имеющихся геологических цифровых данных.

Литература

1. *Дебок Г., Кохонен Т.* Анализ финансовых данных с помощью самоорганизующихся карт. / Пер. с англ. М.: Издательский Дом «АЛЬП И НА». 2001. 317 с.

2. *Кохонен Т.* Самоорганизующиеся карты. / Пер. с англ. М: Бином. Лаборатория знаний, 2008. Серия: Адаптивные и интеллектуальные системы. 656 с.

3. http://www.basegroup.ru/glossary/definitions/som/

Некоторые условия эффективности изучения роли литогенеза в эволюции геологических процессов Земли

А. А. Предовский

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты

mart@geoksc.apatity.ru

Одна из важнейших проблем начинающегося постклассического этапа развития геологии связана с необходимостью разработки общей модельной схемы необратимой и, как представляется автору, достаточно мощной эволюции всех геологических процессов и систем в истории Земли. Поскольку эта история нашей планеты, вероятно, наиболее полно записана в составе и строении супракрустальных толщ стратисферы в современном понимании этого слова [4], постольку необходимо соблюдение некоторых общих условий исследования осадочной компоненты супракрустальных толщ (и в том числе их состава) от раннего архея до современности. Попытка сформулировать эти условия и составляет содержание настоящих тезисов.

Первое условие – сохранение или преемственность по отношению к методологическим принципам изучения геологических объектов и процессов в геологии, что выражалось в разработке и использовании логически простых и основанных на природных фактах классификаций как базовых инструментов исследования (например, для формирований представительных выборок, эталонных групп или значимых показательных параметров). В настоящее время нередки примеры, когда данное условие игнорируется, а выводы по полученным исходным фактическим данным делаются на основании их сравнения с якобы авторитетными «распознавательными диаграммами», которые сами построены на основе умозрительных концепций и, следовательно, могут быть некорректными. В других случаях авторы обходятся вообще без базовых классификационных диаграмм, и прямо обращаются к конкретным, хотя и надежным признакам обстановок литогенеза. Такой подход затрудняет эволюционную интерпретацию, которая более достоверна при сравнении равнозначных таксонов. Наши даже отдаленные предшественники находили возможность сравнения состава разных по возрасту, например, кластитов (граувакк, аркозов, олигомиктов) и мы эту возможность терять не должны. Сравнение по составу подчеркивается здесь по той причине, что именно химический состав осадочных пород – наиболее полноценный ресурс, хранящий память об их происхождении. Минеральный состав существенно меняется в условиях даже слабого регионального метаморфизма, в то время как основные черты химического состава, сохраняющиеся даже при высокой степени регионального метаморфизма, искажаются только под влиянием метасоматизма. Таким образом, первое условие означает потребность группировки, анализа и сравнения исследуемых фактических данных по химизму осадочных пород на уровне сопоставимых таксонов достаточно простых базовых классификаций, обходящихся без генетически спорных представлений, т. е. эмпирического свойства.

При решении задач базовой классификации необходимо иметь в виду, во-первых, несравнимо более высокую сложность и многофакторность природы осадочных пород по сравнению с магматитами, с которыми они, в общем случае, находятся в парагенезе в супракрустальных толщах стратисферы а, во-вторых, методологическое требование построения базовых классификаций тех и других по однотипному алгоритму в связи с перспективой создания количественных модельных схем эволюции геологических процессов. Принципиальная общая

Уровень деления	Наименование (условно)	Содержание
1	Мир	По источникам энергии и пространству развития
2	Царство	По главным чертам механизма формирования
3	Тип	По общему типу химического состава, источникам вещества и др.
4	Класс	По главным особенностям химического, минерального состава и строения.
5	Группа, вид (генотип)	По специфическим особенностям химсостава, минерального состава, строения и процессов формирования

схема базовой классификации горных пород по уровням деления показана в таблице. Как видно из этой таблицы, учет главных особенностей химсостава начинается с третьего уровня деления – типов. Для осадочных образований их намечается не менее 8, причем по распространенности два главенствуют – алюмосиликатный и карбонатный. Можно думать, что создание простой в обращении общей классификации осадочных пород как инструмента исследований практически невозможно. Об этом свидетельствуют многочисленные неудачные попытки. Единственный выход, по-видимому, в разработке эффективных базовых классификаций для каждого типа осадочных пород. Дело осложняется еще и тем, что в царстве осадочных пород реализуются две главные тенденции – дифференциация и смешение. И в каждом случае смешанных осадков придется считаться с тем, что компонент каждого типа несет свою, в чем-то отличающую от других, информацию о происхождении изучаемых пород. Вместе с тем отмеченные трудности говорят еще и об особой ценности и богатстве информационной памяти осадочных пород в том случае, если мы научимся ее прочитывать.

Второе условие связано с тем, что степень проявления регионального метаморфизма супракрустальных толщ возврастает с увеличением их возраста и максимальна для докембрия. Так как докембрий по длительности достигает почти 6/7 геологической истории Земли, то без его учета картина эволюции геологических процессов будет, мягко говоря, неполной. Следовательно, необходимо максимальное привлечение данных по докембрию к делу построения модельной схемы геологической эволюции Земли. Это потребует в свою очередь специальных усилий по распознаванию дометаморфической природы региональных метаморфитов супракрустального докембрия. Объем работы может быть большим, хотя некоторая методическая подготовка к ней была осуществлена [1, 2, 3].

Третье условие состоит в признании и использовании актуального понятия о системах эндогенного и, в данном случае, – осадочного породообразования, природа и работа которых, с учетом фундаментальных положений Н. М. Страхова [5], определяется тремя главными факторами – климатическим, геотектоническим и вулканическим.

Литература

1. *Неелов А. Н.* Петрохимическая классификация метаморфизованных осадочных и вулканических пород. Л.: Наука, 1987. 100 с.

2. *Предовский А. А.* Геохимическая реконструкция первичного состава метаморфизованных вулканно-осадочных образований докембрия. – Апатиты, КФ АН СССР, 1970. 115 с.

3. *Предовский А. А.* Реконструкция условий седиментогенеза и вулканизма раннего докембрия. – Л.:Наука, 1980. 152 с.

4. *Предовский А. А.* Формационный анализ супракрустальных толщ. – Мурманск: МГТУ, 2011. 199 с.

5. *Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза. Т. 1–3. М.: АН СССР. 1960–1962.

Значение коэффициента Лейфмана – Вассоевича в геологии угля и его роль при решении уравнений материального баланса

С. В. Рябинкин
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
ryabinkin@geo.komisc.ru

Все разнообразие свойств углей образовалось под воздействием различных условий первоначального накопления торфяного вещества, а затем в процессе его катагенеза до своего современного состояния. Поэтому угли могут быть систематизированы в одну естественную генетическую классификацию. Тогда положение ряда образцов угля в этой системе должно определить их разнообразные свойства (в том числе и коксующие!). Это послужило для вывода Реньо «...что элементный состав углей одинакового качества колеблется в небольших пределах...» [2].

Один из наиболее старых методов опробования угля – характеристика коксующихся свойств по выходу летучих веществ. Множество классификаций создано на основе показателей изменения элементного состава углей в зависимости от катагенеза органического вещества. При их анализе мы находим прообраз коэффициента Лейфмана – Вассоевича, в частности «...диаграммы Флека, в которой угли различной степени спекаемости разграничиваются по величине $100\frac{H-O/8}{C}$, где H–O/8 свободный водород, а $\frac{O}{8}$ – связанный водород в пересчете на кислород; Ауфгейзера, основанной на учете процентного содержания C, H– и ...» [2]. В СССР одно время разрабатывался коэффициент Панчеко и Клопотова [7] и коэффициент Лейфмана–Вассоевича [1, 6]. Хотя сам коэффициент Лейфмана–Вассоевича первоначально был ориентирован на генерацию углеводородов, все–таки «...наибольший интерес представляет многочисленная группа биосоединений, ... химически близкие к углеводородам кислородные и другие гетероатомные производные, способные в условиях той или иной геохимической зоны превратиться в нефтяные углеводороды ...» [1]. Позднее, уже после кончины Н. Б. Вассоевича, его соавтор опубликовал статью о роли коэффициента Лейфмана-Вассоевича при углефикации, в которой была сделана попытка обобщить и систематизировать «...наступление углефикационного скачка (переход Г–Ж) у мацералов разной природы и структуры...» [6]. Более того, «... различия в составе и свойствах равноуглефицированных витринитов и экзинитов после скачка углефикации заметно снижается на стадии жирных углей и практически исчезает на коксовой стадии ...» и далее «.. происходит сближение полей равноуглефицированных липтинитов и витринитов, начиная с жирных углей, хотя при равном содержании углерода все же липтиниты отличаются более высокими величинами H/C и (H–2·O)/C ...» [6]. В заключении статьи [6] приводится мысль «... несмотря на определенную условность параметра (H–2·O)/C и его расчета, предложенная диаграмма весьма информативна для ... анализа процессов образования и эволюции мацералов ...».

Но этим выводом вовсе не ограничивается значение коэффициента Лейфмана – Вассоевича. Особое значение этот коэффициент приобретает при анализе эволюционного флюидообразования. На это мы вскользь указывали в своих работах. Так в работе [10] «...полученное выражение представляет собой иную форму записи условия равенства коэффициентов Лейфмана – Вассоевича. Анализ этого выражения показывает, что если в процессе углефикации изменение элементного состава ОВ угля происходит таким образом, что в пределах области углеводородно-углекислотной инверсии газоматеринских потенциалов наблюдается равенство значений коэффициентов Лейфмана – Вассоевича, то при одинаковом элементном составе ОВ угля в пределах исходной и завершающей градаций катагенеза оценки величины убыли массы ОВ будут одинаковыми ...» и далее «...приведенные выше выкладки показывают, что при одинаковом элементном составе ОВ угля в пределах исходной и завершающей градаций катагенеза и при условии равенства максимальных значений коэффициента Лейфмана-Вассоевича (в пределах области углеводородно-углекислотной инверсии) величины убыли массы ОВ угля будут одинаковыми. При этом величины углеводородного и углекислотного газоматеринских потенциалов в пределах пред- и постинверсионного этапов будут различными, суммарные значения (для интервала углефикации, включающего пред- и постинверсионный этапы) указанных потенциалов будут равными. Возрастание (в пределах области углеводородно-углекислотной инверсии) для одного из вариантов (первого или второго) максимального значения коэффициента Лейфмана – Вассоевича будет означать и увеличение (для интервала углефикации, включающего и пред- и постинверсионный этапы) убыли массы ОВ, равно как и значения углеводородного или углекислотного газоматеринского потенциала. Напротив, уменьшение (в пределах области углеводородно-углекислотной инверсии) значения коэффициента Лейфмана – Вассоевича со-

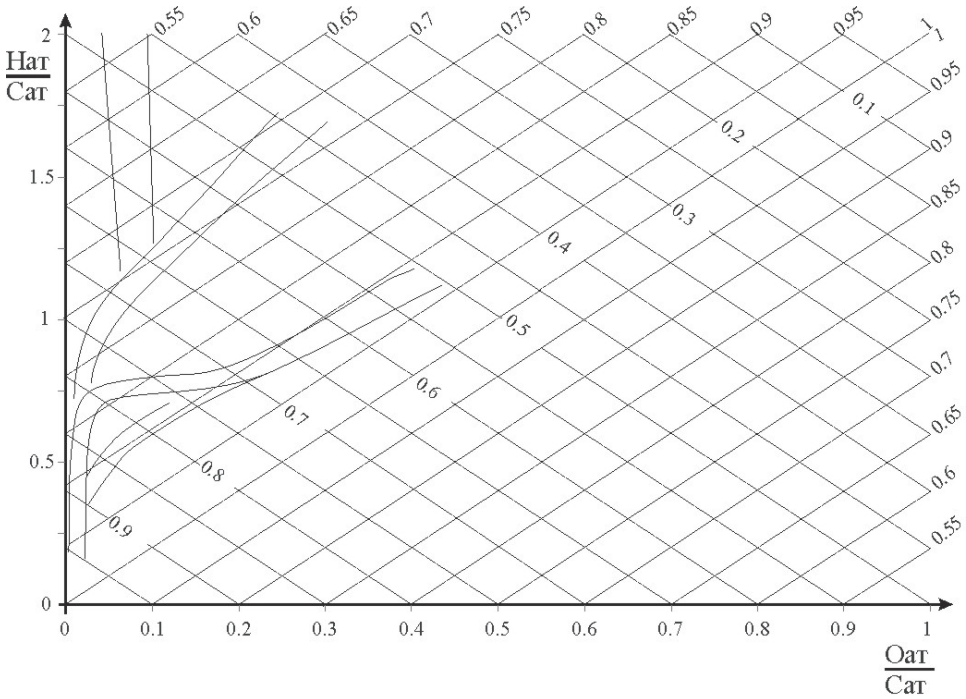


Рис.1 Положение на диаграмме Ван Кревелена линий равных значений (при нулевой) генерации воды (штрих-пунктирная), диоксида углерода (пунктирная) и метана (штриховая) и величина значений каждой линии. В диаграмме использованы сведения из работы [4]

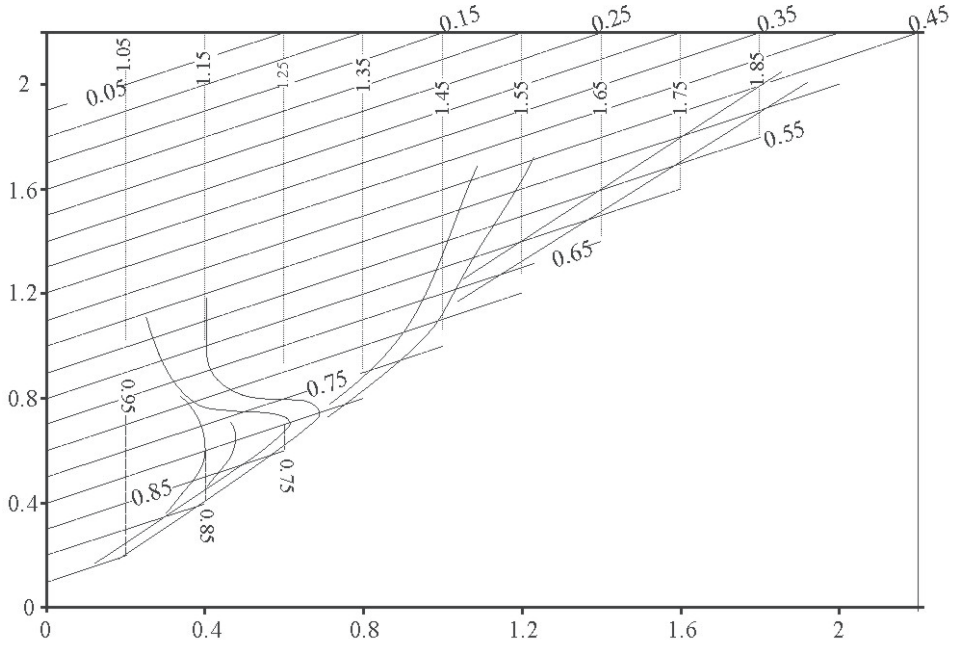


Рис.2 Положение на диаграмме Лейфмана-Вассоевича линий равных значений (при нулевой) генерации воды (штрих-пунктирная), диоксида углерода (пунктирная) и метана (штриховая) и величина значений каждой линии.
В диаграмме использованы сведения из работы [4].

ответствует снижению убыли массы ОВ и его углеводородного или углекислотного газоматеринского потенциала...». А в работе [11] сделан вывод о том, что «положение точки инверсии метанового и углекислотного газогенерационных потенциалов (ГГП) ОВ угля не зависит от состава углеводородной части летучих продуктов углефикации, а определяется динамикой изменения элементного состава ОВ угля, поэтому определить положение этой точки можно с помощью графостатистических диаграмм Ван-Кревелена ...».

Если взять балансовую сторону процесса углефикации [8], то мы приходим к еще более четким и объективным показателям значения коэффициента Лейфмана – Вассоевича. Для этого необходимо внимательно проанализировать, как ведут себя эти показатели, при которых в нулевое значение обращается генерация метана (штриховая), диоксида углерода (пунктирная) и вода (штрих–пунктирная), но надо иметь ввиду, что нулевое значение получается просто путем расчета по формулам [8], с небольшой поправкой для перехода в атомные отношения, а сам расчет производится по методике, изложенной в [3] (рис. 1 и 2). Надо отметить, что в работе [6] весьма своеобразно отмечается роль генерации флюидов в катагенезе. Кроме того, этот вывод по-новому заставляет взглянуть на генерацию летучих продуктов при диагенезе и катагенезе углей и торфа, а именно на тот неоспоримый факт, что выбор коэффициента убыли органического вещества углей (и не только!) значительно шире и многообразнее приводимых в литературе сведений [9].

Все это замечательно иллюстрирует мысль [5] о том, что «... метаморфизацию органического вещества и образование углеводородных флюидов следует рассматривать как две стороны единого процесса ...».

Таким образом, мы приходим к замечательному выводу – коэффициент Лейфмана – Вассоевича незаслуженно оказался в забытьи.

Эти тезисы послужат первым импульсом к возобновлению интереса к этому замечательному коэффициенту!

Литература

1. *Вассоевич Н. Б., Лейфман И. Е.* Об оценке нефтематеринского потенциала / Доклады АН СССР, 1977. Том 234, № 4. С. 884–887.

2. Геолого–химическая карта Донецкого бассейна. Вып.V. Химия, геология, петрография и рентгенография донецких углей. Москва, Харьков: Укргостоптехиздат, 1941. 517 стр.

3. *Данилина Н. И., Дубровская Н. С., Кваша О. Г.* Численные методы: Учебник для техникумов. – М.: Высшая школа, 1976. 368 стр.

4. *Ван Кревелен Д. В., Шуер Ж.* Наука об угле. Москва, Госгортехиздат, 1960. 303 стр.

5. *Левенштейн М. Л.* Основные проблемы регионального метаморфизма углей // Геология угольных месторождений. Т.1. Москва, Наука. С. 113–123.

6. *Лейфман И. Е.* Графостатистический анализ мацералов углей по атомным соотношениям водорода / Химия твердого топлива, 1988. № 4. С. 9–17.

7. *Панченко С. И, Клопотов И. К.* Классификация спекающихся углей / Кокс и химия, 1959. № 3. С. 6–14.

8. *Рогозина Е. А.* О балансовой стороне процесса углефикации рассеянного органического вещества пород // Геохимический сборник. Вып. 10. Ленинград, 1969. С. 159–163. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 279.)

9. *Рогозина Е. А.* Состав, зональность и масштабы генерации газов при катагенезе органического вещества гумусовых углей / Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2008. № 3. С.1–18. http://www.ngtp.ru/rub/1/38_2008.pdf

10. *Рябинкин С. В.* Газоматеринский потенциал органического вещества углей и проблема его количественной оценки // Геология горючих ископаемых европейского Севера России. Сыктывкар, 1998. С. 98–112. (Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО РАН; Вып. 97).

11. *Рябинкин С. В.* Область инверсии газогенерационного потенциала органического вещества углей / Доклады РАН, 1996. Т. 1996. № 3. С. 387–389.

Степень восстановимости палеотемператур по палинологическим данным информационно-логическим и корреляционно-регрессионным методами

Ю. А. Ткачев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
tkachev@geo.komisc.ru

Из биологии известно, что главными факторами, определяющими обилие растительности и её продуктивность, являются тепло и влага. Выбрав в качестве показателя тепла *годовую сумму температур* выше 5 °С (или 10 °С), а показателя влаги – увлажненность (отношение годовой суммы осадков к среднегодовому коэффициенту испарения *H/E*, С. С. Савина и Н. А. Хотинский [4] составили в этих координатах график. На нём точки – средние характеристики природно-географических зон (и пределы их колебаний – отрезки) хорошо легли на прямую, соединяющую тундру (высокий коэффициент увлажнения и малая сумма температур) и пустыню (ничтожный коэффициент увлажнения и большая сумма температур). Изучая осадочные породы, в том числе обилие в них пыльцы и видовой состав растительности, авторы решают этим методом, названным ими *зональным*, обратную задачу – реконструкцию палеоклиматов.

Отметим, что палеоботаническое, в частности, палинологическое исследование осадочных толщ позволяет непосредственно закартировать природно-географические зоны, а палеотемпературы и коэффициент увлажнения в них назначить по аналогии с современными зонами, снятыми с упомянутого графика. Точность оценки этих климатических показателей весьма невелика: по сумме температур вегетационного периода – около ±500°, по коэффициенту увлажнения ± 0.3 ед. для пустыни и около ~±1.0 ед. для тундры. Это замечание распространяется и на другие способы оценок, так или иначе использующие зональный метод.

По-видимому, В. А. Климанов [1] был первым, кто попытался оценить палеотемпературы *непосредственно по палинологическим данным* без промежуточного звена – картирования природно-географических зон изучаемого промежутка времени. Как указывает В. А. Климанов, этот *информационно-логический метод* оценки он заимствовал у Ю. Т. Пузаченко [3], разработанный последним для медико-географических реконструкций. У специалистов по медицинской географии метод получил блестящие отзывы. В дальнейшем В. А. Климанов называл «свой» метод *информационно-статистическим* и в принципе отождествлял его с методом распознавания образов.

Рассмотрим принципиальные основы информационно-статистического метода по В. А. Климанову [1]. Исходными для него являются массивы данных двух переменных: 1) параметров обилия пыльцы, 2) современных среднегодовых или среднеиюльских температур в тех пунктах, откуда взяты пробы. Под параметром обилия пыльцы В. А. Климанов конкретно понимает процент или долю пыльцы какого-либо вида растений в общем её количеству в пробе. По изложению можно заключить, что В. А. Климанов допускает применение других вариантов пыльцевого параметра, например, отношение суммы долей одного или нескольких видов пыльцы к сумме долей других видов пыльцы – своего рода «пыльцевой модуль», подобный геохимическим модулям. Данные заносятся в таблицу. У В. А.Климанова в [1] табл. 1 содержит 9 интервалов (столбцов) температур шириной по 4 °С и 9 интервалов (строк) значений параметров обилия пыльцы высотой по 10 % (последний интервал – 20 %). Числом строк и столбцов можно варьировать в зависимости от объема и качества исходного материала: чем больше образцов, и чем точнее определены пыльцевой параметр и температура, тем больше можно сделать столбцов и/или строк т. е. сузить интервалы, тем точнее (по идее!) должны быть результаты. В каждую клетку таблицы вписывается число попавших в неё проб, их доля, т. е. оценки вероятностей (встречаемостей) сочетаний температурных и пыльцевых данных столбца и строки (табл. 1). По шенноновским формулам для каждой строки, каждого столбца и в целом для таблицы высчитываются значения информационной энтропии.

Отложим на время изложение метода и проанализируем табл. 1 и 2 из [1], обобщенные нами в табл. 1. Все они представляют собой точный аналог корреляционных таблиц, анализируемых специалистами перед вычислением коэффициента корреляции и уравнения регрессии с целью наметки класса функций, которые лучше всего подходят для описания зависимости между переменными. С такой же целью рассмотрим их и мы.

Двигаясь слева направо по строкам, устанавливаем, что вероятности попадания проб в последовательные интервалы температур сначала убывают, достигая нулевого минимума в интервале 16–18 °С, затем увеличиваются к интервалу 24–28 °С (см. первую строку табл. 1). В последующих трех строках эта тенденция сохраняется и даже делается отчетливей. Картина изменения вероятностей температурных

Таблица 1

Частоты и частости (жирным, знаменатель) образцов в интервалах долей пыльцы и температуры (по данным [1])

	Доли пыльцы, %	Частоты n_i и вероятности q_i (жирным) попадания образцов в интервалы средних температур июля									$\sum n_i$ / $\sum q_i$	Энтропия в строке k $\boldsymbol{H_k}$, бит	Информация, вносимая строкой k $\boldsymbol{I_k}$, бит
		1	2	3	4	5	6	7	8	9			
		<6	6–10	10–14	14–16	16–18	18–20	20–24	24–28	>28			
1	0.1–10.0	0/**0.000**	2/**0.024**	2/**0.024**	1/**0.012**	0/**0.000**	6/**0.065**	50/**0.543**	27/**0.249**	4/**0.047**	92/**0.118**	1.80	1.06
2	10.1–20.0	2/**0.032**	1/**0.016**	2/**0.032**	1/**0.016**	0/**0.000**	15/**0.238**	35/**0.555**	1/**0.016**	6/**0.095**	63/**0.081**	1.90	0.96
3	20.1–30.0	0/**0.000**	0/**0.000**	14/**0.230**	3/**0.049**	3/**0.049**	18/**0.295**	23/**0.377**	0/**0.000**	0/**0.000**	61/**0.078**	2.00	0.86
4	30.1–40.0	1/**0.015**	2/**0.029**	18/**0.265**	7/**0.103**	9/**0.132**	19/**0.279**	12/**0.176**	0/**0.000**	0/**0.000**	68/**0.088**	2.44	0.42
5	40.1–50.0	0/**0.000**	1/**0.014**	14/**0.192**	6/**0.082**	6/**0.082**	37/**0.507**	9/**0.123**	0/**0.000**	0/**0.000**	73/**0.094**	2.03	0.83
6	50.1–60.0	0/**0.000**	0/**0.000**	31/**0.295**	9/**0.086**	17/**0.162**	38/**0.362**	9/**0.086**	1/**0.009**	0/**0.000**	105/**0.135**	2.18	0.68
7	60.1–70.0	1/**0.009**	0/**0.000**	21/**0.181**	24/**0.207**	26/**0.224**	37/**0.319**	7/**0.060**	0/**0.000**	0/**0.000**	116/**0.149**	2.26	0.60
8	70.1–80.0	0/**0.000**	0/**0.000**	24/**0.192**	20/**0.160**	57/**0.456**	20/**0.160**	4/**0.032**	0/**0.000**	0/**0.000**	125/**0.161**	2.02	0.84
9	80.1–90.0	0/**0.000**	0/**0.000**	2/**0.027**	10/**0.135**	40/**0.656**	9/**0.148**	0/**0.000**	0/**0.000**	0/**0.000**	61/**0.078**	1.43	1.43
10	90.1–100.0	0/**0.000**	0/**0.000**	0/**0.000**	4/**0.308**	8/**0.615**	1/**0.077**	0/**0.000**	0/**0.000**	0/**0.000**	13/**0.017**	1.30	1.56
Сумма p_i		4/**0.095**	6/**0.008**	128/**0.165**	85/**0.109**	166/**0.214**	200/**0.257**	149/**0.192**	29/**0.039**	10/**0.013**	777/**1**	2.02	0.84

Таблица 2

Выборка клеток с максимальными по строкам частостями образцов

Средние значения интервалов пыльцевых параметров	Номера интервалов восходящей ветви (В)	Средние температуры температурных интервалов								Номера интервалов нисходящей ветви (В)
		<6	8	12	15	17	19	22	26	
		Номера интервалов температур (А)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
5	1								0.249	17
15	2	0.032						0.555		16
25	3			0.230				0.377		15
35	4			0.265			0.279			14
45	5			0.192			0.507			13
55	6			0.295			0.362			12
65	7				0.207		0.319			11
75	8					0.456				10
90	9					0.656				

интервалов по следующим строкам несколько изменяется. Интервалы с максимумами вероятностей сближаются и в последних двух строках сливаются в один, попадающий в интервал 16–18°. Вправо и влево от него вероятности быстро падают до нуля. Нетрудно догадаться, что в верхние строки попали пробы с малым обилием пыльцы (0.1–10 %, 10–20 %) отобранные либо в холодной местности, либо в слишком жаркой. И в той, и в другой местности температура далека от оптимальной для процветания отраженной в таблице породы деревьев. В строки с обильной пыльцой (более 70 %) попали пробы из мест с температурой, равной оптимальной или близкой к ней. Строковые максимумы вероятностей мы выделили для наглядности в табл. 2. В. А. Климанов отметил эти максимумы стрелками (одну пропустил в третьем столбце шестой строки), но не придал описанной картине должного значения. Между тем статистическая интерпретация такой картины очевидна: *между температурой и пыльцевым параметром наблюдается отчетливая криволинейная (параболическая) зависимость,* и ее уравнение могло бы быть хорошим инструментом оценки температур по пыльцевому параметру. Есть простейший приближенный способ проверить количественно, имеется ли такая зависимость в действительности. Для этого сделаем три упрощения. Во-первых, рассмотрим предполагаемую параболическую зависимость отдельно в виде восходящей и нисходящей ветвей. Во-вторых, в нисходящей ветви последовательность номеров интервалов сменим на противоположную. В-третьих, для исключения влияния криволинейности заменим значения температур и пыльцевых параметров их рангами. В табл. 3 приведены исходные ранги и вычисленные коэффициенты корреляции в двух вариантах – по табл. 2 из В. А. Климанова [1] и из табл. 1 данной работы. Хотя полученные значения коэффициентов корреляции являются всего лишь паллиативом настоящих ранговых коэффициентов, они не оставляют сомнений в теснейшей зависимости пыльцевого параметра от температуры, выражаемой, вероятно, кривой второго порядка.

Рассмотрим исходные данные с иной точки зрения, также не учтенной В. А. Климановым. Для каждого значения пыльцевого параметра, как уже отмечалось, наблюдается два максимума числа проб – один максимум на восходящей ветви кривой, другой – на нисходящей её ветви. С математической точки зрения это неизбежное следствие квадратической зависимости. Такие уравнения в общем случае имеют два решения. Биологический смысл здесь очевиден: *каждое растение наилучшим образом произрастает и плодоносит при некоторой оптимальной температуре. При большей или меньшей температуре растение теряет в пыльцевом параметре.* Это давно известно биологам – специалистам сельского хозяйства и лесного семеноношения.

Получив экспериментально в качестве аргумента кривой зависимости некоторое значение пыльцевого параметра, мы стоим перед следующей трилеммой: весьма редко получать одно решение, одну температуру, как раз оптимальную для данного растения. Пыльцевой параметр в этом случае будет велик, приближающийся к максимальному для данного вида растения. В общем же случае, часто будет получаться два решения. Одно из них укажет температуру обязательно ниже оптимальной, другое – выше оптимальной. Пыльцевой параметр по понятным причинам в этом случае будет меньше: в первом решении по причине недостаточного тепла, во втором – от излишней жары. По мере уменьшения пыльцевого параметра разность температур между первым и вторым решением будет увеличиваться. Оптимальная же для данного вида растения температура располагается где-то между ними.

Необходимо уяснить, что *целью оценки является не поиск оптимальной температуры для данного вида растения*, а оценка температуры местности произрастания растения, и она вовсе не обязана совпадать с оптимальной. Получив в общем случае два решения из криволинейного уравнения зависимости, необходимо выбрать только одно из них. Для этого надо провести исследование для другого вида растения и получить еще два решения. Одно из них

Таблица 3

Исходные данные для расчета коэффициента корреляции *r* между номерами интервалов пыльцевого параметра (В) и температуры (А) и средние квадратические отклонения *S* рангов А и В

По табл. 1 и 2 из В. А. Климанова [ ]		По табл. 2 этой статьи			
В	А	В	А	В	А
2	1	2	1	10	5
4	2	3	3	11	6
6	3	4	3	12	6
7	4	5	3	13	6
8	5	6	3	14	6
9	5	7	4	15	7
12	6	8	5	16	7
13	6	9	5	17	8
15	7				
17	8				
$S_в = 4.6$; $S_л = 2.1$; $r = 0.98$		$S_в = 4.6$; $S_л = 1.83$; $r = 0.97$			

будет совпадать с решением по первому виду растения – оно и будет правильным.

Рассмотрим последний, но не по важности, вопрос, какие данные должны быть положены в основу построения кривой зависимости *пыльцевой параметр – температура*, чтобы она могла служить инструментом корректной оценки палеотемператур. Во-первых, использоваться должны растения, не изменившиеся за время, протекшее с момента, для которого реконструируется климатическая обстановка. В пределах голоцена годятся все или почти все современные растения.

Во-вторых, лучше всего кривую строить по данным биологического эксперимента с необходимым числом повторностей и с равным представительством в опытах всех интервалов температур. Недостатком этого способа является то, что в нем не учитывается влияние относительного обилия разных пород растений, зависящее не только от климатических факторов, но и от распространенности и опробованности различных ландшафтов прошлого.

Представительное и репрезентативное опробование и определение пыльцевого параметра современных отложений в местах с надежной характеристикой климатических параметров также допустимо для построения кривой зависимости.

Вернемся к рассмотрению информационно-статистического метода В. А. Климанова. По оценкам вероятностей попадания образцов в клетки таблицы (интервалов пересечения пыльцевого параметра с интервалами температуры) по известной шенноновской формуле вычисляется информационная энтропия для каждой строки, каждого столбца и в целом для всей таблицы (табл. 1), а также информация, вносимая в систему знанием пыльцевого параметра. Однако эти сведения в оценке палеотемператур по Климанову не участвуют.

Информацию о температуре В. А. Климанов подразделяет на априорную (когда еще неизвестно значение пыльцевого параметра – Ю. Т.) и апостериорную. Первая состоит из вероятностей интервалов температур, записанных в итоговой (нижней) строке таблицы 2 работы [1] и нашей табл. 1. Апостериорная информация – те же вероятности из той строки, в которую попадает значение (теперь уже известного) пыльцевого параметра. В этой строке имеется два максимума вероятностей – интервалов температур (см. табл. 2). Если бы Ю. Т. Пузаченко и В. А. Климанов эти два максимума правильно интерпретировали как два неизбежных (!) решения, то это было бы верно, как если бы решения были найдены с помощью криволинейного уравнения зависимости.

Однако здесь Ю. Т. Пузаченко [3] и вслед за ним В. А. Климанов [1] делают резкий поворот: они сравнивают в каждом столбце апостериорную вероятность $P(a_i \mid b_k)$ с априорной и «если... $\frac{P(a_i|b_k)}{P(a_i)} > 1$, то эти состояния *явления* и *фактора* (пыльцевого параметра, выделено мной – Ю. Т.) связаны, и в этом случае мы будем говорить, что от состояния *фактора* (пыльцевого параметра – Ю. Т.) к состоянию *явления* (температуры – Ю. Т.) направлена связь...» ([1], стр. 94). Но если $\frac{P(a_i|b_k)}{P(a_i)} < 1$, то, по их мнению, связи фактора с явлением нет, и эти столбцы из рассмотрения исключаются. **Это грубая ошибка**. Связи между фактором и явлением не будет лишь тогда, когда $P(A|B) = P(A)$, т. е. в нашем случае тогда и только тогда, когда $\frac{P(a_i|b_k)}{P(a_i)} = 1$. *Следовательно, необходимо проверить статистическую гипотезу H_o : P(A) = P(A|B) и если она не отклоняется, то «фактор» и «явление» независимы.* Если *P(A) > P(A|B)* или, о чем важно напомнить, *P(A) < P(A|B)*, то *фактор В* несет существенную информацию о явлении А. Между тем В. А. Климанов постоянно подчеркивает, что связь направлена «от состояния фактора к состоянию явления».

На это надо возразить: понятия зависимости (независимости) симметричны к обоим событиям или переменным. Фактор несет ровно столько информации о явлении, сколько явление – о факторе.

Отбросив все клетки (события) где $P(a_i|b_k)/P(a_i) < 1$, авторы далее совершают еще одну ошибку: в качестве решения (теперь единственного!) принимают интервал температур с максимальным значением $P(a_i|b_k)P(a_i)$: «Наиболее характерными состояниями для градаций фактора будут те состояния явления, когда отношение $P(a_i|b_k)P(a_i)$ максимально» ([1], с. 94). **Это также неверно**.

Подведем итог сравнительному анализу корреляционно-регрессионного и информационно-статистического методов (табл. 4). **Проведенное сопоставление убеждает нас в некорректности второго метода**. В нем не используется вся доступная для реконструкции палеотемператур информация, в том числе, особо отметим, взаимная упорядоченность значений *pp* и *t*. Не используется также биологическая информация о зависимости обилия пыльцы от температуры произрастания, а именно – кривая второго порядка. Решение уравнения зависимости относительно искомой температуры по КР методу дает два решения. Одно из них располагается на восходящей части кривой, другое – на нисходящей. Используя два вида растения с различными кривыми зависимости *t* от *pp*, легко выбрать правильное решение.

Кривая зависимости между пыльцевым параметром и температурой произрастания имеет для каждого вида растения фундаментальный характер, устанавливаемый в ходе биологического эксперимента или надежных исследований современных пыльцевых параметров в точках с хорошо установленной климатической характеристикой.

Что подвигнуло В. А. Климанова отказаться от корреляционно-регрессионного метода? Вероятнее всего отсутствие даже незначительного *линейного* коэффициента корреляции между *pp* и *t*, многозначность функции зависимости между этими переменными, а также, вероятно, широкая реклама уже разработанного к этому времени метода Ю. Т. Пузаченко. При этом как создатель метода, так и его применитель совершают серьезную ошибку, утверждая, что если апостериорная вероятность события меньше априорной, то между «фактором» и «событием» нет связи.

Наконец, ни В. А. Климанов, ни его последователи в течение 35 лет не заметили, что оценка палеотемпературы по пыльцевому параметру обязательно должна приводить к двум решениям, а в методе В. А. Климанова такой возможности нет.

Читатель может заподозрить автора в безоговорочном неприятии методов, так или иначе связанных с идеями распознавания образов. Поэтому перечислим условия, для которых эти методы хорошо приспособлены, а часто – единственно возможны.

Таблица 4

Сопоставление корреляционно-регрессионного (КР) и информационно-статистического (ИС) методов установления палеотемператур по палинологическим данным

Сравниваемые характеристики	Составные части методов, их недостатки и преимущества	
	КР-метод	ИС-метод
Непосредственная цель	Оценка температуры *(t)* по пыльцевому параметру пробы *(pp)*	Оценка вероятности попадания пробы в «правильный» температурный интервал $P(t_i)$
Исходные данные	Двумерная выборка *(pp, t)*, полученная в биологическом эксперименте или опробованием районов с известными разными *t* условиями	Двумерная выборка *(pp, t)* полученная опробованием районов с разными *t* условиями
Использование предметной (биологической) информации	Используется для выбора кривой, аппроксимирующей зависимость *pp – t*	Никак не используется
Какие категории объектов используются при оценке	Случайные величины *pp* и *t*	Случайные события S_{ik} – попадание случайных величин *pp* и *t* в *i*-тый интервал температур и *k*-тый интервал пыльцевого параметра
Что является мерой погрешности оценки *t*	Коэффициент корреляции $r_{pp,t}$, по которому вычисляется скво оценки s_t	Процент попадания проб в «правильный» интервал температур
Полнота использования исходных данных	Используются все элементы выборки, *включая характер их взаимной упорядоченности*, а также априорная биологическая информация о процессе	Взаимная упорядоченность элементов выборки не используется; вероятности событий – клеток никак друг с другом не связываются
Потери информации	Не имеются	Игнорируются события, апостериорная вероятность которых меньше априорной (как будто бы в них *pp* и *t* независимы, что неверно)
Главные методические ошибки	Отсутствуют. Всегда имеется д ва решения	Всегда постулируется только одно решение, определяемое событием с максимальной вероятностью. Это неверно в принципе

Прежде всего, решаемая задача должна заключаться в отнесении предъявляемого объекта к одному из намеченных (выделенных исследователем) классов. Обучающая выборка должна включать представителей всех классов пропорционально их встречаемости в природе. Каждый объект в каждом классе должен быть охарактеризован большим числом (десятки и сотни) признаков. По каждому признаку должно быть указано, имеется ли он в объекте или нет цифрами 1 или 0. Исходные данные, таким образом, представляют собой таблицу нулей и единиц, по которой устанавливаются характерные для каждого класса сочетания нулей и единиц, так называемые паттерны, табличные портреты классов.

Если признак имеет количественный характер, является измеримым, то его значение все равно не участвует в диагностике. В этих случаях иногда применяют следующий искусственный прием: значения количественных признаков подразделяют на интервалы и попадание значения в конкретный интервал считается отдельным признаком. В таблице для этого признака проставляется единица. Во всех других интервалах-признаках, образованных этим «первичным» признаком, проставляются нули. Паттерна при этом не получается, методы распознавания образов не работают корректно. Приблизительно такой вариант представляет собой метод В. А.Климанова.

Решаемая В. А. Климановым и анализируемая нами задача совсем иная – не отнесение объекта (образа) к заданному классу, а оценка одной переменной по другой, известной.

Мы предлагаем частично охарактеризованный в начале статьи корреляционно-регрессионный метод с использованием криволинейной зависимости между пыльцевым параметром и температурой. Он заключается в следующем.

Квадратическая зависимость в общем виде выражается уравнением

$$y = a(bx - c)^2 + d,$$

где y – пыльцевой параметр, a – крутизна параболы, b – масштабный коэффициент при температуре x, c – оптимальная температура, d – максимальное значение пыльцевого параметра.

Решение этого уравнения относительно x требует оценки четырех его параметров (a, b, c и d) методом наименьших квадратов, что приводит к системе из четырех нелинейных относительно параметров уравнений, содержащих от 5 до 15 слагаемых в степенях от 1 до 4, в связи с чем число решений для параметров лавинообразно нарастает. Поэтому мы отказались от параболической зависимости и предлагаем экспоненциальную кривую, которая удовлетворяет всем необходимым требованиям: она имеет один максимум при температуре, равной оптимальной $x_{опт}$, плавно спускается при отклонении температуры от оптимальной, т. е. имеет два решения при любом значении пыльцевого параметра кроме максимального для данного вида растения.

В этом уравнении

$$y = \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{(x - x_{опт})^2}{\sigma_x^2}\right],$$

y – пыльцевой параметр, который нормирован (меняется от 0 до 1, а отклонение температуры x от оптимальной нормировано по среднему квадратическому отклонению s_x в упомянутом ранее биологическом эксперименте). Кривая содержит всего два параметра. Оптимальная температура $x_{опт}$ сразу определяется по экспериментальным данным как температура, дающая максимальное значение пыльцевого параметра. Параметр s_x определяется либо методом наименьших квадратов, либо итерациями. Он регулирует крутизну ветвей этой кривой. Она напоминает кривую плотности вероятности (гауссовского) распределения и отличается от нее только отсутствием нормирующего множителя $1/\sqrt{2\pi\sigma_x^2}$. Нет необходимости использовать кривую на всем интервале допустимых значений аргумента (температуры). Для каждого вида растений существует минимальная температура, ниже которой растение не развивается и пыльцу не продуцирует (пыльцевой параметр равен нулю). Аналогично, существует и максимальная критическая температура. Рабочий отрезок кривой – это усеченная в точках x_{min}, x_{max} часть кривой.

Для изучения работоспособности предлагаемого метода составлена компьютерная программа, которая включает в себя моделирование двумерного массива исходных данных, расчет по ним параметров кривой, сопоставление их с заложенными в модель, «зашумление» модели случайными погрешностями оценок (измерения) температуру, оценок значений пыльцевого параметра, отклонениями состава исходных данных от репрезентативного. Затем по зашумленным данным для случайным образом сформированного массива значений пыльцевого параметра многократно (до 1000 и более раз) рассчитывается палеотемпература, сравнивается с «истинной» (модельной) температурой и рассчитывается средняя квадратическая погрешность оценки.

Литература

1. *Климанов В. А.* К методике восстановления количественных характеристик климата прошлого// Вестник Московского ун-та, 1976. № 2. С. 92–98.

2. *Климанов В. А.* Особенности изменения климата северной Евразии в позднеледниковье и голоцене// Бюл. МОИП. Отд. геол., 1994. Т. 69. Вып. 1. С. 58–62.

3. *Пузаченко Ю. Т., Мошкин А. В.* Информационно-логический анализ в медико-географических исследованиях // Медицинская география. М.: Наука, 1969. Вып. 3.

4. *Савина С. С., Хотинский Н. А.* Зональный метод реконструкции палеоклиматов голоцена// Развитие природы территории СССР в позднем плейстоцене и голоцене. М.: Наука. 1982. С. 231–244.

О терминологии, содержании и форме представления результатов анализа вещества и других количественных и полуколичественных измерений

Ю. А. Ткачев
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
tkachev@geo.komisc.ru

В 2002 году приняты государственные стандарты Российской Федерации ГОСТ Р ИСО 5725-1 – 2002 – ГОСТ Р ИСО 5725-6 – 2002 под общим заголовком «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», состоящие из шести частей и аутентичные основополагающему Международному стандарту ИСО 5725, [2, 7].

Под *точностью* (*accuracy*) понимаются две характеристики – *правильность* и *прецизионность*. Правильность (*trueness*) – степень близости результата измерений к истинному или условно истинному значению. В случае отсутствия эталона измеряемой величины правильность – степень близости среднего значения из большой серии измерений к принятому *опорному значению*.

Прецизионность (*precision*) – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных установленных условиях. Мера прецизионности обычно вычисляется как *стандартное* (*среднеквадратическое*) отклонение результатов измерений, выполненных в определенных условиях и никак не связана с истинным значением. В прецизионности ГОСТом предусмотрено выделение двух крайних значений – минимального (*повторяемости*, *сходимости*, *repeatability*) и максимального (*воспроизводимости*, *reproducibility*). Первое из них (*повторяемость, сходимость*) вычисляется при повторениях измерений в строго идентичных условиях, т. е. при сохранении неизменными всех факторов, могущих влиять на результат. *Воспроизводимость* вычисляется по результатам повторных измерений, при которых сохраняются неизменными только те факторы, которые входят в описание *стандартизованного метода измерения* (анализа), утвержденного компетентным органом при аттестации методики (лаборатории). Для краткости при этом употребляются выражения «*... измерения, выполненные в условиях сходимости» или «...измерения, выполненные в условиях воспроизводимости*».

Перечисленные определения относятся как к *методу измерений* (*test method, standard measurement method*), так и к *результату измерений* (*test result*). Полезно иметь в виду, что в практике измерений (анализов) различают *наблюдаемую величину* и *измеряемую величину*. В отечественной литературе наблюдаемую величину иногда называют *аналитическим сигналом*. Для получения измеряемой величины в общем случае необходимо измерить несколько наблюдаемых величин, а интересующую заказчика изучаемую величину получают из наблюдаемых расчетами (*аналитический параметр*). В простейшем случае наблюдаемая и измеряемая величины совпадают.

Части 2 – 6 ГОСТа Р ИСО 5725 регламентируют организационную, методическую и частично юридическую стороны деятельности аналитических лабораторий. Геологи-производственники, занимающиеся поисками, оценкой, разведкой месторождений, обоснованием кондиций, подсчетом запасов, текущим контролем выемки полезного ископаемого, опробованием, контролем работы обогатительной фабрики и сертификацией концентратов, обязаны пользоваться методами измерений (анализов), предписанными в руководствах по проведению упомянутых работ, и им нет необходимости что-либо знать об измерениях кроме упомянутой терминологии. Специалисту, занимающемуся научно-исследовательской работой и постоянно сталкивающемуся с нестандартными ситуациями, необходимы более глубокие знания по метрологии и математической статистике.

В ГОСТе Р ИСО 5725 предполагается, что распределение погрешностей «*в условиях сходимости*» и «*в условиях воспроизводимости*» подчиняется нормальному (гауссовскому) закону, но в комментариях к этому предположению указано, что фактически имеются в виду все унимодальные распределения. Однако не всякое унимодальное распределение обладает гауссовским свойством симметричности. Например, в анализах состава горных пород и минералов широко распространено логарифмически нормальное распределение, которое хотя и унимодальное, но не симметричное. В частности, ему подчиняется распределение погрешностей спектрального анализа с фотографической регистрацией спектра.

Измерения, результаты испытаний, анализы состава горных пород и руд являются дорогостоящей и продолжительной составной частью всякой изыскательской, научно-исследовательской, проектно-конструкторской и производственной работы. Отчеты о них должны содержать сжатые данные о результатах измерений, выполненные в единообразной, однозначно понимаемой и непротиворечивой форме. К сожалению, описываемый ГОСТ строго не регламентирует ни содержание, ни форму представления данных даже в основных своих частях. Основываясь на традициях, известной мне практике и учитывая расширенные потребности современных пользователей измерений и анализов, изложим ра-

циональную концепцию требований к содержанию и форме представления данных.

Рассмотрим простейший случай. По документации выбранного стандартизованного метода анализа узнаем, что воспроизводимость метода (его средняя квадратическая погрешность индивидуального измерения) равна $\sigma_в$ и имеет гауссовский закон распределения. Пусть каждая проба анализировалась m раз, так что расчетная воспроизводимость результата в пробе была равна $\sigma_{в,m} = \sigma_в / \sqrt{m}$. Пусть также в результате проверки статистической гипотезы о *распределении наблюдаемых результатов анализа n* проб установлено, что оно на уровне значимости α %, задаваемой пользователем, не противоречит нормальному (гауссовскому) распределению. В таком случае *природное распределение*, являющееся составной частью композиции двух гауссовских распределений (погрешностей измерений и природного), также подчиняется нормальному распределению со средним $\overline{x}$ и средним квадратическим отклонением $\sigma_{пр}$, где $\sigma^2_{пр} = \sigma^2_{набл} - \sigma^2_в / m$, и $\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$, где m – число индивидуальных анализов каждой из проб. Итак, результат можно записать следующей формулой

$$(n \times m, N(\overline{x}, \sigma_в, \sigma_{пр})), \qquad (1)$$

подставляя в нее значения обозначенных величин.

Можно использовать и другие эквивалентные по содержанию формы записи, но обязательно содержащие информацию о числе проб n, числе измерений каждой пробы m, обозначение закона природного распределения N, закона распределения погрешностей, среднее $\overline{x}$, среднее квадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_в$ (или повторяемости, сходимости) и среднее квадратическое отклонение природного распределения $\sigma_{пр}$. Эта информация позволяет проверять статистические гипотезы об идентичности, сходстве или различии исследованных объектов. **Совершенно недостаточной является общеупотребительная форма записи $\overline{x} \pm \sigma$, $\overline{x} \pm 2\sigma$ или $\overline{x} \pm 3\sigma$.** Хотя она и указывает на доверительные одно-, двух- или трехсигмовые интервалы для истинного среднего в изучаемой совокупности, подразумевает также, что полуинтервалы «вверх» и «вниз» равны, но не указывает, что *доверительные вероятности одно-, двух- и трехсигмовых доверительных интервалов равны* 0.6827, 0.9545, 0.9973 соответственно. Указанные вероятности верны только для нормального распределения, а в записи не указано, что оно таково. В такой записи неясно также, получаются ли указанные доверительные интервалы за счет хорошей сходимости анализов, или малой природной изменчивости измеряемой величины, или большого числа проб, или за счет всех этих факторов в разной пропорции.

Однако и информации, заложенной в записи по форме (1), бывает недостаточно для полного представления результатов. В ней нет характеристики системы опробования: простая одноступенчатая или так называемая «слоевая» иерархически построенная, наиболее часто встречающаяся при серьезных работах. Если опробование «слоевое», то необходимо указать число «слоев», число проб на каждом иерархическом уровне, организацию их отбора – случайное или систематическое, вид проб, их вес, способ обработки (измельчения, сокращения), величину лабораторной навески, погрешность, вносимую подготовкой пробы. Вся эта информация в стандартной, но пока не регламентированной форме необходима и вряд ли займет больше одной строки текста.

Рассмотрим более сложный случай, в котором природное распределение $x_{пр}$ следует нормальному (гауссовскому) закону с неизвестной дисперсией σ^2_x. Пробы подвергаются анализу с установленной методикой лаборатории погрешностью, распределенной по логнормальному закону (нормальному закону подчиняется логарифм погрешности с дисперсией $\sigma^2_{\lg}$). Тогда наблюдаемая по результатам анализов дисперсия $\sigma^2_{наб}$ будет равна сумме дисперсий

$$\sigma^2_{наб} = \sigma^2_x + x^2\sigma_{\lg}, \qquad (2)$$

где $x^2\sigma_{lg}$ устанавливается из известного равенства [8]

$$\sigma[\lg(x)] = \left|\lg'(x)\right|\sigma(x) = \frac{1}{x}\sigma(x),$$

где $\sigma^2(x)$ – дисперсия погрешности анализа (в натуральном измерении, например, в %).

Из равенства (2) определяется дисперсия природного распределения при значении $x = \overline{x}_{прир.}$:

$$\sigma^2_x = \sigma^2_{наб} - x^2\sigma^2_{\lg}.$$

С фактом логнормального распределения погрешностей анализа связано два феномена [1]: завышение среднего арифметического результатов анализа по сравнению с истинным (природным) (см. рис. 1) и искажение формы распределения в сторо-

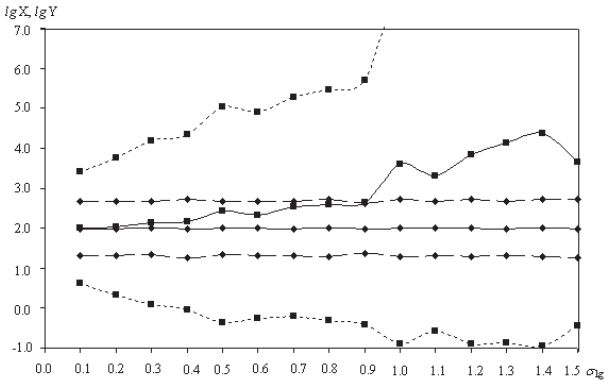


Рис. 1 Изменение средних значений «природного» распределения (*lg X*, сплошная линия, ромбы) и средних значений результатов анализа этой совокупности с логнормальным распределением погрешностей анализа (*lg Y*, сплошная линия, квадраты); прерывистые линии – односигмовые коридоры оценок указанных средних в зависимости от логнормической сигмы погрешности анализов $\sigma_{\lg}$

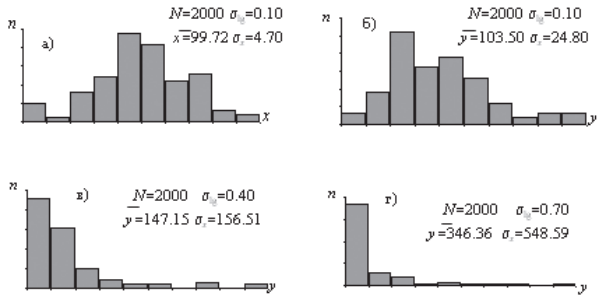


Рис. 2. Гистограммы распределения: а – «природного» (модельного) распределения, б–г – «наблюденного» по результатам анализа с логнормальным распределением погрешностей. Наблюдается увеличение правоасимметричности при увеличении погрешности анализа

ну правоасимметричности, так что наблюдаемое распределение является композицией нормального и логнормального (рис. 2). Рассмотрение поправок к среднему и декомпозиция наблюдаемого распределения с выделением природного необходимо, но выходит за рамки данной статьи.

Литература

1. *Иванова Т. И., Ткачев Ю. А.* Спектральный анализ в геологии и геохимии. Екатеринбург: УрО РАН. 2003. 297 с.

2. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1. Основные положения и определения. М.: Госстандарт России. 2002. 23 с.

3. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. М.: Госстандарт России. 2002. 42 с.

4. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 3. Промежуточные показатели прецизионного стандартного метода измерений. М.: Госстандарт России. 2002. 28 с.

5. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений. М.: Госстандарт России. 2002. 23 с.

6. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений. М.: Госстандарт России. 2002. 48 с.

7. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 6. Использование значений точности на практике. М.: Госстандарт России. 2002. 43 с.

8. *Худсон Д.* Статистика для физиков. М.: Мир. 1970. 296 с.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЛИТОГЕНЕЗА

Пригожиниты – особый генетический тип флюидогенных минеральных агрегатов

А. Е. Лукин
Институт геологических наук НАН Украины, Киев
lukinalexander@mail.ru

Проявления флюидного литогенеза чрезвычайно многообразны [13], что обусловлено широким диапазоном термодинамических, физико-геохимических, гидродинамических характеристик восходящих флюидных потоков, литофизических и литохимических свойств субстрата, а также ряда других факторов. В весьма широких пределах варьирует степень контаминации пород и флюидов вмещающих формаций. Поэтому ключевое значение для создания общей теории флюидного литогенеза имеет изучение продуктов минерализации аутентичных глубинных флюидов. Наряду с косвенными показателями (признаки перколяции, гидравлического разрыва и дробления пород, особенности минералогии и геохимии метасоматитов) отмечены и следы непосредственного внедрения этих флюидов в осадочный чехол и кристаллический фундамент нефтегазоносных бассейнов – экстремальные проявления флюидного литогенеза. Это обусловлено энергетическими флуктуациями восходящего флюидного потока.

В результате таких импульсных внедрений образуются необычные минеральные агрегаты. Они резко отличаются от горных пород и жильной минерализации целым рядом необычных особенностей минерального и химического состава. Это – аномально большое количество различных, часто термодинамически и генетически несовместимых фаз; высокие, многократно превышающие кларковые, концентрации сидеро-, халько- и литофильных элементов; резко отличные от вмещающих пород изотопно-геохимические характеристики; особенности агрегатного строения на микро- и наноуровне.

Резко выраженный термодинамически неравновесный характер этих образований, названных пригожинитами [3, 8], обусловлен сочетанием весьма сложного полиэлементного химического состава с резким сбросом больших давлений и температур суперглубинных флюидов при их внедрении в верхние слои земной коры. Впервые к ним были отнесены инъекции темноцветного пелитоморфного полиминерального вещества (ТППВ) в трещинах естественного гидроразрыва и матриксе брекчий зон дробления, модельный Sm/Nd возраст которых достигает 3560÷3680 млн лет [8, 9], указывая на источник флюидов в низах мантии – внешнем ядре (тогда как время их внедрения в Днепровско-Донецкой впадине соответствует границе мела и палеогена). Кроме того, пригожинитами являются карельские (нижний протерозой) и восточно-казахстанские (нижний карбон) шунги(ти)ты [5], а также кимберлиты и другие продукты трубок взрыва, включая гераклиты – шлакообразные карбонатитовые образования эксплозивной природы [11]. Примером современных пригожинитов являются разнообразные вулканические возгоны и минеральные ассоциации, полученные при каптировании газовых струй во время извержений некоторых камчатских и курильских вулканов (исследования Г. С. Штейнберга, М. А. Коржинского, К. И. Шмуловича и др.). Следует подчеркнуть резкое отличие всех этих минеральных ассоциаций от «замороженных» гидротермальных минеральных ассоциаций, образующихся при перепадах температур и быстром осаждении минералов из раствора «при дросселировании гидротерм в ток метеорных вод» [2, с. 377].

По сравнению с магматическими и метаморфическими горными породами, а также гидротермальными минеральными ассоциациями степень неравновесности (количество минералов и минера-

лоидов, роль метастабильных фаз, диапазон несовместимости минералов и химических элементов) ТППВ и других пригожинитов не только характеризуется иными количественными показателями, но находится на качественно ином уровне. Это проявляется в их связи с адиабатическим трещинообразованием [10] и эксплозивными явлениями и выражается в специфическом облике, структурно-текстурных особенностях, присутствии необычных, часто ранее неизвестных фаз, удивительном минералогическом и геохимическом (беспрецедентное богатство микрокосма в понимании В. И. Вернадского) разнообразии. Характерно сочетание глобулярных, трубчатых, нитевидных и других микро-, наноструктур, свидетельствующих о ведущей роли газовой фазы в минерагенезе. Велика роль разнообразных сферул – индикаторов специфического флюидного режима [4], образование которых, помимо кавитации [1], возможно связано с импульсным делением плазменных сфероидов [12]. Все эти необычные черты и свойства можно объяснить лишь связью с суперглубинными флюидами и особым термодинамическим режимом. Поэтому, как показано ранее, по особенностям вещественного состава пригожинитов можно в какой-то мере судить о природе и геохимии тех флюидов, очаги которых возникают на границе ядра и мантии. Более того, есть основания рассчитывать на присутствие в них компонентов, поступающих непосредственно из внешнего ядра и слоя D", которым сейчас придается ключевое значение в глубинной геодинамике, геохимии и петрологии. В этом отношении особый интерес представляют самородные металлы (природные сплавы, интерметаллиды), а также карбиды и силициды, присутствие которых свидетельствует об изначально безводном флюиде. Судя по вещественным особенностям наиболее близкого по составу к этому флюиду ТППВ из инъекций по стилолитизированным трещинам естественного гидроразрыва, это сверхсжатый газ весьма сложного химического состава на водородно-метановой основе, «нагруженного» самородно-металлическими и др. частицами (субстанция типа «реальной плазмы» в современном понимании).

Частота встречаемости разнообразных по размерам и морфологии микровключений различных металлов в пригожинитах очень велика. Присутствие некоторых из них (железо, никель, свинец, цинк, олово, медь и др.) отмечается даже по данным «валовых» рентгеноструктурных анализов, хотя в силу известных физических свойств металлов, их рентгеновские рефлексы существенно ослаблены по сравнению с минералами, обладающими диэлектрическими или полупроводниковыми свойствами. При этом следует учитывать, что значительная их часть, представленная микро-, наночастицами и кластерами, не проявляется на дифрактограммах, хотя насыщенность ТППВ и других пригожинитов самородными металлами, а также карбидами, галогенидами, силицидами (и, возможно, нитридами, фосфидами) весьма велика. Те частицы, которые фиксируются по данным электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа характеризуются, как отмечалось, разнообразием состава, пестротой и случайностью (калейдоскопичностью) парагенетических ассоциаций, широкими вариациями размеров и разнообразием морфологии.

В пригожинитах, помимо постоянно встречающегося в виде частиц различного размера и разнообразной формы самородного железа, отмечены в самородном состоянии более 30 металлов, сплавов и интерметаллидов [7, 6]. Важной особенностью самородных металлов в пригожинитах являются широкие вариации содержания в них примесей. При этом, как и в целом геохимические ассоциации различных пригожинитов, самородные металлы характеризуются сочетанием несовместимых элементов. Так, самородное железо, наряду с никелем, хромом, платиноидами, содержит примеси различных РЗЭ (преимущественно легких), летучих (F, Cl) и некогерентных (Ca, K, Cs, Rb, Pb и др.) элементов. Аналогичным геохимическим разнообразием характеризуются и другие самородные металлы, в частности установленный в ТППВ (наряду с рутилом, анатазом и др.) самородный титан, включая его разности с высокими содержаниями тех или иных платиноидов (Rh, Pd, Pt, Ir), Ta и Nb, Fe, Cr, V, Ni, Mo, Hf, Al, K [7]. В целом совокупность установленных в ТППВ, шунги(ти)тах и гераклитах элементов в самородном состоянии (C, Fe, Ti, Cr, Cu, Sn, Pb, Sb, Zn, Au, Ag, W, РЗЭ, Al, Si и др.) богаче других изученных в этом отношении объектов (магматические породы, гидротермальные жилы, углеродистые метасоматиты, а также метеориты и лунные породы). Нередко в одной точечной пробе можно встретить разнообразные по составу, размерам, морфологии и химическим примесям частицы одного металла (это особенно ярко проявляется у самородного железа). Таким образом, есть основания полагать, что именно при изучении различных пригожинитов будут открыты новые самородные элементы, природные сплавы и интерметаллиды.

Все это удивительное многообразие свидетельствует, во-первых, об обилии металлов в различных формах в исходном безводном сверхсжатогазовом флюиде, а во-вторых, – о различных механизмах выделения их в самородном виде при ведущей роли не термодинамических, а кинетических факторов. Конкретная природа самородно-металлических образований в пригожинитах различна. В значительной мере, это ксенолиты, вынесенные при взрыве суперглубинных «газовых пузырей» на границе ядра и мантии (по-видимому, такова природа и алмазов с металлическими пленками в кимберлитах и лампроитах, что подтверждается их весьма древним изо-

топным возрастом). Частично они сформированы при высокоскоростном восходящем движении флюида, особенно при его вскипании вследствие резких изменений *p,t*-режима.

Дальнейшие исследования разнообразных природных многофазно-неравновесных минеральных ассоциаций (продуктов экстремального флюидного литогенеза) позволит выделить ряд других типов пригожинитов, причем не только земных (их признаками обладают и некоторые внеземные объекты, в частности, углистые хондриты и кометное вещество). Прецизионное изучение их минералогии и геохимии, моделирование условий образования этих многофазных термодинамически неравновесных систем с разнообразными структурными проявлениями процессов самоорганизации [3, 9], будут иметь не только прикладное и теоретическое, но и гносеологическое значение.

Литература

1. *Адушкин В. В.* Кавитационный механизм нано- и микрочастиц в недрах Земли // Докл. РАН., 2004. Т. 399, № 1. С. 107–109.

2. Геохимия гидротермальных рудных месторождений / Под ред. Х. Барнса. Москва: Мир, 1970. 543 с.

3. *Лукин А. Е.* Инъекции глубинного углеводородно-полиминерального вещества в глубокозалегающих породах нефтегазоносных бассейнов: природа, прикладное и гносеологическое значение // Геол. журн., 2000. № 2. С. 7–21.

4. *Лукин А. Е.* Минеральные сферулы – индикаторы специфического флюидного режима рудообразования и нафтидогенеза // Геофиз. журн., 2013. Т. 35, № 6. С. 10–53.

5. *Лукин А. Е.* О происхождении шунгитов // Геол. журн., 2005, № 4. С. 28–47.

6. *Лукин А. Е.* Самородно-металлические микро- и нановключения в формациях нефтегазоносных бассейнов – трассеры суперглубинных флюидов // Геофиз. журн., 2009. Т. 31, № 2. С. 61–92.

7. *Лукин А. Е.* Самородные металлы и карбиды – показатели состава глубинных геосфер // Геол. журн., 2006, № 4. С. 17–46.

8. *Лукин А. Е., Алексеев В. А.* Пригожиниты – новый генетический тип природных минеральных агрегатов // Дегазация Земли: геофлюиды, нефть и газ. М.: ГЕОС, 2006. – С. 147–148.

9. *Лукин А. Е., Загнитко В. Н., Лысенко О. Б.* Биоподобные структуры в углеродистых образованиях и проблема происхождения жизни // Геол. журн., 2001, № 3. С. 7–23.

10. *Лукин А. Е., Ларин С. Б.* Генетические типы трещиноватости пород глубокозалегающих нефтегазоносных комплексов // Геол. журн., 2003, № 3. С. 9–25.

11. *Лукин А. Е., Лысенко В. И., Лысенко Н. И., Наумко И. М.* О природе гераклитов //Геолог Украины, 2006, № 4. С. 23–39.

12. *Руденская Н. А., Швейкин Г. П., Соколова Н. В.* и др. Импульсное деление плазменных сфероидов / / Доклады РАН, 2009. Т. 429, № 1. С. 76–78.

13. *Юдович Я. Э.* Флюидное минералообразование – альтернатива литогенезу? Обзор // Уральский геологич. журн., 2009. № 4 (70). С. 31–80.

Природа сухарных глин в контексте проблем эволюции биосферы и геохимии литогенеза

А. Е. Лукин

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

lukinalexander@mail.ru

Открытие приуроченной к флинтклеям – сухарным глинам (СГ) ископаемой почвенной бактериально-актиномицетово-грибной микрофлоры (ПБАГМ) позволило объяснить происхождение, закономерности распространения и характер взаимоотношений с вмещающими отложениями этих образований, необычных по вещественному составу, свойствам и морфологии литом [6–8]. Выяснилось, что СГ представляют собой фации ископаемых сиаллитных и ферриаллитных почв, а также активных илов, которые образуются в широком фациальном диапазоне (элювиальные, делювиальные, аллювиальные, наземнодельтовые, озерно-болотные, лагунные осадки) на разнообразном по исходному вещественному составу и способам образования субстрате. Роль последнего при образовании СГ, помимо гумидных кор выветривания (первичные каолины, латериты и др.) и продуктов их непосредственного (вторичные каолины и аллиты) или смешанного (глины и илы разнообразного состава) переотложения временными потоками и реками в различных фациальных обстановках, могут играть и другие генетические типы отложений.

Специфические литофизические свойства (включая каротажные характеристики) СГ обусловлены минерализованными гифами и мицелием грибов и актиномицетов. Их необычные геохимические особенности (повышенные концентрации Ti, Zr,

Ga, Th, Ce, Nb, Yb, Y, Sc) обусловлены прежде всего глубоким гумидным выветриванием и влиянием продуктов жизнедеятельности ПБАГМ. Это относится не только к особенностям биогеохимии в СГ марганца, железа, фосфора, урана, бора, но и признаки микробиологического обогащения СГ золотом, серебром и некоторыми другими элементами. Прямое влияние микрофлоры проявляется в особенностях изотопного состава различных минералов (каолинит, сидерит) СГ.

Судя по электронномикроскопическим и рентгеноструктурным данным, образованию метаколлоидного несовершенного моноклинного каолинита по бактериально-актиномицетово-грибной биомассе предшествовала их минерализация аллофанами и галлуазитом. Это позволяет существенно дополнить известную биоминералогическую таблицу Х. Левенштама [13]. В приведенном в ней списке минералов, образуемых различными организмами, в том числе и грибами, каолинит, галлуазит и аллофаны отсутствуют.

Первые достоверные проявления процесса "осухаривания" отмечены в силурийских и девонских железисто-каолиновых бокситоносных корах выветривания и продуктах их переотложения (различные районы Урала и Пиренеев). Весьма знаменательное хроностратиграфическое совпадение появления СГ и первых углей (Кузбасс, Шпицберген и др.) позволяет по-новому взглянуть и на описанную М. Д. Залесским свыше 80 лет назад ископаемую (углефицированную) микрофлору в среднедевонском водорослевом угле Барзасского месторождения, в аутентичности которой сомневаются современные специалисты по микробиологии почв [5].

Плесневые грибы и актиномицеты, как известно, предпочитают рыхлые субстраты с повышенной газо- и влагопроницаемостью и относительно пониженными или нейтральными pH. Именно в таких условиях они получают решающее преимущество по сравнению с другими сообществами микрофлоры, в чем велика роль явления фунгиотоксичности, характерного для кислых почв [1, 9]. Вот почему первичные и вторичные каолины стали для них идеальным субстратом. В то же время для цианобактериальных матов – этих «властелинов суши» [4, с. 62] в позднем протерозое – раннем палеозое, каолинит (слоистый алюмосиликат, лишенный катионов калия, натрия, кальция, магния и железа, играющий буферную роль физико-химического стабилизатора среды) является наименее благоприятной минеральной средой.

Дополнительные преимущества в освоении кор выветривания ПБАГМ давала их радиорезистентность [2].

Важным фактором в борьбе с циано-бактериальными и другими микробиологическими сообществами является общеизвестная способность грибов и актиномицетов вырабатывать антибиотики.

Плесневые грибы и актиномицеты хорошо усваивают минеральный азот, разнообразные органические соединения (включая клетчатку, парафины, ароматические углеводороды и др.) [11, 12]. Поэтому источники их питания изначально были весьма разнообразны – от органики выветривающихся пород (включая черные сланцы, гипергенез которых сопровождается резким понижением pH) и осушающихся илов до циано- и альго-бактериальных матов, а также углеводородов различной природы.

С неоднократным размывом мощных кор выветривания на рубеже девона и карбона, турнейского и визейского веков раннего карбона связано формирование многочисленных залежей осадочных бокситов (Тихвинские, Североонежские, Белгородские и другие месторождения) и огнеупорных глин (Боровичские, Любытинские и другие месторождения), накопление толщ каолиновых глин и кварцевых песчаников на обширных пространствах Восточно-Европейской платформы. При этом площадь развития этих наносов здесь стремительно (по геологическим меркам) возрастала. Так, в турне и самом начале визе (елховское время) это были отдельные ареалы в Припятской впадине, на северо-западе Днепровско-Донецкой впадины, на юго-восточном склоне Воронежского массива и в Волго-Уральской области, а через 1–2 млн лет, в радаевско-бобриковское и раннетульское время первой половины визейского века они уже покрывали практически всю территорию платформы. Соответственно этому стремительно возрастают и масштабы процессов осухаривания. Если в девоне они известны лишь в корах выветривания на Пиренеях и Урале, а также на северо-западе Днепровско-Донецкой впадины и в Львовско-Волынском бассейне, то в раннем карбоне процессы осухаривания захватывают не только коры выветривания (Воронежский массив, Ветреный Пояс, Тиман и др.), но и различные генетические типы континентальных отложений (делювий, аллювий, наземно-дельтовый). Яснополянский надгоризонт, распространенный на основной части территории Восточно-Европейской платформы, повсеместно содержит СГ, образованные в результате процессов осухаривания осадочных бокситов, вторичных каолинов и разнообразных по составу глин. В позднем визе, в связи с грандиозной морской трансгрессией, терригенное осадконакопление здесь сменяется карбонатным, которое продолжается вплоть до конца карбона. Процессы образования СГ на Восточно-Европейской платформе прекращаются, и лишь в угленосных паралических формациях Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины отмечены их включения в подугольных алевро-глинистых отложениях пойменного, озерного и болотного генезиса. Следует подчеркнуть, что парагенез СГ с угленосностью четко оформился лишь в конце

яснополянского времени (тульские угленосные отложения Подмосковного бассейна). Развитые в Днепровско-Донецкой впадине мощные (до 1 км и более) позднефаменско-турнейские толщи красноцветных и пестроцветных СГ не являются угленосными.

В раннем визе СГ пользовались широким распространением и на других древних платформах. С ними, в частности, связан ряд месторождений огнеупорных глин на юго-западе Сибирской платформы. Данные палеогеографических и палеотектонических реконструкций свидетельствуют о том, что первоначально континентальные отложения и коры выветривания с СГ покрывали всю ее территорию и были впоследствии размыты на большей ее части. Это относится также к Китайской, Южно-Американской, Австралийской платформам (обширные регрессии моря, господство континентальной седиментации и гумидного выветривания в турне – первой половине визе, широкое распространение останцов каолинового элювия и песчано-глинистых кварцево-каолиновых отложений с СГ).

Говоря о взаимоотношениях СГ с угленосностью, следует отметить, что именно СГ, а не девонские каустобиолиты типа сапромиксита – барзассита – томита, являются истинными предшественниками гумусовых углей. Об их глубокой взаимосвязи и генетическом единстве свидетельствуют палеогеоморфологически обусловленные переходы по простиранию СГ в автохтонные угли, явления «осухаривания» угольных тонштейнов и присутствие в них углефицированных остатков ПБАГМ, а, главное, – закономерные пространственно-временные соотношения эпох образования СГ и гумусовых углей как биолитов.

Стратиграфическое распространение СГ характеризуется резко выраженным максимумом, начало которого приурочено к концу турнейского, а завершение – к середине визейского веков. Поэтому, наряду с эпохами писчего мела (основная часть позднего мела – датский век палеоцена), янтаря (олигоцен), горючих сланцев (ранний и средний ордовик, поздняя юра, эоцен, олигоцен), угля (средний карбон, ранняя пермь, поздний триас – ранняя юра, ранний мел, палеоцен – эоцен) есть все основания для выделения раннекаменноугольной эпохи СГ. Распространение их толщ в раннем визе на огромной территории (суммарно ~200 млн. км^2) свидетельствует о том, что в это время кислые сиаллитные палеопочвы (и активные илы) играли роль глобального биосферного фактора. Заселенные ПБАГМ и еще лишенные высшей растительности, они были, возможно, самым мощным источником CO_2 в истории нашей планеты. К тому же, это был наиболее чистый его источник, поскольку, в отличие от вулканизма, выделение CO_2 не сопровождалось другими кислыми газами и вулканической пылью. Интенсивная сплошная сидеритизация мощных красноцветных и пестроцветных толщ СГ на рубеже девона и карбона хорошо согласуется с экспериментальными данными по активным илам и резким усилением интенсивности углекислого дыхания в период адаптации [10].

Решающее значение для освоения обширных пространств суши высшей растительностью оказала инвазия ПБАГМ в турне – раннем визе. Ее темпы и масштабы позволяют говорить об уникальном в истории Земли явлении – пандемии ПБАГМ на континентах. Его главной непосредственной причиной является необычайно широкое развитие на рубеже D/C и в начале карбона гумидных кор выветривания и кварцево-каолиновых продуктов их переотложения (в виде песчано-глинистых делювиальных и аллювиально-дельтовых наносов кварцево-каолинового состава) на обширных континентальных пространствах. В истории биосферы это, бесспорно, одно из главных событий, которое определило дальнейший ход эволюции. ПБАГМ, среди фоссилизированных остатков которой отмечено присутствие типичных продуцентов антибиотиков (актиномицеты, в частности, стрептомицеты, различные микроскопические грибы), «протравила» поверхность суши (включая как коры выветривания, так и продукты их переотложения), устранив главное препятствие ее освоения высшими растениями и животными в виде циано- и альгобактериальных сообществ.

Г. А. Заварзин отметил, что открытие актиномицет-грибной микрофлоры в СГ и выделение эпохи их глобального распространения свидетельствует о том, что «развитие этого грибного мира [речь идет о биоте, обнаруженной в СГ] предшествовало появлению растительного покрова с его хорошо известными ранними микоризами на корнях древесных растений. Следующим этапом становится появление растительного покрова на суше с выходом фотосинтезирующей поверхности в атмосферу. Этот этап можно назвать плантий»... Цикл органического углерода существенно перестраивается» [3, с. 323]. Следовательно, предшествующий плантию этап экспансии на суше ПБАГМ логично назвать «фунгий».

Все вышеизложенное позволяет рассматривать дальнейшее изучение закономерностей образования СГ как перспективное направление палеобиосферных исследований (наряду с указанными аспектами, большой интерес представляют наложенные флюидо-литогенетические процессы в СГ, обусловленные спецификой их литофизических и физико-химических свойств, а также особенностями их тектоно-геодинамической позиции).

Литература

1. *Бабьева И. П., Зенова Г. М.* Биология почв. М.: Моск. ун-т, 1983. 248 с.

2. *Жданова Н. Н., Редчиц Т. И., Крендесова В. Г.* и др. Тропизм почвенных микромицетов под влиянием радиоактивного излучения // Микология и фитопатология, 1994. Т. 28. Вып. 5. С. 8–13.

3. *Заварзин Г. А.* Лекции по природоведческой микробиологии. М.: Наука, 2003. 348 с.

4. *Заварзин Г. А., Крылов И. Н.* Циано-бактериальные сообщества – колодец в прошлое // Природа, 1983, № 3. С. 59–68.

5. *Лапо А. В., Фисуненко О. П.* Жизнь и труды Михаила Дмитриевича Залесского // Ежегодник Всес. палеонтологического о-ва, 1987. Т. 30. С. 244–268.

6. *Лукин А. Е.* Генезис сухарных глин и проблемы экологической минералогии // Минерал. журн., 1993, № 3. С. 20–26.

7. *Лукин А. Е.* Природа сухарных глин и эволюция биосферы. Статья 1. Сухарные глины – ископаемые сиаллитные почвы и активные илы // Геол. журн., 2002, № 2. С. 7–23.

8. *Лукин А. Е., Багдасарова М. В., Конышева Р. А.* Ископаемая почвенная микрофлора в раннекаменноугольных сухарных глинах // Докл. АН УССР. Сер. Б, 1985, № 6. С. 25–28.

9. *Мирчинк Т. Г.* Почвенная микология. М.: Моск. ун-т, 1988. 220 с.

10. *Роговская Ц. И.* Биохимический метод очистки сточных вод. М.: Стройиздат, 1967. 140 с.

11. *Стейниер Р., Эдельберг Э., Ингрэм Дж.* Мир микробов. Т. 1–3. М.: Мир, 1979. 1150 с.

12. *Таусон В. О.* Наследство микробов. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 148 с..

13. *Lowenstam H. A.* Biomineralization processes – products and evolution // 27 Int. Geol. Congr. Proc. Utrecht, 1984. V. 2. P. 79–95.

Седиментосфера Земли и Марса в аспекте регрессивно-креативной концепции

В. Н. Мораховский

Горный институт, Санкт-Петербург
morakhovsky@mail.ru

Все процессы седиментосферы происходят в последовательности: деструкция → перенос (может отсутствовать) → седиментация → литификация. В геосинклинальных условиях седиментосфера имеет совокупность свойств, кардинально отличных от платформенных, а именно: мощность, резко возрастающую к осевой линии, пестрый вещественный состав, включающий типично геосинклинальные комплексы (флиш, граувакки, молассы), линейно-складчатое залегание с осями складок, параллельными простиранию центральной зоны, инъецирование интрузиями габброидов, диоритов, гранитов, дайковыми сериями и, соответственно, проявления контактового и регионального метаморфизма.

Класс хемогенных комплексов тяготеет к платформенным областям, местом осаждения растворенных компонентов является поверхность морского дна, однако, значительная часть образуется в континентально-озерных котловинах. Вместе с тем, образуются тела, имеющие, безусловно, эндогенное гидротермальное и гидротермально-осадочное происхождение. Поэтому наиболее характерным является пластовое залегание с элементами трещинно-жильных и линзовидных тел.

Осадочные слои, равно как и другие образования, выходящие на поверхность Земли, покрыты самой тонкой и повсеместно развитой почвенной оболочкой, получившей название **эдафосфера** [4], которая среди прочих служит отличительной чертой строения Земли. Она возникла в результате процессов дезинтеграции и пелитового измельчения ряда минералов с образованием ретрогенных [3, 5] гидроксилсодержащих силикатов: гидрослюд, глауконитоподобных минералов, оксидов и гидроксидов, водных силикатов и алюмосиликатов группы слюд с непостоянно большими межслоевыми промежутками (каолинит, монтмориллонит, нонтронит), некоторых хлоритов, цеолитов, экзогенных минералов класса сульфатов, карбонатов, фосфатов. Образование данных минералов является, с одной стороны, свидетельством ретрогенеза – разрушения горных пород, с другой стороны – эволюции [3, 5]. Однако смесь пелитового материала с названными экзогенными минералами не может являться почвой, так как для последней необходимо присутствие значительного количества ретрогенно разлагающейся органики определенных жидкостей и газов. Важнейшим элементом креативности [3, 5] служит органическое новообразование, присущее только почве, – гумус.

Анализ некоторых черт строения земной осадочной оболочки вполне применим и к марсианской седиментосфере, так как к настоящему времени получен достаточно представительный фактический материал, позволяющий сделать определённые выводы. Автором использованы данные 86 публикаций (References 1976–2013), суммированные в «Строении Марса» («Composition of Mars» – Wikipedia, the free encyclopedia).

Вначале необходимо констатировать коренное различие в общей картине геологического строения и путей развития этих соседних планет. На Марсе отсутствуют признаки геосинклиналей, пликативных дислокаций, следы каких-либо интрузий; нет также признаков прогрессивного и регрессивного метаморфизма. И как следствие встает проблема источника воды. На Земле проблема источника воды в основном решалась заключением, что вода выделялась, сопровождая дегидратацию ленточных и слоевых силикатов. На Марсе же минералы этих групп отсутствуют. Вулканизм и глобальная разрывная тектоника на этой планете не сопровождаются проявлением богатого рудо- и петрогенеза, как на Земле. Протяженные, уверенно дешифрируемые и обследованные марсоходами разломы имеют все морфологические и петрологические элементы существования исчезнувших рек и временных потоков с четко выраженными деталями марсианского аллювия. В установленном минералогическом спектре преобладает оливин, моноклинный и ромбический пироксен, оксиды железа, сульфиды, сульфаты (гипс, ярозит), галоиды. Отсутствуют кварц, кислый и средний плагиоклаз, калиевый полевой шпат, а также минералы, содержащие конституционную воду, в частности, ленточные и слоевые силикаты (амфиболы, мусковит, биотит, серпентин и др.).

По итогам минералогических и других исследований, состав верхней твёрдой оболочки Марса нормально базальтовый с тенденцией перехода в пикритовые эффузивные породы. Однако, представляется очевидным, что в подводящих каналах марсианских траппов развиты такие полнокристалличесские породы, как долериты (они в земных условиях характерны для центральных частей основных эффузивов), габбро, анортозиты (предположительно, анортит-битовнитового ряда), оливиниты, пироксениты и другие основные и ультраосновные породы.

Происхождение марсианской воды неясно, во всяком случае роль ее в эндогенных процессах никак не зафиксирована. Неоспоримое присутствие свободной воды в геологическом прошлом планеты сочетается с фактом нереальности ее присутствия в настоящее время в форме каких-либо открытых водоемов на поверхности. На Марсе нормальной, в земном понимании, гидросферы никогда не было. Единственным, наиболее правдоподобным объяснением, служит перемещение ювенильных безрудных флюидов по тектоническим нарушениям через панцирь трапповых базальтоидов без реакций гидролиза и следов взаимодействия с какой-либо минеральной средой. Флюиды, по-видимому, выносили галоиды, карбонаты, сульфаты, фосфаты и в течение очень узкого интервала времени отлагали их на дневной поверхности; PT условия приводили к ее быстрому испарению, а уцелевшим водонасыщенным элементом являлся подповерхностный слой, перекрытый сверху мерзлотной оболочкой. Концепция Н. А. Кудрявцева об эндогенном происхождении осадков соляных бассейнов [2], находит на Марсе практически безусловное подтверждение. Отчетливо обнаруживаются формы, практически аналогичные развитым в зоне вечной мерзлоты на Земле, а именно: мерзлотным грязевым вулканам, гидролакколитам, буграм пучения, булгунняхам и др. Вследствие эндогенной природы вынесенных снизу веществ, образовавших слои хемогенных пород, последние являются, бесспорно, креативными.

Поверхность Марса представляет преимущественно каменистую пустыню, покрытую разноразмерными обломками основных эффузивных пород. Наиболее мелкие – пелитовые – являются гидроксидами железа с преобладанием гетита, кроме которого присутствуют минералы, перечисленные выше. Существуют суточные ритмы колебания температур, в ночное время поверхность покрывается коркой, состоящей из углекислотного и водяного льда (на полюсах лед присутствует постоянно в виде шапок). В условиях каменистых пустынь возникают пыльные бури, переносящие определенные количества пелитовых частиц на значительные расстояния; оранжевая окраска планеты при этом интенсифицируется. На Марсе, при ретрогеническом формировании рыхлого покрытия поверхности, колоссальные суточные перепады температур приводят к сильной десквамации и расклинивающему действию поровых и трещинных жидкостей. Характерными формами строения поверхности являются разновозрастные и разноразмерные астроблемы и вулканические кальдеры. Окружающие валы в большей или меньшей степени несут признаки воздействия на них водных потоков.

При суммировании поддающихся объективной оценке особенностей строения Марса в аспекте «ретрогенез – креативность» фиксируются определенные закономерности.

На Марсе, сравнительно с Землей, отсутствует целый ряд планетарных образований. Марс имеет значительно меньшие размеры, его диаметр составляет 0,53 земного при массе 0,107 земной, что обуславливает слабое гравитационное поле (при практическом отсутствии магнитного, радиационного) и слабо развитую атмосферу, имеющую на поверхности давление в 160 раз меньше земного и состоящую на 92 % из углекислого газа с примесью азота, аргона, окиси углерода и паров воды. Таким образом, марсианский экзогенез принципиально отличен от земного. Характерно также практически полное отсутствие гидросферы и эдафосферы. В составе марсианской седиментосферы хемогенные слои имеют значительно большее удельное значение, в седиментосфере относительно скудно представлены терригенные породы и отсутствуют органогенные.

Космогенный же ретрогенез (разрушение планеты в точке падения) и креативность (создание при этом космогенных структур), вследствие неразвитости воздушной оболочки проявлены мощно. Строение астроблем дает богатый материал для изучения тел межпланетного пространства, так как метеоритные кратеры слабо затронуты эрозионным разрушением. В отличие от Марса планеты, соразмерные с Землей, например, Венера, обладают многими «земными» характеристиками – мощной атмосферой, сильно расчлененным рельефом и сложно построенными планетарными структурами [1].

Марс имеет твердое неподвижное ядро, состоящее из тяжелых элементов, мантию и кору, в составе которых в основном участвуют магматические образования основного и ультраосновного состава. Гранитный слой, характерный для Земли, на Марсе отсутствует. А именно благодаря ему на Земле проявлены процессы геосинклинального и платформенного развития, складкообразование, различные типы метаморфизма, металлогении; развиты многообразные формы рельефа, сформированы мощная защитная кислородсодержащая воздушная оболочка и гидросфера. Как результат этих процессов, на Земле произошло возникновение и развитие жизни.

Литература

1. *Воронов П. С.* Вероятные причины слабого проявления сдвиговой тектоники. Роль сдвиговой тектоники в структуре литосфер Земли и планет земной группы. Глава 8. Санкт-Петербург: Наука, 1997. 591 с.

2. *Кудрявцев Н. А.* О закономерностях накопления ископаемых солей / Советская геология. 1966, № 7. С. 17–35.

3. *Мораховский В. Н.* О ретрогенных стадиях эволюционных циклов литосферы, биосферы и антропосферы: Тез. докл. // Фундаментальные проблемы естествознания и техники: Матер. Конгресса-2004 (Санкт-Петербург, 2–8 авг. 2004). Санкт-Петербург: Междун. клуб учёных, 2004. С. 56–57.

4. *Мораховский В. Н.* Эдафосфера и ее роль в развитии литосферы и биосферы // Биокосные взаимоотношения: Жизнь и камень. Матер. III Междунар. симпоз. (Санкт-Петербург 26–29 июня 2007) Санкт-Петербург, СПбГУ, 2007. С.16–19.

5. *Мораховский В. Н.* Соотношение ретрогенеза и креативности в геосферах // Труды Конгресса-2012.Фундаментальные проблемы естествознания и техники. (СПб, 23–28 июля 2012). СанктПетербург: Междунар. клуб ученых, 2012. С. 13–27.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ПЕТРОФОНДА И КЛИМАТА

Эволюция условий мелового седиментогенеза в Причерноморско-Крымском палеобассейне

В. П. Гнидец, К. Г. Григорчук

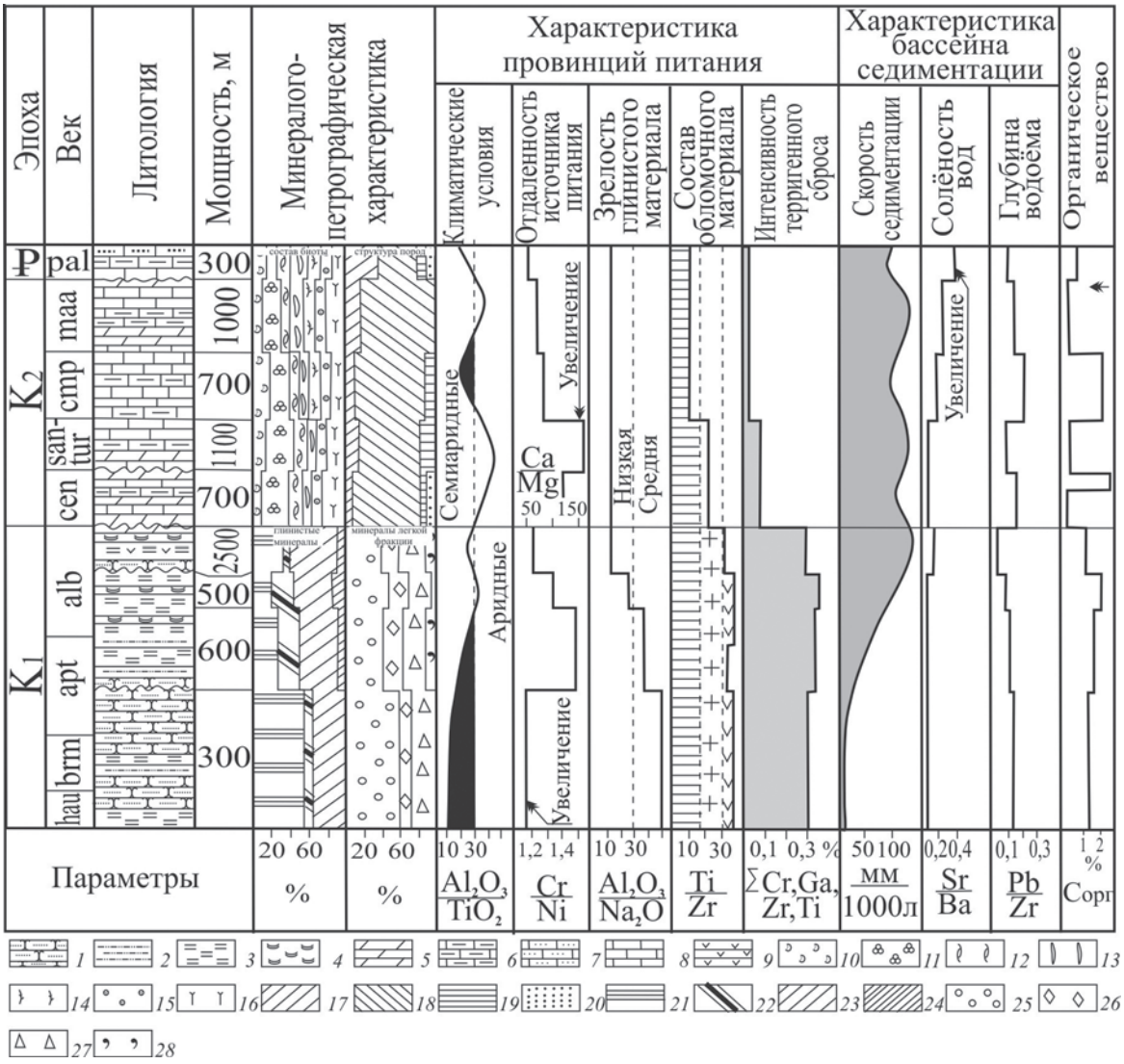
Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины, Львов
vgnidec@mail.ru

В пределах Причерноморско-Крымского региона в готериве–раннем апте происходило накопление аллювиально-дельтовых и прибрежно-морских терригенных образований. Вследствие развития меловой трансгрессии, в позднем апте–альбе сформировались мелководно-морские глинистые отложения, сменившиеся карбонатным осадконакоплением в сеномане–палеоцене. На основе использования ряда известных [1–5] литогеохимических индикаторов рассмотрены некоторые особенности эволюции условий седиментации меловых отложений (см. рисунок).

Основной областью денудации для рассматриваемого региона служил Фенно-Сарматский палеоконтинент, **второстепенной** – Добруджско-Каламитско-Крымская островная гряда, отделявшая Причерноморско-Крымский бассейн от океана Тетис [6, 7]. Наиболее интенсивным и стабильным терригенным сносом характеризовался ранний мел. Судя по литологическому составу и величине суммы элементов кластофильной ассоциации (Cr, Ga, Zr, Ti) максимальное поступление обломочного материала приходится на среднеальбский век (Уср = 0.37 %). В позднем мелу значения этого показателя были почти на порядок меньшими: 0.03–0.1 %. На протяжении меловой эпохи менялся и петрографический состав денудационных областей. Так, если для раннемеловых и частично сеноманских отложений кластический материал представлял собой продукты разрушения как осадочных, так и изверженных пород кислого и основного ряда (Ti/Zr = 34–37), то для турон-кампанских – осадочных и гранитоидных образований (Ti/Zr = 8–26), а для маастрихтских и дат-раннепалеоценовых – только осадочных пород (Ti/Zr = 6–10).

Особенности смены ассоциаций **минералов легкой и тяжелой фракций** нижнемеловых образований детализируют эволюцию состава терригенного петрофонда. Неоком-раннеапские осадки характеризовались доминированием в легкой фракции кварца, а в тяжелой – лейкоксена и циркона. При этом, в базальных образованиях фиксируется значительное содержание барита (до 23 %), которое позже снижается, как и лейкоксена, и циркона, а доля магнетита и ильменита – возрастает. Это свидетельствует об уменьшении роли продуктов разрушения осадочных пород и увеличении – изверженных. В позднем апте–раннем альбе легкая фракция обедняется кварцем (до 18–20 %), обогащается полевыми шпатами (до 40 %) и обломками пород (до 42 %). В составе тяжелой фракции возрастает содержание апатита, магнетита и ильменита, что указывает на доминирование в составе терригенного петрофонда продуктов разрушения кислых и основных изверженных пород. В среднем альбе в составе осадков существенную роль играла вулканокластика основного состава (содержание магнетита и ильменита достигает 70 %). В позднем альбе значение вулканогенного материала несколько уменьшилось, при этом возросла доля продуктов дезинтеграции кислых изверженных и осадочных пород (увеличение содержание кварца, уменьшение – обломков пород).

Глинистый материал отличался преимущественно низкой степенью зрелости (Al_2O_3/Na_2O = 2–20) за исключением позднеготерив–раннеаптских образований (Al_2O_3/Na_2O = 50). Изменение состава ассоциации глинистых минералов характеризовалось определенной цикличностью. Так, максимальное содержание каолинита отмечено в неокоме, раннем альбе, в начале позднего альба; минимальное –



Эволюция мелового осадконакопления в Причерноморско-Крымском бассейне
Литология (1–9): 1 – песчаники, 2 – алевролиты, 3 – аргиллиты, 4 – кремнистые породы, 5 – мергели, 6 – глинистые известняки, 7 – песчаные известняки, 8 – известняки, 9 – вулканогенные породы. Состав биоты (10–16): 10 – бентосные фораминиферы, 11 – планктонные фораминиферы, 12 – остракоды, 13 – водоросли, 14 – мшанки, 15 – криноидеи, 16 – губки. Структура пород (17–20): 17 – содержание биоты, 18 – микрит, 19 – спарит, 20 – кластический материал. Глинистые минералы (21–24): 21 – каолинит, 22 – хлорит, 23 – иллит, 24 – монтмориллонит. Минералы легкой фракции (25–28): 25 – кварц, 26 – полевые шпаты, 27 – обломки пород, 28 – глауконит

в позднем апте, среднем альбе, в конце позднего альба. Содержание иллита характеризовалось обратной закономерностью. В позднем апте-раннем альбе в осадках отмечено повышенное содержание хлорита, а в среднем альбе – и монтмориллонита.

Отмеченные особенности, по-видимому, связаны в основном с изменениями климатических условий в пределах денудационных областей и их удаленностью от конечных водоемов стока. Как видно из представленных данных, наибольшей удаленностью характеризуются два временных диапазона: позднеаптско–раннеальбский (Cr/Ni = 1.26) и турон-сантонский (Ca/Mg = 180). Минимальное удаление свойственно верхнеготерив–раннеаптскому (Cr/Ni = 1.15), верхнеальбскому (Cr/Ni = 1.17) и датско–раннепалеоценовому (Ca/Mg = 35) векам. Климатические условия в пределах областей денудации характеризовались определенной ритмичностью изменения. Так, семиаридный климат был присущ готерив–апту, позднему альбу, позднему кампану, палеоцену; аридный – среднему альбу, сеноман-турону, маастрихту. Обращает на себя внимание определенная связь состава глинистых минералов и климатических условий: повышенное содержание каолинита приурочено ко времени доминирования семиаридного климата.

Изучение мелового осадконакопления опиралось, прежде всего, на результаты литофациальных построений, что позволило установить некоторые региональные особенности [6, 7]. Так, площадь морской седиментации постепенно расширялась в северном направлении. В начале раннего мела морс-

кие обстановки существовали лишь в наиболее прогнутых участках на западе и юге региона, в среднем апте охватили большую часть, а в раннем альбе весь Причерноморско-Крымский бассейн, сменив собою субконтинентальные и аллювиально-дельтовые фации. Максимального развития трансгрессия достигла в позднем мелу, когда терригенная седиментация сменилась биогенным карбонатонакоплением.

На этом фоне, судя по осредненным значениям параметра Pb/Zr, наблюдаются некоторые вариации глубины водоема. Так, от начала до конца раннего мела она несколько уменьшилась. Это можно связывать с активизацией регионального тектонического режима в альбе, что закамуфлировало глобальные эвстатические тенденции. Последние достаточно отчетливо проявились лишь в пределах конседиментационных депрессий [6]. В позднем мелу отмечены эпизоды увеличения (сеноман, кампан) и уменьшения (сантон-турон, палеоцен) глубины водоема, что фиксируется как геохимическими данными, так и составом биоты. Эти эпизоды коррелируются с экстремумами кривой изменения уровня океана, свидетельствуя о решающем влиянии на глубину позднемелового водоема эвстатического фактора.

Соленость вод в целом возрастала на протяжении меловой эпохи. Более детальные построения для отдельных участков палеобассейна показали некоторую латеральную неоднородность изменения этого показателя [6, 7].

Отмечено несколько эпизодов повышенного содержания органического вещества (ОВ): поздний апт–альб, сеноман–турон, кампан. Если для раннего мела этот возрастной интервал совпадает с максимальным удалением областей денудации и незначительными глубинами водоема, то для позднего мела наблюдается обратная картина. Это, на наш взгляд, связано с различием природы обогащения осадков ОВ: в первом случае – это эстуариевый механизм, а во втором – апвеллинговый [8].

Литература

1. *Емельянов Е. М.* Седиментогенез в бассейне Атлантического океана. М.: Наука, 1979. 220 с.

2. Проблемы литологии Мирового океана. Минералогия и геохимия Атлантического океана / П. П. Тимофеев, И. М. Варенцов, Н. В. Ренгартен и др. М.: Наука, 1984. 188 с.

3. *Катченков С. М.* К характеристике условий седиментации осадков по рассеянным элементам // Тр. ВНИГРИ. 1961. Вып. 174, № 4. 177 с.

4. Глинистые минералы как показатель условий литогенеза / Ред. Е. П. Акульшина. Новосибирск: Наука, 1976. 189 с.

5. *Холодов В. Н.* Геохимия осадочных пород, ее развитие и проблемы //Литология в исследованиях ГИН АН СССР. М.: Наука, 1980. С. 159–215.

6. Геологія нижньої крейди Причорноморсько-Кримської нафтогазоносної області. Нафтогазоперспективні об'єкти України / Гнідець В. П., Григорчук К. Г., Захарчук С. М. та ін. Львів-Київ. 2010. 247 с.

7. Геологія верхньої крейди Причорноморсько-Кримської нафтогазоносної області України (геологічна палеоокеанографія, літогенез, породиколектори і резервуари вуглеводнів, перспективи нафтогазоносності) / Гнідець В. П., Григорчук К. Г., Куровець І. М. та ін. Львів. СП ТзОВ «Полі». 2013. 160 с.

8. Безкисневі події океану Тетіс. Карпато-Чорноморський сегмент / Сеньковський Ю. М., Колтун Ю. В., Григорчук К. Г., Гнідець В. П. та ін. К.: Наукова думка. 2012. 182 с.

Геохимическая характеристика каменноугольных пород Предуральского прогиба (на примере разреза Усолка)

М.И. Закиров, Р. Х. Сунгатуллин
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
nejiasit@rambler.ru, rafael.sungatullin@kpfu.ru

В докладе приведена геохимическая характеристика пород разреза Усолка, расположенного в осевой части Бельской впадины Предуральского прогиба в 120 км юго-восточнее г. Уфы. Разрез сложен маломощными морскими средне-верхнекаменноугольными и нижнепермскими отложениями кремнисто-карбонатно-глинистого состава. Разрез представляет большой интерес со стратиграфической точки зрения, так как является претендентом на статус эталонного разреза для **точки** глобального стратотипа границ (GSSP) переходных подразделений пермо-карбона. Подробная литологическая характеристика пород разреза дана в работе [5]. Несмотря на длительность изучения данного разреза с биостратиграфических позиций, породы остались недостаточно исследованными геохимически, хотя, как известно, геохимические данные могут помочь при палеоклиматических и палеобатиметрических реконструкциях [2, 6, 9–11]. Нами было отобрано 40 проб (рис. 1), проанализированных методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа на приборе Bruker Ranger S2 в Казанском федеральном университете (аналитики Г. А. Баталин, Б. И. Гареев). По распределению **петрогенных элементов** в разрезе четко выделяются известняки, доломиты, мергели и аргиллиты (рис. 2).

Содержания наиболее характерных микроэлементов приведены в таблице. Дополнительно с помощью кластерного анализа выявлены три группы элементов, соответствующих карбонатным, глинистым породам и породам смешанного состава. В карбонатных породах концентрируются Na, Cd, Sb, Ta, Mn, в глинистых породах – K, Ti, Zr; в мергелях – S, Y. Максимальная концентрация Sr характерна для карбонатных пород. Отдельные высокие содержания Ge связаны, по-видимому, с наличием органического вещества. Максимальные содержания фосфора совпадают с фосфоритовыми конкрециями. В целом для разреза отмечаются высокие содержания Fe, Sn.

Ранее [4] в верхней части касимовского яруса разреза Усолка установлена отрицательная аномалия $\delta^{13}C_{карб}$ (рис 2). Значения показателя Mn/Sr составляют 0.03–2.24, что говорит о хорошей степени сохранности изотопной системы [1, 3]. На уровне изотопной аномалии отмечаются повышенные значения некоторых микроэлементов (Cl, Sn, Nd, Sm, Cr, Co, Cu, Ni, Cd, Zn, V), что, возможно, связано с похолоданием климата [9, 10] и повышением биопродуктивности в морском бассейне. Для восстановления окислительно-восстановительных условий среды использованы показатели V/Cr и V/

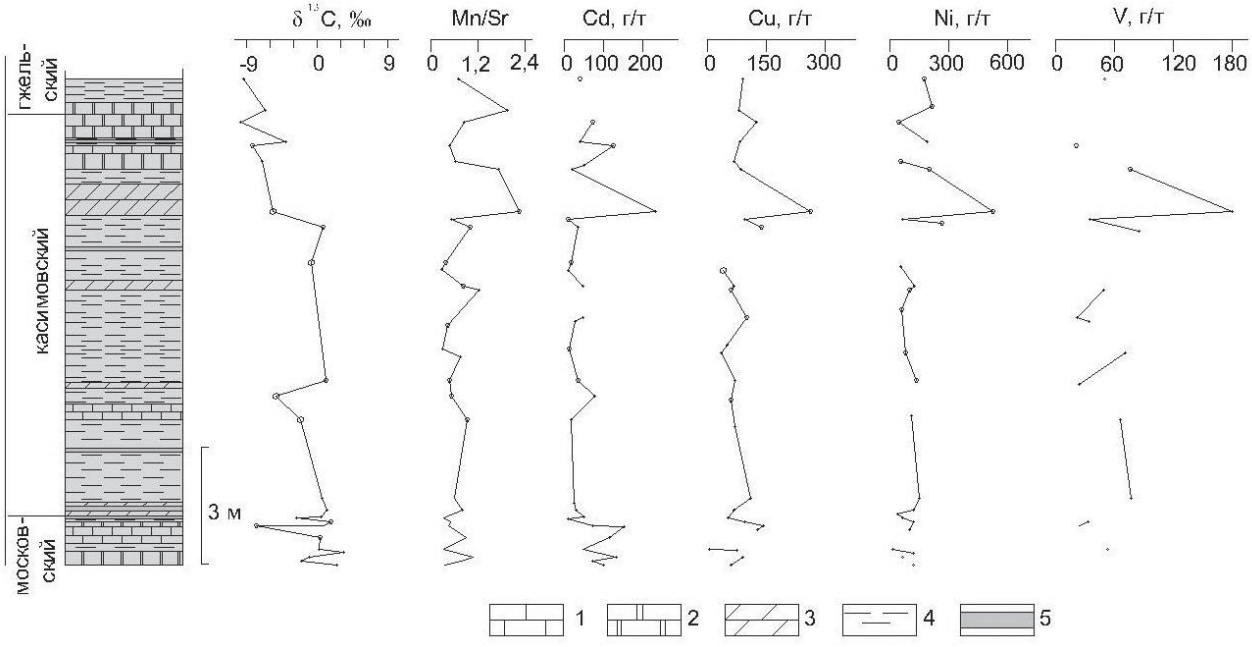


Рис. 1. Распределение $\delta^{13}C$ и химических элементов в разрезе Усолка: 1 – известняки, 2 – доломиты, 3 – мергели, 4 – аргиллиты, 5 – пепловые горизонты

Среднее содержание химических элементов в породах разреза Усолка, г/т

Элемент	Известняки	Доломиты	Мергели	Аргиллиты
Ti	н. о.	875	1425	1959
Ni	н. о.	104	161	125
Cu	88	92	95	74
Zn	96	141	202	180
S	412	864	1953	959
Rb	27	26	37	52
Sr	430	210	280	117
Y	35	16	84	48
Zr	н. о.	32	71	94
Cd	109	74	68	29
Sn	588	357	389	255
Sb	103	45	36	28
Pb	н. о.	41	39	38
Mn	256	225	160	106
Количество проб	5	7	8	20

н. о. – не обнаружено

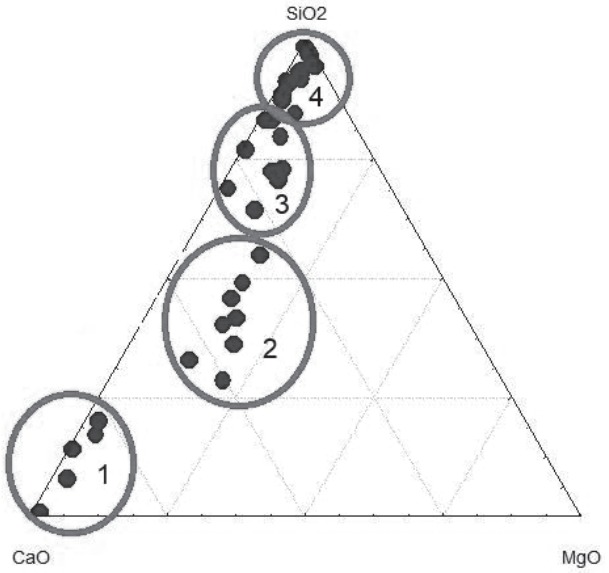


Рис. 2. Породы разреза Усолка на диаграмме CaO – MgO – SiO_2: 1 – известняки, 2- доломиты, 3 – мергели, 4 – аргиллиты

(V+Ni). Для обоих показателей характерны низкие значения (менее 1.2 и менее 0.5 соответственно), что указывает на нормальные (оксидные) условия палеосреды [7, 8].

Первые результаты по геохимии пород разреза Усолка (в совокупности с литологическими и фаунистическими данными) позволяют предположить, что отложения формировались в нормально-морских окислительных условиях на фоне постепенного углубления бассейна. Палеоклиматические изменения нашли отражение в величине $\delta^{13}C_{карб}$, а также в концентрации некоторых элементов-примесей.

Литература

1. *Вишневская И. А., Летникова Е. Ф.* Хемостратиграфия венд-кембрийских карбонатных отложений осадочного чехла Тувино-Монгольского микроконтинента //Геология и геофизика, 2013. Т. 54, № 6. С. 741–763.

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

3. *Подковыров В. Н., Семихатов М. А., Горохов И. М., Виноградов Д. П.* Изотопный состав карбонатного углерода в стратотипе верхнего рифея (каратавская серия Южного Урала) // Стратиграфия. Геологическая корреляция, 1998. Т. 6, № 4. С. 3–19.

4. *Сунгатуллина Г. М., Закиров М. И., Сунгатуллин Р. Х., Баталин Г. А., Гареев Б. И.* Палеоклимат позднекаменноугольной эпохи в Предуральском краевом прогибе (по изотопным данным) // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории. Материалы VII Всероссийского литологического совещания (Новосибирск, 28–31 октября 2013 г.). Т. III. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. С. 179–181.

5. *Чувашов Б. И., Дюпина Г. В., Мизенс Г. А., Черных В. В.* Опорные разрезы верхнего карбона и нижней перми западного склона Урала и Приуралья. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 402 с.

6. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.

7. *Bond D., Wignall P.B., Racki G.* Extent and duration of marine anoxia during the Frasnian-Famennian (Late Devonian) mass extinction in Poland, Germany, Austria and France // Geol. Mag. 2004. V. 41 (2). P. 173–193.

8. *Hatch J. R., Leventhal J. S.* Early diagenetic partial oxidation of organic matter and sulfides in the Middle Pennsylvanian (Desmoinesian) Excello Shale

Member of the Fort Scott Limestone and equivalents, northern Midcontinent region, USA // Chem. Geol. 1997. V. 134. P. 215–235.

9. *Mii Horng-Sheng, Grossman E. L., Yancey T. E., Chuvashov B., Egorov A.* Isotopic records of brachiopod shells from the Russian Platform – evidence for the onset of mid-Carboniferous glaciations // Chem. Geol. 2001. V. 175. P. 133–147.

10. *Saltzman M. R., Thomas E.* Carbon Isotope Stratigraphy // The Geologic Time Scale. 2012. P. 207–232.

11. *Zeng Jun, Cao Chang-qun, Davydov V. I., Shen Shu-zhong.* Carbon isotope chemostratigraphy and implications of palaeoclimatic changes during the Cisuralian (Early Permian) in the southern Urals, Russia // Gondwana Research. 2012. V. 21. P. 601–610.

Литохимия терригенных пород мела Западного Сахалина

А. И. Малиновский

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток

malinovsky@fegi.ru

Большую часть Западного Сахалина занимает мел-кайнозойский Западно-Сахалинский прогиб, располагающийся как на территории Западно-Сахалинских гор, так и в акватории Татарского пролива. Восточным его ограничением является Тымь-Поронайский надвиг, западным – Восточно-Сихотэ-Алинский вулканогенный пояс. Южным продолжением прогиба считается прогиб Исикари на о-ве Хоккайдо. Прогиб выполнен меловыми–кайнозойскими морскими и континентальными терригенными отложениями суммарной мощностью более 15 км. Меловые отложения вскрыты вдоль восточного ограничения прогиба и сложены песчаниками, алевролитами и аргиллитами, реже гравелитами, конгломератами, туфами и туффитами. Выделяемые стратиграфические подразделения различаются количественными соотношениями между указанными типами пород.

Детальные литологические исследования проводились в южной части Западно-Сахалинского прогиба. Здесь обнажены в разной степени дислоцированные и хорошо датированные разрезы верхнего альба–дания, с размывом, но без углового несогласия перекрывающиеся кайнозойскими отложениями. Меловые отложения общей мощностью около 5000 м представлены морскими терригенными и вулканогенно-осадочными породами айской, найбинской, быковской и красноярковской свит [1].

Айская свита (верхний апт?–альб) сложена чередованием разнозернистых песчаников, алевролитов и аргиллитов, отмечаются тонкие прослои известняков и туффитов. Мощность – до 600 м. *Найбинская свита* (верхний альб–нижний сеноман) в нижней части состоит в основном из разнозернистых песчаников, а в верхней – из алевролитов и аргиллитов, а также пачек чередования песчаников и алевролитов. Мощность свиты – до 1200 м. *Быковская свита* (верхний сеноман–нижний кампан) сложена в основном алевролитами и аргиллитами, содержащими прослои песчаников и пачки ритмичного чередования песчаников и алевролитов. Мощность свиты – от 1900 до 2700 м. *Красноярковская свита* (верхний кампан–даний?) сложена чередующимися песчаниками и алевролитами, горизонтами и линзами конгломератов и гравелитов, прослоями туфов и тефроидов. Мощность – 800–900 м.

Объектами изучения были песчаные и глинисто-алевритовые породы, при этом основное внимание уделялось песчаным породам, поскольку они несут наибольшую информацию о типе и составе питающих провинций, а также о геодинамических обстановках областей питания и осадконакопления.

По породообразующим компонентам меловые **песчаники** Западно-Сахалинского прогиба относятся к полимиктовым. По классификации В. Д. Шутова [2] песчаники относятся к кварц-полевошпатовым и полевошпатово-кварцевым грауваккам. Среди обломков преобладают эффузивы (до 35 %), кремни (до 30 %), полевые шпаты (до 25 %), кварц (до 40 %). Такой набор породообразующих компонентов позволяет предполагать, что главным источником кластики были размывавшиеся кислые и основные вулканиты, терригенные и метаморфические породы. Определенную роль играли и синхронные вулканические процессы. Для литохимической характеристики песчаных и глинисто-алевритовых пород использовались содержания главнейших породообразующих оксидов и некоторые литохимические коэффициенты (модули), приведенные в таблице.

По химическому составу западно-сахалинские песчаники довольно однородны, отмечаются лишь некоторые его вариации в отдельных пробах. Содержание (%) SiO_2 в них колеблется от 62.01 до 74.10 TiO_2 0.36–0.67, Al_2O_3 11.84–16.67, $FeO+Fe_2O_3$ 2.73–6.11, MgO 0,65–2.94, CaO 0.17–3.13, Na_2O 2.02-4.49, K_2O 1.16–3.40%. На классификационной диаграм-

Средний химический состав (% массы) и некоторые литохимические коэффициенты терригенных пород южной части Западно-Сахалинского прогиба

Компоненты и модули	Песчаные породы				Глинисто-алевритовые породы			
	1	2	3	4	1	2	3	4
SiO_2	63.83	68.90	68.41	70.92	62.88	63.82	64.28	65.88
TiO_2	0.68	0.57	0.49	0.57	0.62	0.69	0.60	0.62
Al_2O_3	15.00	13.21	14.41	13.67	15.47	15.78	15.57	15.86
Fe_2O_3	2.72	2.05	2.74	2.07	3.92	3.23	4.04	3.04
FeO	2.54	2.36	1.83	1.17	1.66	2.28	1.64	1.76
MnO	0.06	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05
MgO	1.94	1.10	1.01	0.91	1.91	0.98	1.28	1.56
CaO	2.44	1.96	1.48	1.19	2.23	1.75	0.60	1.36
Na_2O	2.92	2.95	3.71	3.57	2.79	2.11	3.39	1.82
K_2O	3.17	2.16	2.28	2.90	3.32	3.13	2.97	2.78
P_2O_5	0.13	0.15	0.12	0.13	0.14	0.26	0.19	0.23
п.п.п.	3.67	3.78	2.77	2.37	4.15	4.87	4.48	4.71
H_2O	0.39	0.44	0.42	0.11	0.60	0.79	0.70	0.29
Сумма	99.49	99.68	99.72	99.62	99.73	99.72	99.77	99.93
ГМ	0.33	0.27	0.29	0.25	0.35	0.34	0.34	0.32
ТМ	0.045	0.043	0.034	0.042	0.040	0.045	0.038	0.039
ФМ	0.12	0.08	0.08	0.06	0.12	0.10	0.11	0.10
НКМ	0.41	0.39	0.42	0.48	0.40	0.33	0.41	0.29

Примечание. Свиты: 1 – красноярковская, 2 – Быковская, 3 – найбинская, 4 – айская.

ме Ф. Петтиджона [2] (рис. 1) все песчаники компактно группируются в поле граувакк.

Химический состав глинисто-алевритовых пород близок к составу песчаников (табл.). Поскольку в этих породах больше глинистых минералов и меньше обломочных компонентов, они отличаются пониженными содержаниями (%) SiO_2 (от 59.28 до 67.65) и Na_2O (1.11–3.77), но повышенными – Al_2O_3 (13.49–17.90), TiO_2 (0.53–0.81), $FeO+Fe_2O_3$ (3.61–7.12) и K_2O (2.34–4.20). Кроме того, в глинисто-алевритовых породах практически всех свит K_2O преобладает над Na_2O.

Поскольку абсолютные содержания породообразующих оксидов отражают состав не только обломочной части терригенных пород, но и цемента, более объективно их литохимические особенности выявляются при рассмотрении ряда наиболее информативных отношений оксидов и их сумм (литохимических модулей), а также модульных диаграмм, предложенных Я. Э. Юдовичем и М. П. Кетрис [4, 5] (рис. 2).

По этим показателям сахалинские песчаники близки друг другу и характеризуются: 1) невысоким уровнем зрелости (ГМ), что свидетельствует об их образовании за счет преимущественно механического разрушения материнских пород при подчиненной роли химического выветривания, 2) низким показателем фемичности (ФМ), по которому они занимают промежуточное положение между грау-

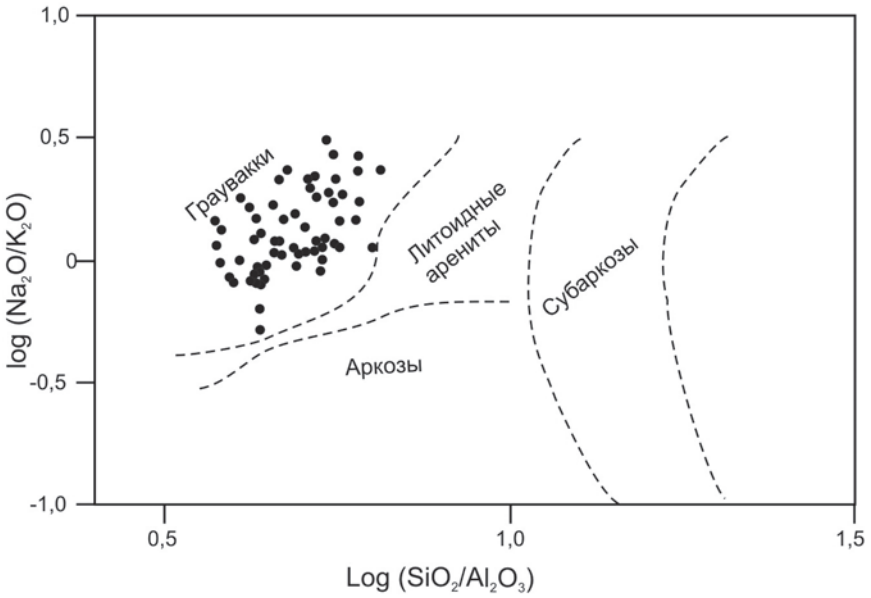


Рис. 1. Классификационная диаграмма $\log(Na_2O/K_2O) - \log(SiO_2/Al_2O_3)$ для песчаных пород Западно-Сахалинского прогиба по [2]

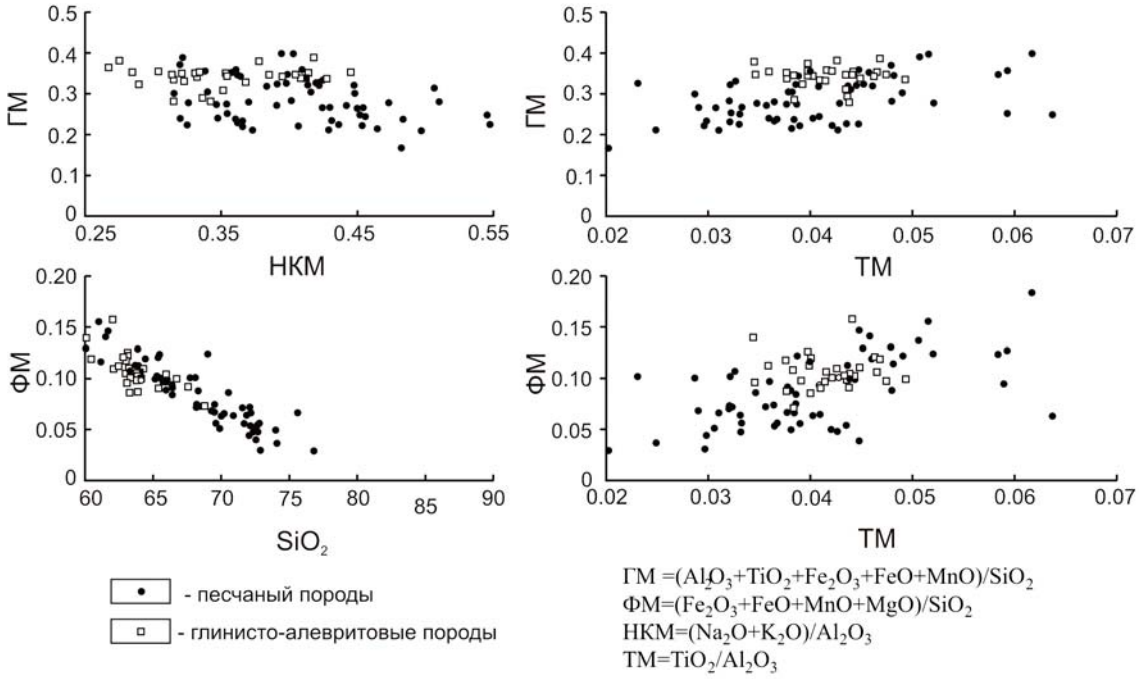


Рис. 2. Модульные диаграммы для песчаных и глинисто-алевритовых пород Западно-Сахалинского прогиба по [4, 5]

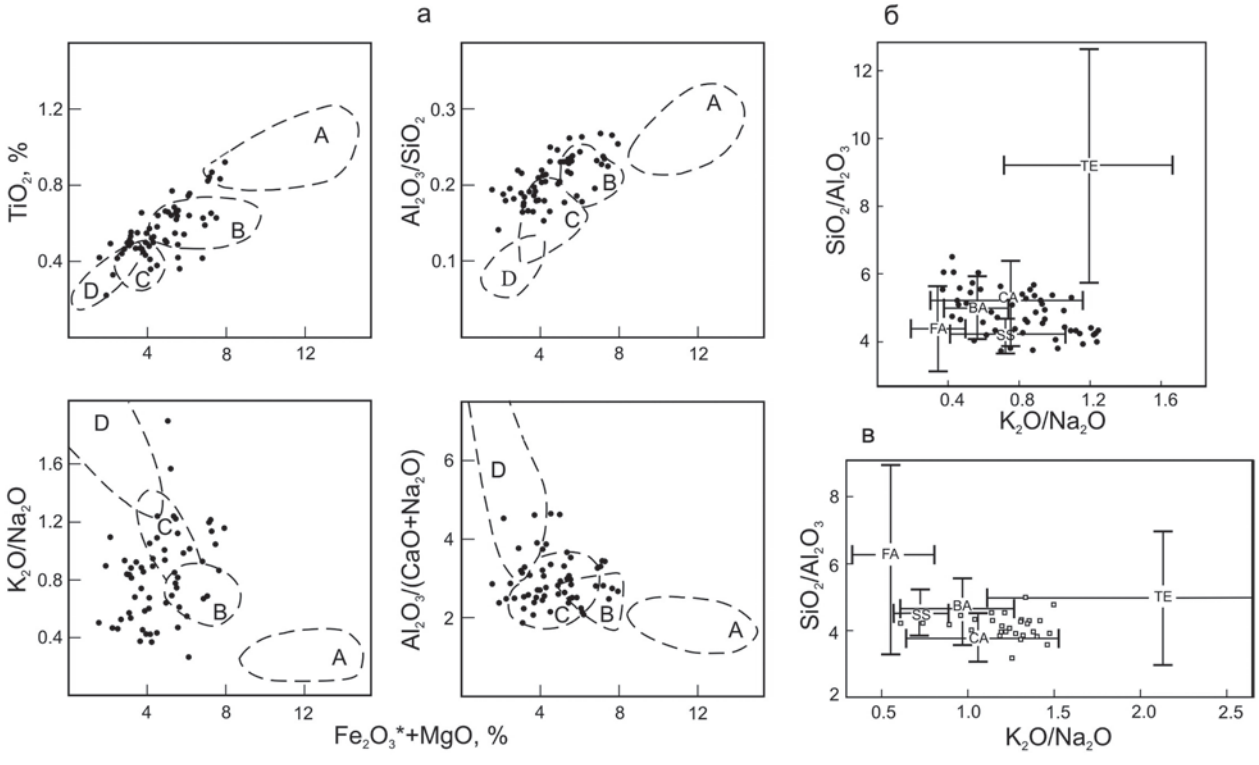


Рис. 3. Геодинамическая интерпретация химического состава терригенных пород:
а – типы бассейнов, по [6], сопряженных: A – с океаническими, B – с континентальными островными дугами, C – с активными, D – с пассивными континентальными окраинами. Fe_2O_3* – общее железо.
б и в – бассейновые обстановки (б – для песчаных, в – для глинисто-алевритовых пород), по [7]. Бассейны: пассивных континентальных окраин (TE); активных континентальных окраин, сопряженных: со сдвиговыми дислокациями (SS); с окраинно-континентальными магматическими дугами (CA); с океаническими вулканическими дугами (FA – преддуговые и BA – задуговые бассейны)

вакками и аркозами, 3) невысокой титанистостью (ТМ), свидетельствующей о незначительной доле в их составе примеси основной вулканокластики, и 4) относительно высокой нормированной щелочностью (НКМ) за счет примеси сиалического материала. В глинисто-алевритовых породах выше значения гидролизатного и фемического модулей, но ниже модуль НКМ. На всех модульных диаграммах фигуративные точки песчаных и глинисто-алевритовых пород образуют два самостоятельных, довольно хорошо разделяющихся поля. При этом наблюдающаяся внутри них положительная корреляция в парах парами ГМ – ТМ, ФМ – ТМ и отрицательная между ГМ – НКМ и ФМ $-SiO_2$, свидетельствует о преимущественно петрогенной (за счет разрушения кислых интрузивов) природе изученных пород.

Генетическая интерпретация химического состава песчаников приведена на диаграммах М. Бхатиа и Ж. Мейнарда. На диаграммах М. Бхатия [6] (рис. 3, а), используемых для разделения песчаников из бассейнов различных тектонических обстановок, песчаники соответствуют либо приближается к песчаникам бассейнов активных континентальных окраин, которые, в понимании автора, включают в себя и бассейны трансформных границ плит, а также бассейнов, сопряженных с островными дугами, развитыми на зрелой континентальной коре.

На диаграмме Дж. Мейнарда [7] (рис. 3, б), реконструируются тектонические обстановки самих бассейнов седиментации. На ней песчаники, несмотря на разброс точек, ближе всего к пескам из бассейнов, связанных как с окраинно-континентальными дугами, так и со сдвиговыми дислокациями по трансформным разломам типа бассейна Калифорнийского залива. Интерпретация химического состава глинисто-алевритовых пород на диаграмме Дж. Мейнарда (рис. 3, в) не противоречит таковой по составу песчаников. Заметно лишь, что точки больше тяготеют к полю бассейнов окраинно-континентальных дуг.

Таким образом, реконструируемые по химическому составу обстановки осадконакопления соответствуют обстановкам бассейнов активных континентальных окраин (наиболее вероятно бассейнов, осложненными сдвиговыми деформациями по трансформным разломам). На некоторых диаграммах изученные породы близки породам из бассейнов сопряженных с окраинно-континентальными островными дугами, что связано, вероятно, не с общим геотектоническим режимом, а с тем, что основным источником питания Западно-Сахалинского прогиба была древняя энсиалическая островная дуга, аккретированная к моменту его заложения к краю Евразиатского континента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-05-00119-а и проекта ДВО РАН № 12-1-0-ОНЗ-07.

Литература

1. Опорный разрез меловых отложений Сахалина (Найбинский разрез) / Под. ред. З.Н. Поярковой. Л.: Наука.,1987. 196 с.

2. *Петтиджон Ф., Поттер П., Сивер Р.* Пески и песчаники. М.: Мир, 1976. 535 с.

3. *Шутов В.Д.* Классификация песчаников / Литология и полезные ископаемые, 1967. № 5. С. 86–102.

4. *Юдович Я.Э.* Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с.

5. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.

6. *Bhatia M.R.* Plate tectonic and geochemical composition of sandstones // J. Geol., 1983. V. 91. № 6. P. 611–627.

7. *Maynard J.B., Valloni R., Yu H.S.* Composition of modern deep-sea sands from arc-related basins // Trench-Forearc Geology. Sedimentation and Tectonics of Modern and Ancient Plate Margins. London e.a. 1982. P. 551–561.

Коры выветривания – индикаторы климатических обстановок (на примере Дальнего Востока России, Вьетнама и Сирии)

В. М. Новиков[1], Н. С. Бортников[1], Н. М. Боева[1], Е. А. Жегалло[2]

[1] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва
[2] Палеонтологический институт РАН им. А. А. Борисяка, Москва
novikov1941@mail.ru, bns@igem.ru, boeva@igem.ru, ezheg@paleo.ru

Получение информации о климатах прошлых эпох в значительной степени представляет непростую задачу. «Только древний климат – «надземная» составная часть ландшафтов – является дискретным, скрытым объектом палеогеографии, доступным для познания опосредствовано» [5, с. 7]. Наиболее точная палеоклиматическая информация, особенно для тёплых эпох, извлекается из палеоботанических данных, в частности, по растениям-индикаторам (эфедра как показатель засушливого, наяда – влажного и тёплого климата). В последнее время для реконструкции палеоклиматов широко используются аналогово-палинологические методы. Их суть состоит в отыскании современного поверхностного споро-пыльцевого спектра (СПС), сходного с таковым ископаемого слоя, возраст которого установлен (например, радиоуглеродным методом). Согласно методу актуализма современный климат района со свойственным ему СПС принимается в качестве аналога климата эпохи, соответствующей возрасту ископаемого СПС [4, 16].

На региональном уровне в качестве индикаторов климата можно рассматривать коры выветривания (КВ). В числе основных пространственно-временных условий, контролирующих их формирование, большинство исследователей называют климатический, структурно-тектонический, геоморфологический, стратиграфический и петрографический факторы. Считается, что роль каждого фактора в образовании КВ не одинакова, однако приоритетность климата поддерживается подавляющим большинством исследователей [11]. Отмечая значение климатических различий в зоне гипергенеза, А. Е. Ферсман писал, что трудно привести пример более харак-терного влияния внешних факторов на природу геохимических процессов, чем влияние климатической зональности и вызванной ею широтной зональности геохимических образований [14]. Согласно Н. М. Страхову, КВ, формирующаяся одновременно в разных климатических поясах, характеризуется зональностью, выраженной в закономерном размещении её минеральных типов в пространстве [13]. Взаимосвязь типа климата с составом гипергенных полезных ископаемых обсуждается в работах В. М. Синицына [12] и Г. Бардоши [15]. Активизация тектонического режима, возобновление вулканической деятельности приводили к захоронению КВ [3].

Благоприятным объектом являются разновозрастные КВ расслоенных базальтовых толщ, что позволяет с помощью датировки их абсолютного возраста K-Ar методом определять время формирования как поверхностных, так и межбазальтовых гипергенных элювиальных покровов. К основным породообразующим минералам КВ базальтов относятся монтмориллонит, каолинит (галлуазит) и минералы оксидов и гидроксидов алюминия и железа [9, 10, 11]. Диапазоны условий образования указанных минералов различны, в связи с чем, они могут рассматриваться в качестве индикаторов различных природных обстановок. Монтмориллонит отмечается преимущественно в продуктах выветривания областей аридного литогенеза. Количество осадков здесь не превышает 400–500 мм. Для формирования каолинита (галлуазита) благоприятна умеренно тёплая гумидная обстановка с температурами около 20 °С и осадками 700–1300 мм. Гиббсит и бемит образуются, как правило, в жарком (более 20 °С) переменно влажном (1500–3000 мм) климате. Гётит, гематит магнетит наблюдаются в КВ различных климатических обстановок, однако в условиях тропического климата кристаллам этих минералов свойственны необычные биогенные формы [1, 2]. Важным показателем возраста КВ и длительности их формирования является количество и состав рентгеноаморфной и органоминеральной фаз: такие фазы более широко развиты в молодых КВ, тогда как в результате диагенетических процессов их содержания в древних КВ снижаются.

Ранее нами была установлена пространственная климатическая зональность минеральных типов позднеогеновой КВ базальтов северной и южной палеогеографических провинций территории Дальнего Востока России [9]. **Изучение КВ на базальтах Вьетнама** позволило продолжить сравнительный анализ формирования практически одновозрастных пространственно разобщенных КВ базальтов – территорий юга Дальнего Востока России и Вьетнама (таблица).

Как следует из приведенных данных, при близких прочих контролирующих региональных факто-

Пространственно-временные условия локализации кор выветривания базальтов Дальнего Востока России и Вьетнама

Регион, месторождение	Структурно-тектоническая приуроченность		Палеогеография	Палеорельеф	Материнские породы, возраст, отметки размещения	Профиль КВ, мощность	Биоминералы железа
Дальний Восток России. **Минеральные пигменты.** Переяславское, Свиягинское	Азиатская часть Тихоокеанского вулканического пояса, интенсивные тектонические движения в позднем кайнозое	Окраины Буреинского и Ханкайского срединных массивов. Восточно-Азиатский вулканический пояс.	Прибрежно-морская суша. **Климат субтропический переменно-влажный (N_{1-2})**	Ярусный рельеф, широкое развитие платобазальтов. Окончание становления рельефа N_1- N_2 (Дальний Восток России), N_2-Q (Вьетнам)	Базальты Переяславское 6,7 +/–0,4 млн л Свиягино 8,4+/–0,4 млн л 50–900м	Галлуазит - охристый (10–12 м)	Гетит, гематит
Вьетнам **Латеритные бокситы.** Баолок, Куашон		Окраина Индосинийского срединного массива. Юго-Восточный Азиатский вулканический пояс.	Прибрежно-морская суша. **Климат тропический муссонный (N_1-Q)**		Базальты N_2- Q Баолок 7,9 млн л+/–0,3 млн.л Куаншон 6,3+/–0,3 млн л 100–1300м	Каолинит - гиббсит – охристый (10–15 м)	Гетит, гематит, **магнетит**

рах, именно климат определял минеральный состав и полезное ископаемое рассматриваемых КВ. И в свою очередь, именно минеральные типы КВ являются индикаторами климата времени её образования. Сказанное подтверждается результатами изучения минерального вещества современных продуктов выветривания, представленных глинистыми оторочками на элювии базальтов рассматриваемых регионов [6].

Индикаторная роль КВ в изменении климата во времени может быть проиллюстрирована на примере разновозрастных КВ в расслоенных базальтовых толщах Сирии [7]. Установлено, что в интервале от ~ 21 до ~ 9 млн лет назад на рассматриваемой территории формировались КВ монтмориллонитового типа, а, по крайней мере, с ~ 5.5 до ~ 4.5 млн лет назад – гиббсит-галлуазит-гетитового типа. Образование КВ прекратилось на рубеже плиоцена и квартера. Такая эволюция процессов выветривания свидетельствует о существенных изменениях интегральных характеристик климатических условий в регионе соответственно от семиаридных (ранний–средний–поздний миоцен) к влажным субтропическим (ранний плиоцен) и далее к сухому аридному климату в четвертичное время. Установлено также совпадение эволюции минеральных типов КВ с изменениями изотопии кислорода и серы в палеопочвенных карбонатах и характере биомассы, подтверждающими перемены климата рассматриваемых временных интервалов. Обращает на себя внимание значительная устойчивость климатических режимов, и сравнительно быстрый переход от одного режима к другому [7].

Путем K-Ar датирования перекрывающих и подстилающих КВ базальтов и оценки выноса кремнезема дренирующими базальты водами, можно рассчитать количество годовых атмосферных осадков, т.е. получить приближенные сведения о палеоклимате эпохи корообразования для конкретной территории. Подобные работы были проведены на примере межбазальтовой монтмориллонитовой КВ в Нижнем Приамурье [8]. Расчеты показали, что климат рассматриваемого отрезка времени 31–37 млн лет назад (граница эоцен-олигоцена) был в значительной степени сухим с количеством осадков 220–440 мм. Полученные результаты хорошо согласуются с существующими палинологическими представлениями об аридном климате позднего палеогена в данном регионе и детализируют их.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили ведущую роль климата в формировании КВ. Именно климат определяет размещение на поверхности Земли основных генетических типов КВ, формирование рудных гипергенных поясов и провинций. Поэтому климату должна принадлежать главная роль в ряду прочих региональных факторов, определяющих формирование КВ, а последние в свою очередь могут рассматриваться в качестве климатических индикаторов прошлых эпох.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 13-05-00765а, 13-14-00933а).

Литература

1. *Бортников, Н. С., Новиков В. М., Жухлистов А. П. Боева Н. М.* и др. Биогенный наномагнетит в кирасе бокситоносной коры выветривания базальтов Южного Вьетнама // Докл. АН, 2013. Т. 451, № 2. С. 207–210

2. *Бортников Н. С., Новиков В. М., Боева Н. М.* и др. Первая находка биогенного наногематита в бокситоносной коре выветривания базальтов Южного Вьетнама // Докл. АН, 2013. Т. 453, № 3. С. 305–309.

3. *Бугельский Ю. Ю., Витовская И. В., Никитина А. П.* и др. Эволюция экзогенных рудообразующих систем кор выветривания // Геология рудных месторождений. 1992. № 1. С. 70–79.

4. *Коновалов А. А., Иванов С. Н.* Методика реконструкции палеоклимата по палинологическим данным (на примере севера Западной Сибири) // Проблемы взаимодействия человека и среды. 2005. Вып 6. С. 00–00.

5. Методы реконструкции палеоклиматов. М.: Наука. 1985. 198 с.

6. *Новиков В. М., Школьник Э. Л., Жегалло Е. А.* Состав, биота начальных продуктов выветривания и их индикаторная роль для климатической зональности территории (на примере Дальнего Востока России и Вьетнама) // Тихоокеанская геология, 2005. Т. 24. № 2. С. 78–94.

7. *Новиков В. М., Шарков Е. В., Чернышев И. В.* и др. Геохронология кор выветривания платобазальтов Сирии и эволюция палеоклимата региона за последние 20 млн лет // Стратиграфия. Геологическая корреляция, 1993. Т. 1. № 6. С. 66–74.

8. *Новиков В. М., Иваненко В. В., Карпенко М. И.* Калий-аргоновый возраст и палеоклиматические условия формирования коры выветривания базальтов Дальнего Востока // Кора выветривания. Вып. 20. М.: Наука, 1991. С. 61–64.

9. *Новиков В. М.* Палеогеографические закономерности размещения неогеновой коры выветривания базальтов Дальнего Востока // Геология рудных месторождений. 1983. Т. XXV. № 1. С. 64–73.

10. *Новиков В. М., Ле Дык Ан, Нгуен Нгок Куинь.* Месторождения латеритных бокситов Южного Вьетнама // Докл. АН СССР, 1986. Т. 289. № 3. С. 692–695.

11. *Савко А. Д., Бугельский Ю. Ю., Новиков В. М., Слукин А. Д., Шевырев Л. Т.* Коры выветривания и связанные с ними полезные ископаемые. –Москва–Воронеж: Истоки, 2007. 355 с.

12. *Синицын В. М.* Климат латерита и боксита. Л.:. Недра. 1976. 152 с.

13. *Страхов Н. М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 355 с.

14. *Ферсман А. Е.* Избранные труды. М.: АН СССР, 1959. Т. 5. 858 с.

15. *Bardossy G., Aleva G. J. J.* Lateritic Bauxites – Budapest: Academia Kiado, 1990. 624 pp

16. *Prentice I. C., Cramer W., Harrison S. P.* et al. A global biome model based on plant physiology and dominance, soil properties and climate // biogeogr. 1992. № 19. P. 117–134.

Условия литогенеза пермских отложений по результатам изотопного анализа углерода в окаменевшей древесине

Р. Р. Хасанов, Р. И. Хамадиев

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
Rinat.Khassanov@kpfu.ru, Khamri@mail.ru

В осадочных отложениях часто встречаются фоссилизированные обломки древесины, образование и особенности которых тесно связаны с условиями литогенеза. Нами исследованы обломки окаменевшей древесины из пермских отложений Волго-Уральского региона (Татарстан) и Центральной Азии (Туркмения).

Захоронение древесных остатков в пермских осадках на территориях современного Татарстана и Туркмении происходило в различных условиях. Верхнепермские отложения Волго-Уральского региона представляют собой молассу, сложенную выносившимися на равнину продуктами разрушения Палеоурала. Их отложение связано с широким диапазоном фаций от морских до континентальных, традиционно относимых геологами к пестроцветам (чередование красноцветных и сероцветных прослоев) и красноцветам. Находки окаменевшей древесины связаны с группами промежуточных (пестроцветы) и континентальных фаций (красноцветы белебеевской свиты). Исследованные образцы отобраны на востоке Татарстана, где обломки древесины встречаются среди осадков речных дельт и русел, имеющих казанский возраст. Они могут различаться по характеру минерализации (окремнение или сульфидизация). Для сравнения был также изучен обломок окремнелой древесины из Туркмении, где такие фоссилии приурочены к пермским отложениям аманбулакской свиты. Отложения свиты образовались в условиях аридного климата и сложены красноцветными песчаниками, конгломератами, алевролитами и аргиллитами.

В образцах окремнелой древесины определен изотопный состав углерода (величина $\delta^{13}C$). Анализы выполнены на анализаторе изотопного состава углерода, общего количества углерода, содержания органического и неорганического углерода в жидких и твердых образцах iTOC-CRDS (OI Analytical и Picarro, США) в Институте геологии и Нефтегазовых технологий Казанского федерального университета. Значения д13С измерялись в промилле (‰) относительно стандарта VPDB. Прибор калибровался с использованием стандартов Национального института стандартов и технологий (NIST, США). Точность определения изотопного состава составляла 0,3 ‰, линейность – 0,25 %. Анализировались значения TIC (общий неорганический углерод) и TOC (общий органический углерод). Навески анализируемых проб путем химического травления очищались от органической или неорганической компоненты и далее анализ TIC и TOC производился по соответствующему углеродсодержащему остатку. Результаты измерений представлены в таблице.

Ниже приведены характеристика окаменевших обломков древесины и изотопные соотношения углерода в них.

Окремнелые обломки древесины (обр. 11, обр. 2с-2) из казанских отложений Татарстана окрашены в охристо-коричневый цвет. Они практически полностью замещены кварцем, опалом и халцедоном, но при этом сохранили отчетливый рисунок исходной растительной ткани с годовыми слоями. Различные клеточные элементы характеризуются различной оптической ориентировкой зерен кварца, что указывает на избирательность их замещения. Процесс замещения древесины обусловлен осаждением растворенного кремнезема из щелочных вод осадков аридного литогенеза, которые начинают проникать в древесные фрагменты на стадии раннего диагенеза. Растительные остатки в этих условиях выступают в роли локальных кислотных геохимических барьеров. По результатам исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [2] в обломках окремнелой древесины зафиксированы следы органического вещества, законсервированного в минеральной матрице. Значение $\delta^{13}C_{орг}$ в обр. 11 характерно для высшей наземной растительности [1]. При этом отмечается некоторое

Результаты изотопного анализа углерода

Образец	Место отбора	δ^{13}TIC, ‰	δ^{13}TOC, ‰
11-1 (основная часть древесины)	Татарстан	–13,5	–24,8
11-2 (сердцевина ствола)	Там же	–13,7	–20,9
11-3 (внешняя выветрелая часть)	Там же	–14,4	–24,1
2с-2	Там же	–14,6	–19, 3
13	Там же	–15, 1	–19,3
12	Туркмения	– 4, 1	–6,8

уменьшение доли тяжелого изотопа для органического углерода в участках, находящихся в контакте с вмещающими породами (обр. 11-3). В обр. 2с-с показатель $\delta^{13}C_{орг}$ больше соответствует значениям, характерным для растений пустынь и солончаков (от –6 ‰ до –19 ‰) [1]. Последнее можно объяснить принадлежностью образца другой разновидности деревьев, либо (что более вероятно) привносом в место захоронения обломка дерева, произраставшего в более удаленных от морского побережья и поэтому более засушливых районах. Пермские ландшафты рассматриваемой территории характеризовались в целом аридностью климата. Гумидные условия за счет местного увлажнения наблюдались лишь в узкой полосе побережья древнего казанского моря.

Сульфидизированные обломки древесины встречаются в отложениях переходных фаций (от морских к континентальным) в медных рудопроявленях. Обломки окаменевшей древесины представляют собой рудные агрегаты черного цвета с примазками и натеками азурита и малахита по поверхности. Они сложены сульфидными минералами меди халькозином и ковеллином, образование которых связано с бактериальной сульфат-редукцией. Участками проявляется первичная структура растительной ткани. По данным ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на ядрах меди ^{63,65}Cu [3] было установлено, что основная масса сульфидов меди, диагностируемых под поляризационным микроскопом как халькозин, представляет собой агрегаты ультрадисперсных частиц нестехиометрических фаз сульфидов меди ряда халькозин-дигенит (Cu_2S–$Cu_{1.75}S$). Образование оторочек ковеллина (CuS), наличие которого в образцах четко фиксируется как оптическими методами, так и методом ЯКР, происходило в результате окисления исходных сульфидов в процессе диагенеза при контактировании с подземными водами. По трещинкам и краевым участкам развиваются оксиды меди – тенорит и куприт. Изотопный анализ был проведен по сульфидному желваку (обр. 13) с фрагментами растительной структуры. Величина $\delta^{13}C_{орг}$ близка к установленной в окремнелой древесине (обр. 2с-2), что может свидетельствовать о сходстве первичной растительности и условий ее произрастания.

Туркменская древесина (обр. 12) существенно отличается по своим характеристикам от выше рассмотренных образцов. Она представляет собой хорошо сохранившийся фрагмент ствола дерева с корой и основаниями веток на поверхности, полностью замещенный минералами кремнезема (преимущественно кварцем) беловато-желтого цвета с красноватым оттенком за счет оксидов железа. Оксиды железа сконцентрированы внутри растительных клеток, а их стенки замещены минералами кремнезема. Под микроскопом видно, что образец покрыт микротрещинами, выполненными кальцитом. Этот образец показывает необыкновенно высокое значение $\delta^{13}C_{орг}$, равное –6.8 ‰, что соответствует растениям пустынь и солончаков [1, с. 508]. Это хорошо согласуется с литологическим составом красноцветных отложений аманбулакской свиты, свидетельствующих о засушливых условиях произрастания древесной растительности в пермское время. Можно предположить, что степень аридности условий литогенеза на территории Туркмении в пермское время была значительно выше, чем в Волго-Уральском регионе.

Что касается значений изотопного состава TIC, очевидно, карбонатного ($\delta^{13}C_{карб}$), то они сильно различаются для татарских и туркменских образцов: соответственно –13.5...–15.1 и –4.1 ‰. По видимому, эти различия обусловлены различными условиями седименто- и диагенеза рассматриваемых образцов. Известно, что изотопный состав карбонатного вещества определяется соотношением карбонатных компонентов различного происхождения – с разным изотопным составом [4]. Захоронение татарских образцов происходило в аллювиальных осадках, и значения $\delta^{13}C_{карб}$ соответствуют диапазону значений пресноводных карбонатов (от –5 до –15 ‰). Дополнительное облегчение изотопного состава могло происходить в диагенезе под влиянием бикарбоната, образовавшегося при бактериальном окислении органического вещества [4]. Туркменский образец содержит большое количество выполненных кальцитом микротрещинок. Осаждение кальцита происходило в диагенезе из подземных вод вмещающих пород, где растворенный карбонат имеет смешанное происхождение. По значению ($\delta^{13}C_{карб}$)

он приближается к бикарбонату морских вод, у которого изотопный состав варьирует в диапазоне от −3 ‰ до +1 ‰ [4]. Некоторое облегчение состава могло произойти под влиянием диагенетических процессов.

В заключение можно отметить, что окаменевшие растительные остатки имеют важное индикаторное значение для реконструкции условий литогенеза.

Литература

1. *Фор Г.* Основы изотопной геологии: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 590 с.

2. *Хасанов Р. Р., Галеев А. А.* Минералообразующая роль захороненных растительных остатков в процессе гидрогенного медного рудогенеза / Изв. вузов. Геология и разведка. 2004, № 1. С. 18–22.

3. *Хасанов Р. Р., Гайнов Р. Р., Варламова Е. С., Исламов А. Ф.* Механизмы замещения сульфидами меди растительных остатков в пермских отложениях Вятско-Камской меденосной полосы // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки, 2009. Т. 151, кн. 4. С. 162–169.

4. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Соотношения изотопов углерода в стратисфере и биосфере: четыре сценария //Биосфера, 2010. Т. 2, № 2. С. 231–246.

Влияние условий осадконакопления на процесс обогащения отложений космогенными минералами

В. А. Цельмович, А. Ю. Куражковский

Геофизическая обсерватория «Борок» ИФЗ РАН, п. Борок Ярославской обл.
tselm@mail.ru

Концентрация космогенных минералов в осадочных породах связана как с особенностями осадконакопления (главным образом, скоростью), так и с внеземными (космическими) событиями. Можно привести примеры публикаций, в которых обсуждаются проблемы космического рудогенеза [1] и влияния импактных событий на образование месторождений углеводородов [2]. Кроме того, особенности распределения космогенных минералов в древних отложениях могут использоваться в качестве стратиграфических реперов. Одним из наиболее ярких примеров использования космогенных событий в стратиграфии является проведение границы маастрихт / даний в соответствии с горизонтом, обогащенным иридием. В настоящее время исследования закономерностей распределения космогенных минералов в древних отложениях далеки от своего завершения. В настоящей работе изучаются вариации концентрации космогенных частиц в осадочной толще, образование которой происходило в позднем кампане– раннем маастрихте.

Исследуемая осадочная толща находится на юге Саратовской области (гора Сырт) и имеет естественное обнажение с координатами (52°42′ 27.1I N, 48°39′ 5.3I E). Граница между кампаном и маастрихтом соответствует границам биозон B. licharewi - B. lanceolata [3]. Эта толща представлена алевритовыми и песчанистыми породами, обогащенными кремнистым биогенным материалом. Большая часть толщи сложена алевритовыми отложениями, которые разделены горизонтом песчанистых осадков. Этот песчанистый горизонт соответствует границе биозон и границе геологических ярусов. Светлосерый цвет отложений свидетельствует о слабо восстановительной или близкой к нейтральной обстановке осадконакопления. Песчанистый горизонт осадочной толщи обогащен глауконитом. Согласно [4] образование глауконита происходит в морских отложениях, на малых глубинах, при малой скорости осадконакопления и наличии органического вещества. Поэтому можно думать, что накопление песчанистого горизонта происходило с перерывами и, в среднем, с меньшей скоростью, чем алевритовых отложений. Кроме того, песчанистые осадки аккумулировались на меньшем удалении от берега палеоводоема, чем алевритовые отложения.

Нами были изучены образцы пород из горизонтов, сложенных алевритовыми отложениями (выше и ниже границы кампан / маастрихт), и из песчанистых отложений, находящихся на границе этих ярусов. Образцы отложений представлены нам сотрудниками Лаборатории петрофизики Саратовского государственного университета. Микрочастицы изучали сначала в оптическом микроскопе, а затем на микрозонде. Отобранные для изучения образцы измельчались в агатовой ступке, диспергировались в ультразвуковой ванне, и из них постоянным NdFe магнитом извлекалась магнитная фракция. Отобранные таким образом частицы наносились на двухсторонний проводящий угольный скотч и прикатывались стеклянной палочкой для того, чтобы поверхность частиц была ориентирована параллельно поверхности столика. Это позволяло анализировать частицы, не прибегая к полировке объекта в шлифе, что привело бы к потере многих нано- и микрочастиц. Сепарирование частиц минералов, обладающих остаточной намагниченностью, осуществлялось из образцов одинакового размера (1 см^2).

При этом мы получали смесь частиц космического и теллурического (земного) происхождения.

С помощью микрозонда нам удалось обнаружить различие в количестве и минеральном составе космогенных частиц в песчанистом и алевритовых горизонтах отложений. Это различие проиллюстрировано в перечне частиц и на фотографиях. В образце № 29 (ниже слоя глауконита) были обнаружены: агломераты наночастиц FeS (рис. 1, а), частицы Fe (рис. 1, в), смятые чешуйки (0.5–5 мкм, рис. 1, г) и полоски (2×15, 10×50 мкм) отдельно и в породе, природная латунь CuZn (1–3 мкм), сплав FeCr, FeCr шпинель, терригенные: ильменит обломочный со структурами вымораживания и травления (рис. 1, б, 1–50 мкм), агломераты гидроксидов Fe (1–30 мкм, размер частиц гидроксидов 0.1–0.3 мкм), магнетитовые «космические» шарики (рис. 1г).

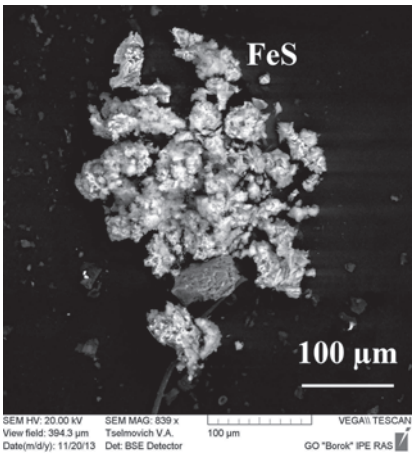
В образце № 34 (глауконит) обнаружены: частицы Fe (рис. 2, а), FeCr сплав, Mt – «космические». шарики 3–10 мкм, сплав FeCrWV с чешуйчатой структурой, FeNi (камасит, тэнит, рис. 2, б, в), шрейберзит (рис. 2, г, д), сплав FeCr с наночастицами W (рис. 2, е), сплав FeCrW и FeCrNi с наночастицами W (полоски и чешуйки), органические микросферы, сплав FeZn, агломерат Fe чешуек в углеродистой матрице, терригенные - титаномагнетит, ильменит, магнетит.

В образце № 60 (выше слоя глауконита) найдены: самородное Fe (чешуйки, чешуйчатое железо), интерметаллиды FeCr, FeCrNi сплав, FeCr сплав, троилит FeS, самородные Zn и Al с частицами нановольфрама, органические микросферы, терригенные – ильменит со структурой вымораживания.

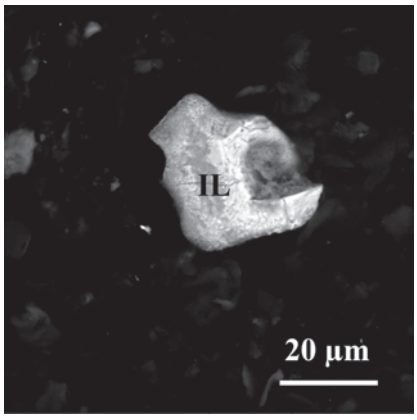
Как видно из приведенного перечня частиц и обзорных микрофотографий, космогенные частицы, обнаруженные в песчанистом горизонте, отличаются бо́льшим минералогическим разнообразием, чем частицы из алевритовых горизонтов. Кроме того, их количество в 3–6 раз превышает количество аналогичных частиц в горизонтах, находящихся выше и ниже. В песчанистых отложениях обнаружены крупные частицы самородного Fe, которых нет в алевритовых осадках.

Исследование данной осадочной толщи подтверждает достаточно естественное предположение, сделанное в работе [5], о том, что уменьшение скорости осадконакопления способствует обогащению отложений космогенными минералами. На вопрос о сохранности самородных металлов дан ответ в диссертации Акимова [6]. Им показано, что устойчивость легкоокисляемых самородных металлов в природных условиях связана с образованием когерентных псевдоморфных частиц (металлическое ядро – внешняя оксидная оболочка).

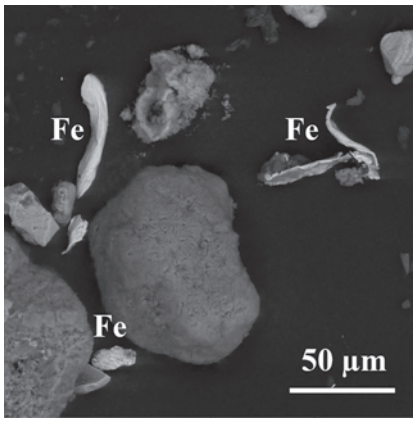
Есть еще одна причина, по которой на малых глубинах бассейнов седиментации имеет место относительно высокая концентрация космогенных



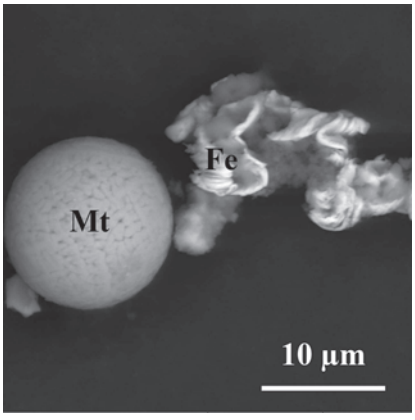
а



б



в



г

Рис. 1. Минералы образца 29: а) троилит, б) ильменит (с тонким распадом), в) чистое самородное Fe, г) магнетит и самородное Fe

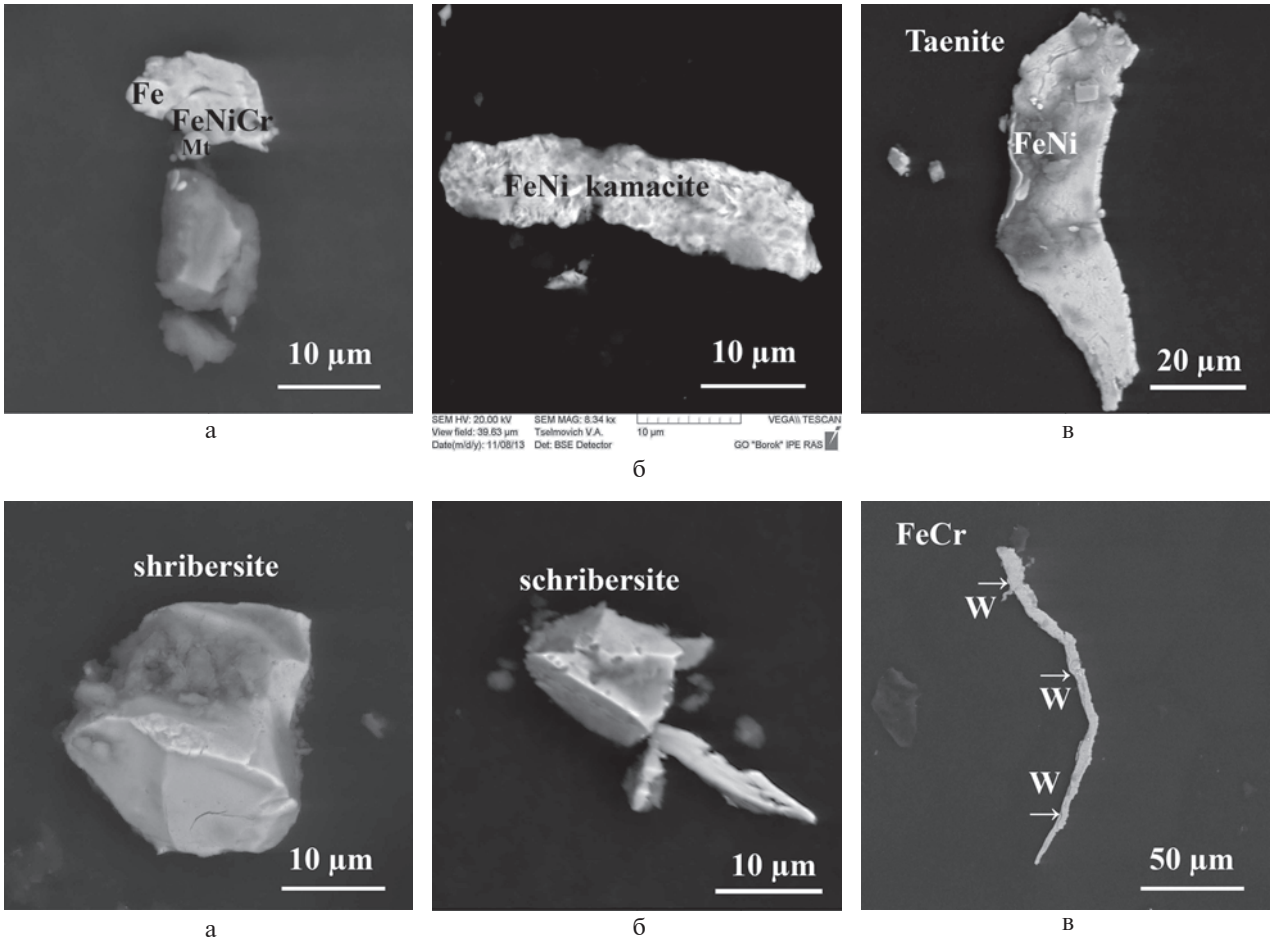


Рис. 2. Обр. 34, глауконит: а) Fe, сплав FeNiCr; б), в) FeNi фазы, камасит и тэнит; г), д) шрейберзит, е) полоска самородного FeCr с наночастицами W на её поверхности

минералов. Это прибрежная дифференциация частиц по размерам и плотности, связанная с волноприбойной деятельностью и прибрежными течениями. Космогенные частицы обладают (по сравнению с силикатными, терригенными частицами) большой плотностью. В результате волновых процессов из осадков малых глубин происходит снос относительно легких (терригенных) частиц на большие глубины, т.е. природное шлихование. Как следствие, в прибрежной зоне происходит обогащение отложений частицами космогенного происхождения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: проекты №№ 10-05-00117, 13-05-00348

Литература

1. *Лисицын А. П.* Осадкообразование в океанах. М.: Наука. 1974. 438 с.

2. *Цельмович В. А.* Магнитные минералы Карской астроблемы и выявление погребенных импактных кратеров – возможных источников углеводородов // I-е Кудрявцевские чтения. Всерос конф. по глубинному генезису нефти. Современное состояние теории происхождения, методов прогнозирования и технологий поисков глубинной нефти. Тез докл. Москва, 2012. С. 197–199. http://conference.deepoil.ru/images/stories/docs/tema/109_Tselmovich-Theses.pdf.

3. *Фомин В. А., Гончаренко О. П., Жуков А. Н., Маникин А. Г., Пименов М. В., Решетников М. В.* Петромагнитная и минералогическая характеристика разреза верхнемеловых отложений села Пудовкино (Саратовский район) // Недра Поволжья и Прикаспия. 2006. Вып. 47. С. 37–45.

4. *Формозова Л. Н.* Глауконит. М., 1949. 84 с.

5. *Печерский Д. М., Гильманова Д. М., Марков Г. П., Мурдмаа И. О., Нургалиев Д. К., Цельмович В. А., Шаронова З. В.* Самородное железо и другие магнитные минералы в осадках северо-западной Атлантики. Результаты термомагнитного и микрозондового анализов // Физика Земли. 2013. № 3. С. 131–153.

6. *Акимов В. В.* Физико-химический анализ структурно-несовершенных кристаллов: общая концепция, моделирование, приложения // Автореф. дис. ... доктора хим. наук, Иркутск, 2007. 42 с.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ВУЛКАНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Графит, алмазы и благородные металлы в вулканических пеплах

Г. Н. Батурин[1], В. Т. Дубинчук[2], Л. В. Зайцева[3]
[1] Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва
[2] Всероссийский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, Москва
[3] Палеонтологический институт им. А. А. Борисяка РАН, Москва
galibatur@list.ru

Проблема роли вулканогенного материала в процессах морского и океанского осадконакопления сопряжена с исследованием минерального и химического состава вулканических пеплов и лав, включая вопрос о формах нахождения и степени подвижности содержащихся в них элементов [1]. Известно, что в осадках Мирового океана и в частности в осадках дальневосточных морей распространены прослои пеплового материала [5–9]. Наряду с этим в обычных осадках открытого океана неоднократно находили микроскопические частицы самородных металлов предположительно вулканогенного генезиса [10]. Интерес к этому вопросу возобновился в связи с недавними извержениями исландского вулкана Эйяфьяллайокуль и двух камчатских вулканов, что побудило нас принять участие в исследовании образцов пеплов, предоставленных в наше распоряжение российскими и зарубежными коллегами.

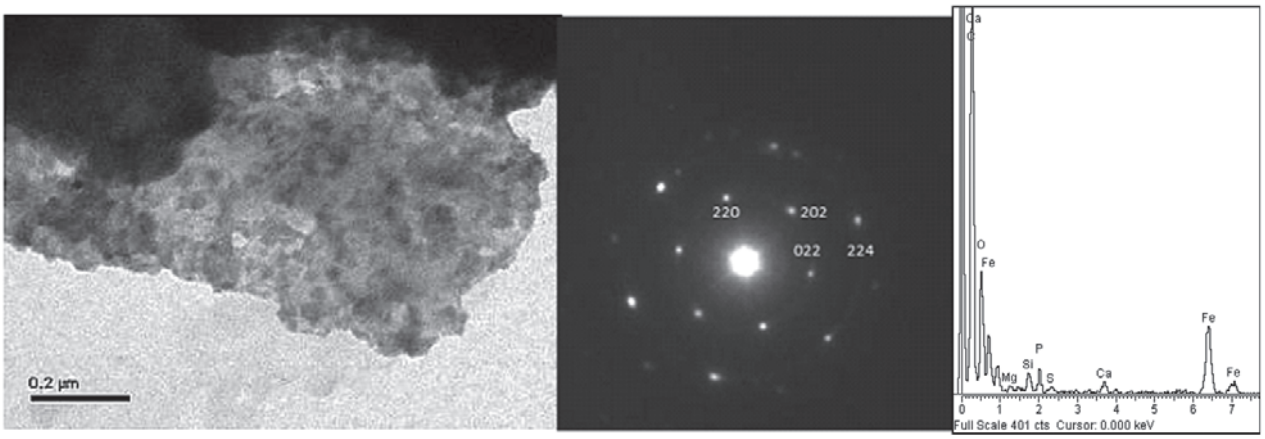
Ранее **состав пеплов камчатских вулканов** был описан во многих публикациях, но изучен далеко не полностью. В частности, приводившиеся сведения о присутствии в составе пеплов разнообразных рудных минералов обычно не сопровождались определением их кристаллической структуры. Нами выполнено исследование образцов пеплов камчатских вулканов, включая Карымский, Корякский, Ксудач и Толбачик, а также **пеплов исландского вулкана Эйяфьяллайокуль** [3–5]. Пеплы исландского вулкана и Толбачика были собраны во время недавних извержений (2010 и 2013 г.), а остальные образцы – после прекращения извержений в разные годы.

Материал изучался в ВИМСе и в ПИНе методами аналитической электронной микроскопии, которые позволяют получить информацию о морфологии, химическом составе и минералогии частиц вещества микронной размерности, включая образования с несовершенной кристаллической структурой [2]. Для исследования минерального состава пеплов отбирали частицы алевритовой и песчаной размерности. Элементный состав валовых проб определяли методом ИСП-МС в Аналитическом сертификационном испытательном центре ИПТМ РАН.

Частицы пепла разнообразны по форме, сложены материалом разной степени плотности и кристалличности и в целом близки по содержанию главных компонентов к породам основного и среднего состава – главным образом андезитам. Значительная часть вещества представлена стекловатым сплавом, в составе которого выделяются поликомпонентные агрегаты разнообразного облика. Основная масса представлена варьирующими сочетаниями вулканического стекла, полевых шпатов и слоистых алюмосиликатов с рассеянными включениями акцессорных минералов преимущественно микронного и субмикронного размера.

Общая оценка встречаемости акцессорных минералов в пеплах рассматриваемых вулканов приведена в таблице.

Относительно распространенными акцессорными минералами являются, наряду с апатитом, графит и его модификации, а также микровключения алмаза, встречающиеся в образцах пепла всех рассматриваемых вулканов. Пирит обнаружен в пеплах трех вулканов; хромит, магнетит, минералы урана (браннерит и уранинит) – в двух, а находки пир-



Обломок алмаза, его микродифракционная картина и рентгеновский спектр

ротина, ярозита, лимонита, ангидрита, самородных железа, платины и золота единичны. Не исключено, что при увеличении числа исследованных препаратов оценка распространенности этих минералов может измениться.

Графит встречается в большинстве исследованных препаратов в переменных количествах в виде частиц различного размера и габитуса, от субмикроскопических включений до агрегатов размером в несколько микрометров. В частности, в пеплах вулкана Ксудач встречены цепочечные агрегаты, состоящие из слабо кристаллизованных пластинчатых частиц чистого графита (диаметром около 0.1 мкм), не содержащего посторонних примесей.

Алмазы были обнаружены первоначально в пеплах исландского вулкана в форме округлых и овальных частиц с гладкой поверхностью диаметром до 20–40 мкм [5]. Позднее многочисленные и разнообразные по размеру и форме алмазы, часто в сочетании с графитом, были идентифицированы с помощью микродифракции в пеплах Толбачика (рисунок).

Апатит, слабо или умеренно кристаллизованный, встречается в виде образований различного размера и формы среди частиц полевого шпата, зерен кварца и чешуек слоистых алюмосиликатов. Судя по результатам микрозондового анализа, в окристаллизованных частицах апатита присутствует до 1 % редкоземельных элементов, а также не связанные структурно с апатитом кремний, алюминий и железо.

Самородная платина в виде удлиненного хорошо кристаллизованного зерна размером 35х45 мкм обнаружена в пепле Карымского вулкана. Из посторонних примесей в этом зерне присутствует лишь незначительное количество циркония (около 2.5 %) и углерода (0.22 %).

Самородное золото в форме овального зерна размером около 10 нм найдено в пепле исландского вулкана. Золото хорошо кристаллизовано, но содержит незначительное количество других благородных металлов (серебра, платины и родия), а также железа, углерода и кремнезема.

К числу обнаруженных самородных металлов относятся железо, хром и цинк, частицы которых установлены в пеплах Карымского вулкана.

Из других редких минералов следует отметить оксид урана (уранинит) в пеплах Карымского и Корякского вулканов и титанат урана (браннерит) в пепле исландского вулкана. Оба минерала образу-

Акцессорные минералы в вулканических пеплах

Минералы	Вулканы			
	Карымский	Корякский	Ксудач	Эйяфьяллайокудль
Апатит	+	+	+	+
Графит и алмаз	+	+	+	+
Магнетит и титаномагнетит	+		+	
Пирит		+	+	+
Пирротин		+		
Ярозит	+			
Хромит		+	+	
Лимонит			+	
Ангидрит			+	
Минералы урана	Уранинит	Уранинит		Титанат урана
Самородные: железо	+			
хром		+	+	
цинк		+		
платина	+			
золото				+

ют кристаллиты размером до 10 нм и ассоциируют со слоистыми алюмосиликатами или находятся в составе кварцево-железистой матрицы. Судя по микрозондовым анализам, в их составе имеется незначительная примесь кремнезема, углерода и железа.

Наряду с редкими минералами в пеплах присутствует ряд обычных минералов, включая сульфиды, сульфаты и оксиды. Сульфиды представлены пирротином и пиритом в пепле Корякского вулкана, сульфаты – ярозитом и ангидритом в пеплах вулканов Карымского и Ксудача, оксиды – хромитом и лимонитом – в пеплах вулканов Корякский и Ксудача.

Сведения о распространенности углеродистых и фосфатных микровключений в пеплах камчатских вулканов ранее не публиковались, хотя в работе [7] сообщалось, что в пепле Карымского вулкана обнаружены две субмикронные частицы углерода в ассоциации с титаномагнетитом, но авторы сообщения назвали эту находку своеобразным артефактом. Однако приведенные выше результаты свидетельствуют, что углеродистые частицы разной модификации, включая прежде всего графит и алмаз, являются отнюдь не редкими компонентами вулканических пеплов несмотря на низкое содержание в них валового углерода. Вероятно, это свидетельствует о глубинной природе углеродистых включений, поскольку находки алмазов известны также в базальтах. Обращает на себя внимание также заметная доля присутствующих в пеплах фосфатных компонентов в форме слабо или умеренно кристаллизованного апатита. Это важно по трем причинам. Во-первых, в ходе подводного или субаэрального выветривания пеплов часть фосфора может освобождаться, внося вклад в общий баланс фосфора в осадочном цикле. Во-вторых, выщелачивание фосфора из пеплового материала в экзогенных условиях, будь то на суше или в море, способствует увеличению биопродуктивности, что давно известно на примере высокой урожайности содержащих пепел почв на склонах вулканов. В-третьих, апатит пеплов обогащен редкоземельными элементами и в особенности европием, что, видимо, является причиной положительной европиевой аномалии как в пеплах [5], так и в некоторых осадках и рудных образованиях в зонах вулканогенно-гидротермальной активности в океане.

Единичные находки микронных частиц платины и золота в пеплах не являются неожиданными. Но судя по выполненным нами микрозондовым анализам, в тех же образцах присутствуют также легкие платиноиды – родий и рутений. В целом описанные результаты, демонстрирующие сочетание в составе пеплов различных по своему составу и генезису минеральных ассоциаций, свидетельствуют о вовлечении в эффузивный процесс широкого диапазона пород и об изменчивости условий и режима формирования, переноса и осаждения пеплового материала. Наличие во всех изученных образцах углерода в форме графита и алмаза свидетельствует, видимо, о наличии в пеплах глубинного магматического компонента. О том же может свидетельствовать распространенность в пеплах апатита и сульфидов, формирующихся в восстановительной среде. С другой стороны, присутствие сульфатов и оксидов свидетельствует о переходе в окислительную среду. Вероятно, это обусловлено широким диапазоном изменчивости вулканического процесса, в ходе которого могут иметь место резкие перепады температуры, давления, состава вовлекаемого в процесс эндогенного и экзогенного материала в твердой, жидкой и газообразной форме.

Одним из интересных результатов проведенного исследования является феномен неоднородности присутствующих в пеплах полиэлементных агрегатов, не имеющих кристаллической структуры, могущей обеспечить их устойчивость. Следовательно, в связи с тем, что тонкие фракции пеплов разносятся воздушными потоками на значительные расстояния и могут находиться в воздухе и в водах океана длительное время, их состав может эволюционировать за счет распада изначальных частиц и постепенного выноса из них некоторых подвижных компонентов.

В связи с этим можно предположить, что наличие микронных частиц самородных металлов и сульфидов в океанских осадках, а также в медленно растущих железомарганцевых конкрециях и корках связано не только с находящимися на дне базальтами или с миграцией гидротермальных плюмов, но и с поставкой этих компонентов в составе вулканической пыли, которая может разноситься воздушными потоками, сопровождающими извержения, на большие расстояния.

Литература

1. *Батурин Г. Н.* Руды океана. М.: Наука, 1993. 269 с.

2. *Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т.* Микроструктуры железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1978. 200 с.

3. *Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т.* Формы нахождения углерода, фосфора и некоторых тяжелых металлов в вулканических пеплах // Докл. АН. 2013. Т. 451. № 3. С. 318 – 322.

4. *Батурин Г. Н., Зайцева Л. В.* // Пепловое облако исландского вулкана // Природа. 2010. № 10. С. 64–68.

5. *Батурин Г. Н., Зайцева Л. В., Маневич Т. М.* // Геохимия вулканических пеплов исландского и камчатских вулканов // Докл. АН. 2012. Т. 433. № 3. С. 342–346.

6. *Зеленов К. К.* Вулканы как источник рудообразующих компонентов осадочных толщ. М.: Наука, 1972. 214 с.

7. *Карпов Г. А., Мохов А. В.* // Акцессорные самородные рудные минералы эруптивных пеплов андезитовых вулканов Камчатки // Вулканология и сейсмология. 2004. № 4. С. 41–49.

8. *Левитан М. А., Лисицын А. П.* Распространение пепловых прослоев в осадочном чехле Тихого океана // Докл. АН. 1978. Т. 241. № 4. С. 899–902.

9. *Левитан М. А., Лисицын А. П.* Распространение пепловых прослое в осадочном чехле Атлантического и Индийского океанов // Докл. АН. 1978. Т. 242. № 3. С. 669– 672.

10. *Штеренберг Л. Е., Васильева Г. Л.* Самородные металлы и интерметаллические соединения в осадках северо-восточной части Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1979. № 2. С. 134–138.

Влияние вулканизма на формирование верхнемеловых и палеогеновых отложений в междуречье Бодрака и Качи (Крым)

П. М. Билонижка, А. В. Шваевский

Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов

mineral@franko.lviv.ua

Верхнемеловые и палеогеновые отложения широко распространены во второй гряде Крымских гор и представлены мергелями и известняками, а также карбонатными глинами. Во многих местах они хорошо обнажены. Их геологическое строение, стратиграфия, литология и богатый комплекс ископаемой фауны хорошо изучены [4]. В то же время геологические условия образования содержащихся в них глинистых минералов, глауконита, кремней, фосфоритов и некоторых других минералов мало исследованы. Актуальность их изучения обусловлена прежде всего тем, что в этом районе проводят учебные геологические практики студенты многих высших учебных заведений Украины, России, Белоруссии и других стран. Для изучения состава глинистых минералов нами отобраны образцы мергелей, известняков сеноманского, туронского, сантонского, компанского, маастрихтского, датского, танетского, лютетского и глин ипрского ярусов. Выделение глинистой фракции <0.01 мм из указанных пород производилось после их декарбонатизации слабым раствором соляной кислоты методом отмучивания. Их фазовый состав определялся методом рентгеновского анализа.

Дифрактограммы глинистых фракций всех исследованных пород близки между собой: глинистый материал представлен в основном монтмориллонитом (15 Å) с примесью гидрослюды (10; 4.97; 3.34 Å), цеолитов клиноптилолит-гейландитовой группы (8.8; 3.93; 3.87 Å) и кварца (4.24; 3.34 Å). Наличие монтмориллонита подтверждается смещением его первого базального отражения 15 Å до 17 Å на дифрактограммах проб, насыщенных этиленгликолем.

Кроме монтмориллонита, рассеянного в карбонатных породах, местами в верхнемеловых отложениях наблюдаются тонкие прослои и линзы существенно монтмориллонитовых бентонитовых глин [1, 2]. В таких глинах обнаружены реликты вулканического стекла, а также рассеянные цеолиты. На основании анализа и обобщения большого фактического материала В. А. Дриц, А. Г. Коссовская [6] пришли к выводу, что в осадочной оболочке Земли смектиты (монтмориллонит) обычно образуются в результате гальмиролиза базальтов и пирокластического материала. По-видимому, в карбонатных породах исследуемого района монтмориллонит образовался в процессе гальмиролиза вулканического пепла, который приносился в морские седиментационные бассейны воздушным путем.

С процессами вулканизма связано также образование прослоев и конкреций кремней. Известно, что содержание кремнезема в морской воде очень низкое и составляет 3 мг/л, а для осаждения кремнезема химическим путем необходимо, чтобы его концентрация в воде в зависимости от pH составляла 100–120 мг/л. Вполне вероятно, что кремний в этих отложениях имеет биогенное происхождение. Кремниевые губки, радиолярии, диатомовые водоросли способны в сотни–тысячи раз концентрировать кремний из морской воды. В процессе постседиментационной перекристаллизации биоморфных силицитов их органогенная структура разрушена и только местами сохранились ее реликты.

Появление кремней в отдельных интервалах стратиграфического раздела карбонатных пород Горного Крыма свидетельствует о том, что развитие кремниевых организмов происходило лишь тогда, когда в морской воде было повышенное содержание кремния. А это связано с поступлением в морской бассейн гидротермальных растворов.

Во многих частях разреза мезокайнозойских отложений Горного Крыма наблюдаются следы подводного размыва карбонатных пород. Такие размывы наблюдаются в кровле глауконитовых песчани-

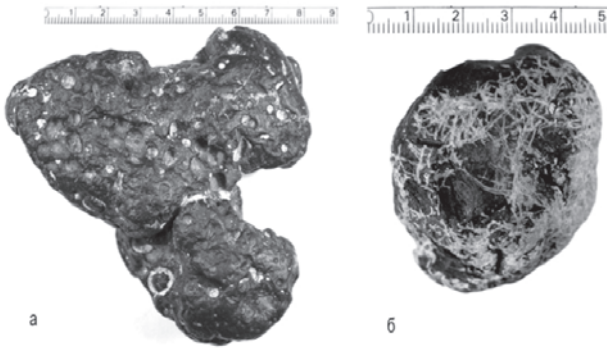


Рис. 1. Конкреции фосфоритов

ков верхнего альба, известняков и мергелей турона, маастрихта, дата, танета. На неровной размытой проверхности этих отложений наблюдаются прослои карбонатных песчаников, реже глин, обогащенных глауконитом, мотмориллонитом, фосфатами и обломками ископаемой фауны.

Нет сомнения в том, что монтмориллонит и глауконит – аутигенные. Источником элементов, за счет которых они образовались, являлись гидротермальные растворы. В морской воде содержание силиция очень низкое ($3 \cdot 10^{-4}$ %), а алюминия и железа еще ниже ($1 \cdot 10^{-6}$ %), т.е. в морской воде нет необходимого строительного материала для образования силикатов. Следует отметить, что в окрестности с. Прохладного, в 250–300 м южнее базы МГУ в основании мергелей сеномана наблюдаются оторочки зеленого монтмориллонита вокруг полуокатанных гравийных зерен кварца. Такие оторочки монтмориллонита могли образоваться только из гидротермальных растворов.

В междуречье Бодрака и Качи наибольшие скоплений глауконита и фосфорита (рис. 1) наблюдается на границах верхнемеловых-палеогеновых и танет-ипрских отложений. На северо-восточной окраине с. Скалистого местами в кровле Маастрихтских отложений наблюдаются карманы размыва глубиной до 60–80 см, заполненные карбонатным материалом, обогащенным глауконитом и фосфоритами. Примечательно, что в фосфоритах имеется вкрапленность глауконита.

Особенно много глауконита и фосфоритов в углублениях размытой поверхности мергелей танета. Обычно фосфориты округлой, овальной, иногда сильно вытянутой, неправильной формы. По данным рентгеновского анализа, они представлены карбонатфторапатитом [3].

С помощью сканирующего микроскопа изучена микроструктура фосфоритов. На снимках наблюдаются хорошо сохранившиеся формы кокколитов (рис. 2),

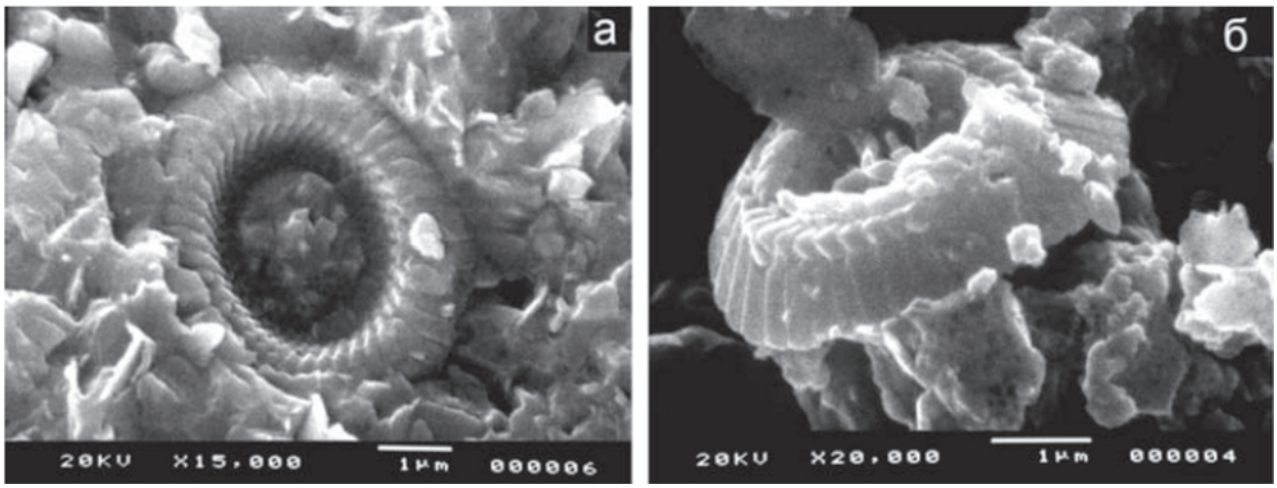


Рис. 2. Коколитофориды в черном (а) и светло-сером (б) апатитах

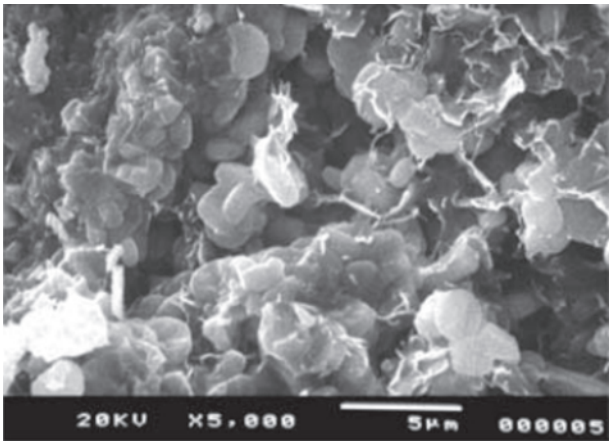


Рис. 3. Мелкозернистая микроструктура и сетчатые образования в черном апатите

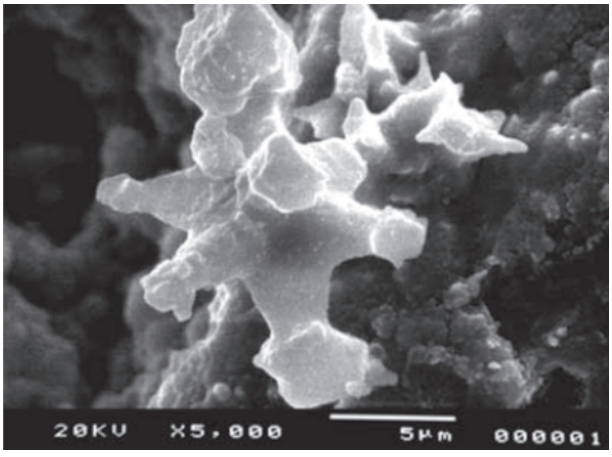


Рис. 4. Фрагменты губок в оранжевом апатите

сетчатые бактериальные образования и фрагменты губок (рис. 3)[1, 2].

Они свидетельствуют о том, что фосфориты образовались биогенным путем. Локальное развитие этих организмов могли происходить только в условиях повышенного содержания в морской воде фосфора, что также связано с процессами вулканизма.

Таким образом, на основании проведенных минералогических исследований можно сделать вывод, что аутигенные монтмориллониты, цеолиты, глауконiты, силициты, фосфориты являются показателями влияния вулканизма на формирование состава верхнемеловых и палеогеновых отложений Горного Крыма.

Литература

1. *Білоніжка П. М.* Сліди вулканізму в палеогенових відкладах Гірського Криму // Вісник Львів. ун-ту. Сер. геол. 2002.Вип. 16. С. 96–101.

2. *Білоніжка П. М.* Вплив вулканізму на формування верхньокрейдових відкладів Криму // Вісник Львів. ун-ту. Сер. геол. 2004. Вип. 18. С. 96–101.

3. *Білоніжка П., Дацюк Ю.* Фосфорити з палеогенових відкладів Криму // Вісник Львів. ун-ту. Сер. геол. 2011. Вип. 25. С. 114–124.

4. Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма. Стратиграфия мезозоя / Под. ред. О.А. Мазаровича и В.С. Милеева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 168 с.

5. Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма. Стратиграфия кайнозоя, магматические и метасоматические образования / Под. ред. О. А. Мазаровича и В. С. Милеева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 158 с.

5. *Дриц В. А., Коссовская А. Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные образования. М.: Наука. 1990. 206 с.

О выветривании вулканогенного материала и его последующем накоплении в субаквальных условиях

Н. Н.Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН Республики Саха (Якутия), Мирный
nnzinchuk@rambler.ru

Поступающий непосредственно из эруптивных аппаратов материал (пепел, песок, лапилли, бомбы) и мобилизованные на континенте гипергенно измененные вулканические продукты могут накапливаться как в пресноводных водоёмах и опресненных участках морских бассейнов, так и в нормальных морских бассейнах двояким путём – воздушным и водным. В первом случае это захоронение свежей тефры, а во втором – размыв и перенос реками ранее накопившегося на континенте эффузивного или экструзивного материала, а также различных продуктов их гипергенного изменения.

Пирокластика, попадающая в пресноводные водоемы и опресненные участки морских бассейнов, подвергаЕтся акватолизу. Первичный, преимущественно аморфный, пирокластический материал претерпевает деградационную раскристаллизацию с образованием в зависимости от основности-кислотности указанного материала смектита от три- до диоктаэдрического типа. Это сопровождается выносом из системы минералообразования щелочных и щелочно-земельных элементов, а также избытка Si и окислением Fe^{2+}. В результате этого по ультраосновному и основному витрокластическому материалу развивается гамма различных по составу разновидностей смектита от триоктаэдрического (Mg-Fe^{2+})-типа до последовательно увеличивающегося в количественном отношении диоктаэдрического (Al-Fe^{3+})-типа через ряд промежуточных ди-триоктаэдрических фаз. В отличие от этого, по средней и кислой витрокластике образуется монтмориллонит с преобладанием Al и Fe^{3+} в октаэдрических позициях. Интенсивность процесса раскристаллизации пелитовых частиц в значительной степени зависит от скорости седиментации. **При относительно малой скорости пепловой седиментации** межслоевые промежутки монтмориллонита преимущественно заселяются ионами Ca (аналогично тому, что наблюдается в субаэральных корах выветривания), с образованием так называемых флоридинов [1–3]. **При более интенсивном накоплении пеплов** и резко выраженном кислом составе витрокластики образуется Na-монтмориллонит – компонент наиболее важных в промышленном отношении бентонитовых глин. Встречаются также монтмориллонитовые глины со смешанным составом межслоевых катионов, т.е. Na-Ca-типа, а первично возникающие по Mg-Fe-минералам разбухающие минералы могут содержать в межслоях Mg. За счет избытка выделяющегося при раскристаллизации вулканогенного материала Si в ассоциации с монтмориллонитом часто появляются кристобалит, цеолиты и другие силикаты.

Пирокластика, попадающая в морские бассейны, подвергается гальмиролизу [2, 3]. В отличие от условий формирования элювия в корах выветривания и изменения вулканического материала в пресноводной среде (при акватолизе), компоненты не выносятся из среды минералообразования, а лишь перераспределяются между флюидной фазой, продуктами преобразования первичного материала и вновь образующимися минералами. Раскристаллизация витрокластики (как и в пресноводных условиях) в зависимости от химизма исходного материала, сопровождается образованием распределенной разновидности смектита с большей устойчивостью к морской среде три- и ди-триоктаэдрических фаз. Важной особенностью возникающих разновидностей смектита в этих условиях является также боле интенсивное образование из индивидуальных ультрамикроблоков минерала специфических микроагрегатов. Благодаря этому они выпадают в осадок в прибрежных частях морских бассейнов. При этом низкий отрицательный заряд формирующегося первоначально по витрокластике смектита обусловливает менее интенсивную фиксацию калия его межслоевыми промежутками, т. е. относительно медленную слюдизацию разбухающего минерала.

На границе окислительной и восстановительной обстановок возникает один из наиболее ранних слоистых силикатов – глауконит с содержанием в структуре на раннем этапе этого процесса значительного количества разбухающих слоев. Первоначально глауконит кристаллизуется в виде псевдоизометричных пластинок, слагающих зернистые агрегаты.

Вулканокластика, в отличие от пирокластики, могла перед захоронением в осадках, подвергаться гипергенному изменению. Поэтому в зависимости от степени выветрелости первичного вулканогенного материала в осадках могут формироваться различные продукты от смектита (при относительно слабом гипергенном изменении первичного материала) до каолинита (при интенсивном изменении указанного материала). Поступление в морские бассейны продуктов, соответствующих средним стадиям выветривания вулканического материала, определяет тенденцию перехода характерных для зоны гипергенеза трансформационно-деградационных процессов в трансформационно-аградационные.

На стадии катагенеза диагенетические продукты трансформации пиро- и вулканокластики подвергаются дальнейшему изменению. Как известно [1, 3], по степени преобразования глинистых минералов в осадочном чехле земной коры формируются четыре зоны. Первая соответствует стадиям ДГ и ПК, вторая – $МК_{1-2}$, третья – $МК_{3-5}$ – АК и четвертая МГ. Три первые зоны соответствуют собственно осадкам и осадочным породам, тогда как четвертая – их метаморфизованным разностям. В генерализованном виде первые две зоны условно относятся к раннему, а третья – к позднему катагенезу. Перекрытие накапливающихся вулканических продуктов более молодыми осадками *на стадии ДГ и ПК* приводит к отжатию из погружающихся в стратисферу толщ слабо связанной воды, уплотнению нижележащих частей разреза и переходу последних в породу, в данном случае в слабо уплотненные туфы и туфогенные образования. Это сопровождается разрушением образовавшихся на стадиях гипергенеза и седиментогенеза микроагрегатов, т.е. сформировавшихся либо в элювии кор выветривания, либо при переносе и отложении в конечных областях осадконакопления вулканогенного материала. Интенсивность постседиментационного преобразования исходных пирокластических продуктов на данных стадиях в значительной степени зависит от химического состава этих продуктов, геохимического характера среды осадконакопления и скорости седиментации материала. На *подстадии* $МК_{1-2}$ слабо уплотненные продукты преобразования вулканического материала за счет отжатия подавляющей части слабо связанной воды переходит в уплотненные разности. На *подстадии* $МК_{3-5}$ и *стадии АК* литогенеза в результате последовательной консолидации смектитового материала и полного отжатия из него слабо связанной и значительной части межслоевой воды уплотненные туфы переходят в сильно сцементированные разности. Отмечается существенное различие продуктов изменения возникших в пресноводных водоемах и опресненных участках морских бассейнов по сравнению с теми, котоыре возникли в нормальных морских бассейнах. Так, на *стадии МГ* в первых Na-Ca-монтмориллониты распадаются на ди- и триоктаэдрическую разновидности. В дальнейшем диоктаэдрическая фаза переходит в Na-Ca-полевой шпат и кристобалит. Монтмориллонит на стадии МГ преобразуется в неупорядоченную однослойную слюду моноклинной политипной модификации (1Md) совместно с санидином и кварцем. Соответственно триоктаэдрические разбухающие минералы трансформируется в хлорит, который совместно с ранее возникшими его выделениями переходит в более магниевую разновидность.

В итоге проведенных исследований можно указать некоторые диагностические минералогические признаки, выдающие первично-вулканогенную природу смектитов:

– гомогенность заряда частиц монтмориллонита;

– сохранение триоктаэдрических смектитов морских осадков даже на стадиях позднего катагенеза; такой процесс возможен при быстрой вулканогенной седиментации и создании закрытой минералообразующей системы;

– относительно замедленная фиксация калия межслоевыми промежутки монтмориллонита в катагенезе (т. е. его замедленная гидрослюдизация);

– преобразование монтмориллонита даже на стадии метагенеза только до слюды полиморфной модификации 1Md;

– аномально низкое содержание лабильных слоев в К-бентонитах.

В совокупности все эти признаки смектитов являются надежными маркерами отложений вулканогенной формации.

Литература

1. *Вассоевич Н. Б.* Происхождение нефти // Вестник МГУ. Геология, 1975, № 5. С. 3–23.

2. *Зинчук Н. Н., Котельников Д. Д., Соколов В. Н.* Преобразование туфов и туфогенных пород Якутии в процессе выветривания // Бюлл. МОИП. Отдел геол., 1982. Т. 57. Вып. 6. С. 65–80.

3. *Котельников Д. Д., Зинчук Н. Н.* Сравнительный анализ эволюции глинистых минералов в условиях гумидного и аридного литогенеза // Геология и геофизика, 2008. Т. 49, № 10. С. 965–977.

Современная аргиллизация на термальных полях вулкана Кихпиныч (Камчатка)

Г. А. Карпов, О. Ф. Карданова

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

karpovga@kscnet.ru

Вулкан Кихпиныч, являющийся основным звеном Кихпинычского долгоживущего вулканического центра в Восточном вулканическом поясе Камчатки, привлекает внимание широким развитием аргиллизации в профиле гидротермально-измененных пород, приуроченных к современным термальным полям. Их здесь более 20. Наиболее представительные – это Северное, Южное и Щёки на склонах вулкана Старый Кихпиныч и Южно-Кихпинычское на западном склоне сопки Желтая (см. рисунок). У восточного подножья вулкана Старый Кихпиныч располагается плащ современных хемогенных осадочных образований на ручье Кислом, в составе которых основное место также занимают глинистые минералы.

На изученных нами современных термальных полях Кихпиныча наблюдается следующая вертикальная зональность развития вторичных минералов по исходным базальтам (сверху – вниз): опалиты – каолиниты – смешанослойные глинистые минералы – монтмориллониты. В зависимости от кислотности–щелочности среды, соотношения содержания Ca и Mg в смешиваемых растворах, температуры и других физико-химических параметров формируются различные ассоциации глинистых минералов.

На **Южном** термальном поле (см. рисунок, поле 1), расположенном на южном склоне кратера вулкана Старый Кихпиныч (СК), наблюдаются выходы субщелочных (pH 6–8) теплых (t~20 °C) источников с HCO_3-SO_4 составом вод и высоким содержанием Ca (до 556 мг/л) и Mg (до 126 мг/л). Процессами сернокислотного выщелачивания исходные глиноземистые базальты изменены до монтмориллонитовых глин. Выше по склону, из-под многолетнего снежника вытекал холодный кислый ручей (pH 2.8–3.7), в зоне смешения которого с субщелочными водами теплых источников образуются глиноземистые осадки (см. таблицу 1, обр. 1023), состоящие из алюмогеля, сидерогеля, каолинита и карбонатов и/или алунита. На этом поле образование глиноземистых осадков, имеющих химический состав бокситов, наблюдалось на протяжении почти 20 лет [1]. Две сольфатары с температурой 86–97 °C выходят на гривке, ограничивающей это поле с востока. Породы около них изменены до каолинитовых глин.

На **Северном** термальном поле (см. рисунок 1, поле 2), расположенном на северном склоне кратера СК, наблюдаются выходы ультракислых (pH <3) горячих (t до 97 °C) источников с сульфатным составом вод и высоким содержанием Ca. Здесь исходные базальты изменены процессами сернокислотного выщелачивания до светлых каолинитовых глин, в которых полностью отсутствуют следы исходной текстуры пород. В рыхлом же осадке на дне тёплого (30 °C) кислого ручья, собирающего все воды источников этого поля, в ~ 200 м от истока, при снижении температуры и других параметров вод, определены каолинит, алунит, аморфный кремнезем и гидроксиды железа (см. таблицу, обр.896 а).

Термальное поле **«Щеки»** (см. рисунок, поле 3) до обрушения 1982 г. наблюдалось в щелевидном каньоне на восточном склоне вулкана Старый Кихпиныч, на участке длиной ~ 200 м, ограниченном с двух сторон водопадами. Русло ручья Кислого (pH <3) на этом поле проходило по конгломератам, цементом в которых являлась белоснежная плотная порода (табл. 1, обр. 885). Состав этого образца по данным дифференциально-термического анализа соответствует чистейшему галлуазиту. Среди этого це-

мента пробивалось на поверхность до 20 небольших теплых (t = 19–29 °С) источников с pH 6.4–8, на дне которых осаждались глиноземистые осадки. Воды этих источников являются разбавленными Cl-Na водами. Соотношение Cl-Na вод к HCO_3-SO_4 Mg-Ca составляет 1:3–4. К 1997 г. это поле было погребено под материалом обрушения и оползней, произошедших в кратере вулкана Старый Кихпиныч.

Южно-Кихпинычское термальное поле (рис. 1, поле 5) расположено у подножия Сопки Желтой, его максимальная площадь близка к 100000 м². Все поле сложено белыми каолинитовыми глинами. На этом поле находилось более 30 котлов с сульфатными растворами (pH 1.45–3) и температурой 77–97 °С и белыми каолинитовыми глинами. Состав некоторых глин приведен в таблице (обр. 357 б, 358). Минеральный состав глин в грязевых котлах представлен каолинитом и аморфным кремнеземом, часто с алунитом, иногда с серой, редко – с пиритом. На поле много серных жилок до 2 см мощностью. Часто на холодных с поверхности площадках на глубине 40–100 см температура достигает 97 °С. Большинство каолинитов на этом поле имеют несовершенную структуру. Они образуются под действием окисленного конденсата гидротермального пара глубинных Cl-Na вод.

Хемогенные глиноземистые осадки осаждались в зоне слияния **ручья Кислый** (pH <3) с близнейтральной водой **речки Светлой** (pH >7), имеющей почти на порядок больший дебит. Эти осадки образовывались в узкой зоне контакта водотоков (0.3–0.4 x 50–60 м). Для образования подобных осадков необходим ряд условий (скорость водотоков, угол, под которым встречаются водотоки и др.), которые приведены в статье авторов [1]. Летом 1997 г. в сторону Кроноцкого залива прошел мощный водяной вал в нижнем течении ручья Кислого, вызванный прорывом плотины у подножия вулкана СК (~ в 12–13 км от истоков реки Мутной). Плотина образовалась в результате схода нескольких оползней. Большая территория оказалась в зоне действия

Химический состав глин вулкана Кихпиныч

№ поля	1	2	3	4			5	
	1023	896 а	885	914 б	1048 а	1516 б	357 б	358
SiO_2	12	26.96	50.70	51.03	50.14	50.14	39.40	64.46
TiO_2	<	<	0.03	0.81	0.78	0.80	1.16	0.68
Al_2O_3	35.67	13.52	38.40	20.96	18.40	20.09	15.00	18.62
Fe_2O_3	7.24	20.00	0.69	6.84	8.97	6.49	18.52	1.44
FeO		<		0.45	0.63	0.40	0.57	<
MnO	<	0.13	0.02	0.08	0.01	0.03	сл.	сл.
MgO	1.26	0.91	<0.1	1.79	1.70	1.52	0.66	0.61
CaO	1.4	1.06	0.05	0.30	1.58	1.27	0.30	<
Na_2O	0.05	0.54	0.18	0.72	0.54	0.62	0.09	0.12
K_2O	<	1.35	0.03	0.77	0.29	0.48	0.60	0.96
H_2O^-	40.94	8.76	9.30	5.12	5.28	7.12	8.97	8.42
H_2O^+		16.00		8.75	4.94			
P_2O_5	<	<	0.04	0.26	0.28	0.15	0.11	сл.
S	<	<	0.49	<	<	<	15.52	<
SO_3	<	10.87		1.77	6.91	<	<	3.16
F	<	<	0.18	<	<	<	<	<
CO_2	1.58	<	<	<	<	<	<	<
П.П.П.	–	–	–	–	–	11.09	–	1.00
Сумма	100.14	100.10	100.10	99.65	100.45	100.20	100.90	99.47
Каолинит	24		–	56.8			33.7	45.5
Галлуазит	–		38.5	–			–	–
Алунит	–		–	–			5.4	8.4
ам. SiO_2	–		–	28.1			28.9	43.8
SiO_2	–		34.4	–			–	–
Пирит	–		–	–			29.6	–
Алюмогель	–		–	–			–	–
Al_2O_3	55.9		25.4	–			–	–
Рутил	–		–	0.8			1.2	0.7
Гетит	9.7		–	4.9			–	1.6
Кальцит	2.5		–	–			–	–
Скарброит	4.4		–	–			–	–
Ярозит	–		–	5.6			–	–
прочие	3.5		1.7	3.8			1.2	–
Сумма	100		100	100			100	100

Примечание. Химические анализы выполнены в аналитическом центре ИВиС ДВО РАН

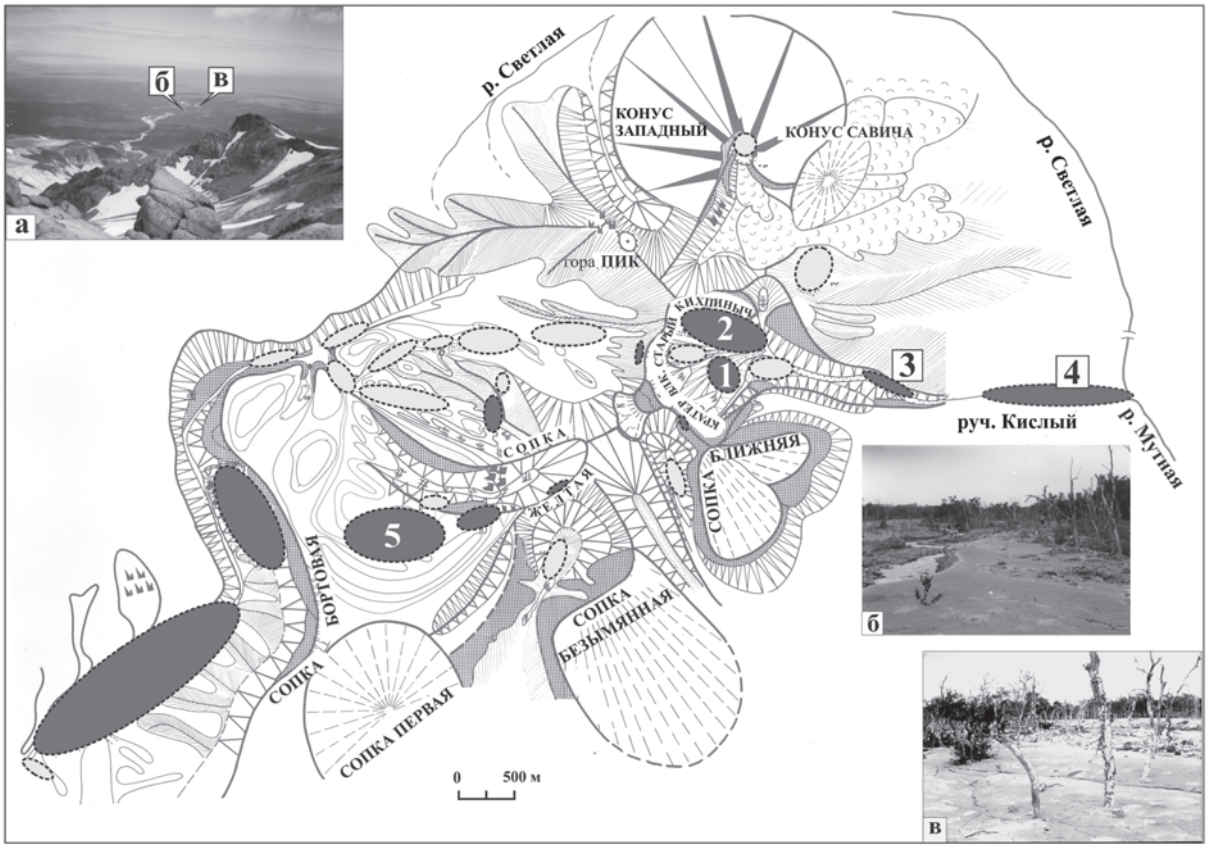


Схема термальных полей Кихпинычского долгоживущего вулканического центра. *Термальные поля*: 1-2 - кратер вулкана Старый Кихпиныч (1 - Южное, 2 - Северное); 3 - "Щеки" (восточный склон вулкана Старый Кихпиныч; 4 - ручей Кислый; 5 - Южно-Кихпинычское. *Примечание:* а - вид на ручей Кислый и реку Мутную с южной кромки кратера вулкана Старый Кихпиныч; б - поля развития каолинитовых глин в 3-4 км от истока реки Мутной; в - поля развития каолинитовых глин в ~ 1 км от истока реки Мутной.

этого лахара. На рис. 2а показано местоположение участков, зафиксированных на фото 2 б–в. Междуречье реки Светлой и ручья Кислого (рис. 1, поле 4) на площади в несколько км^2 было покрыто светлой каолинитовой глиной (рис. 2, б–в), состав глин см. в табл. 1 (обр. 1516 б). Подобные глины образовывались и раньше, например, в 1981 г., когда ручей Кислый разливался по тундре и лесу и остановился в ~10 м от места впадения этого ручья в реку Светлую (см. табл. обр. 914 б). Этот осадок состоял из каолинита, аморфного кремнезема, гетита и небольшого количества воднорастворимых сульфатов. Общая площадь каолинитизированных пород на вулкане Кихпиныч и в районе Сопки Желтой составляет существенно больше 100 000 м^2. Площадь каолинитовых глин в междуречье реки Светлой и ручья Кислого занимает несколько км^2. В заключение следует отметить, что большинство каолинитов исследуемого района имеют несовершенную структуру, с большим количеством политипов. Широко распространены такие смешанно-слоистые структуры как каолинит-метагаллуазитовые, каолинит-монтмориллонитовые.

Работа осуществлялась при поддержке проекта CRDF Global – ДВО РАН № RUG1-7086-PK13.

Литература

Карданова О. Ф., Карпов Г. А. Условия образования и типы парагенетических ассоциаций глиноземистых осадков Кихпинычского долгоживущего вулканического центра (Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 2000. № 3. С. 15–34.

Пижемское титановое месторождение – флюидизатная кальдера в Пижемской депрессии (Средний Тиман)

А. Б. Макеев

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии ИГЕМ РАН, Москва
abmakeev@igem.ru

Пижемское титановое месторождение в сидерит-гематит-ильменит-лейкоксен-кварцевых песчаниках, известное с начала шестидесятых годов XX века, по современным классификациям относится к крупным коренным месторождениям метаморфогенного генезиса [2–5]. Предположение о том, что это месторождение – древняя россыпь, не имеют под собой объективного основания. Немая допалеозойская малоручейская толща [4], сложенная кластогенным разнозернистым кварцем, содержит хрупкий лейкоксен, который разрушается в водных потоках до пыли на расстоянии всего 1–2 км от своего коренного источника.

Минералогические и химические исследования руд и пород Пижемского месторождения проводились в ИГЕМ РАН, на современных волновых и энергодисперсионных микрозондах и РФА аппаратуре фирмы Phillips (полный силикатный анализ и определение 15 микрокомпонентов). Получаемая информация по минеральному и химическому составу пород позволяет точно диагностировать литологические разности, отделять рудные толщи от безрудных, получать сведения о концентрации полезных компонентов для подсчета их запасов (табл. 1).

Вот некоторые из задач, решенные с помощью литохимии. 1. Уточнены литологические определения пород и определены картируемые границы похожих по структурно-текстурным особенностям серых стекольных песчаников пижемской свиты (D_2pz), серых каолинит-кварцевых песчаников верхней малоручейской толщи (mr^3) и серых рудных ильменит-лейкоксен-кварцевых песчаников средней малоручейской толщи (mr^2). 2. Установлен генезис полезных толщ депрессии: стекольные пески пижемской свиты D_2pz – аллювиальные осадки; титаноносная малоручейская толща – вулканогенно-осадочная.

Нижняя красноцветная малоручейская толща (mr^1), которая представлена переслаиванием гравелитов, лейкоксен-кварцевых песчаников, алевролитов и каолинит-серицитовых глин, характеризуется максимальным накоплением железа (в виде гематита, гетита и сидерита), а также иттрия, бария, стронция и рубидия (табл. 1). Максимальное содержание Rb – в каолинит-серицит-кварцевых глинах. Элементами-индикаторами рудной титаноносной средней малоручейской толщи (mr^2) являются: 3.2–13.5 TiO_2; 0.04–0.36 ZrO_2; 0.88–5.21 Fe_2O_3; 0.023–0.224 MnO (%); 217–478 V; 261–538 Sr; 30–323 Ba; 49–99 Nb; 8–65 Rb (г/т). Максимальные накопления характерны для титана, циркония, ниобия, суммы лантаноидов, марганца и ванадия. В верхней малоручейской толще (mr^3) содержание всех этих компонентов резко снижается: 0.17–1.2 TiO_2; 0.017–0.064 ZrO_2; 0.20–0.73 Fe_2O_3; 0.003–0.015 MnO (%); 15–136 V; 55–363 Sr; 30–248 Ba; 3–29 Nb; 8–39 Rb (г/т). Пижемские (D_2pz) стекольные песчаники характеризуются околокларковыми содержаниями анализируемых компонентов на грани чувствительности анализа. Граница между серыми пижемскими песчаниками и верхней малоручейской толщей (mr^3) устанавливается по резкому увеличению в последней Sr и Ba.

Корреляционный анализ (часть данных представлена в табл. 2) выявил сильные положительные связи между: Ti, Fe, Mn и V, которые концентрируются в ильмените; La, Ce, Nd и P, которые образуют матрицу монацита; Ca и P – основными компонентами апатита; а также Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, K_2O, Ba, Rb, ППП, которые являются остаточными компонентами разложившейся высокожелезистой слюды ряда флогопит-истонит-аннит-сидерофиллит – главного породообразующего минерала лампрофиров. Все эти минералы (ильменит, монацит, апатит, слюда) являются прямыми индикаторами (акцессорными или породообразующими минералами) первичной породы, которая могла послужить источником вторичных титаноносных пород ильменит-лейкоксен-кварцевых песчаников (флюидизитов) с глинистым каолинит-серицитовым цементом. Аналогами такой первичной породы могли быть неопротерозойские лампрофиры Четласского Камня [1, 4].

Полученные результаты позволяют трактовать генезис Пижемского титанового месторождения как вулканогенный (фреато-магматический) с последующим длительным (многие сотни млн лет) метаморфическим преобразованием рудных толщ. В результате такого уникального не изохимического процесса могли преобразоваться огромные массы первичного ильменита, превращаясь в лейкоксен по следующей схеме:

$$5FeTiO_3+O_2+CO_2+2SiO_2=$$
$$=2(2TiO_2\cdot SiO_2)+2Fe_2O_3+FeCO_3+TiO_2. \quad (1)$$

В лейкоксене в виде включений обнаружены реликты ильменита. А продуктами такой реакции являются лейкоксен, гематит, марганцовистый си-

Таблица 1

Средние содержания (*x*) и среднеквадратичные отклонения (*д*) компонентов в рудных и безрудных толщах Пижемского месторождения по данным РФА анализа (лаборатория ИГЕМ РАН)

Комп-ты	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	P_2O_5	S	Zr	V	Cr	Ba	Rb	Sr	Y	Nb	La	Ce	Nd	Th	U	*N*
1. (*x*) D_2pz	0.26	0.51	0.018	0.127	0.020	0.080	188.2	23.5	120.2	68.7	13.4	40.6	6.3	9.5	30.0	66.0	30.0	8.6	5.3	*n*=94
(*д*)	0.23	0.69	0.005	0.574	–	0.060	84.2	20.3	47.7	44.1	9.7	27.9	2.4	7.7	3.5	15.6	–	4.9	0.5	
2. (*x*) mr^3	0.52	0.40	0.010	0.020	0.020	0.110	239.7	48.8	106.9	77.4	21.3	176.5	7.8	6.0	59.7	72.3	30.0	7.6	5.5	*n*=44
(*д*)	0.35	0.44	–	–	–	0.090	89.6	28.4	42.1	98.1	34.2	91.4	7.1	1.4	10.7	15.2	–	4.0	1.0	
3. (*x*) mr^2	4.28	2.88	0.059	0.035	0.041	0.116	483.1	290.9	83.9	198.4	38.9	377.2	18.3	21.7	71.8	189.6	50.8	16.7	2.4	*n*=24
(*д*)	1.63	2.10	0.054	0.076	0.043	0.063	207.2	119.4	20.0	89.1	21.4	183.3	6.9	14.7	36.1	97.2	27.7	4.0	1.3	
4. (*x*) mr^1	3.67	8.07	0.077	0.059	0.072	0.094	234.3	193.3	115.7	359.9	88.2	336.6	28.9	35.3	77.4	240.2	68.4	16.6	2.2	*n*=147
(*д*)	0.97	1.73	0.071	0.095	0.061	0.200	80.7	51.9	37.6	96.4	27.0	170.8	9.0	9.8	31.0	103.0	40.2	3.4	1.0	
5. (*x*) mr^1	1.63	7.84	0.036	0.035	0.067	0.055	218.9	130.4	103.0	519.0	134.0	343.4	33.5	14.2	55.4	142.0	49.5	15.7	2.3	*n*=87
(*д*)	0.54	2.05	0.038	0.052	0.060	0.050	60.2	24.8	20.3	145.4	37.9	200.4	6.3	6.4	22.8	52.1	22.9	3.3	1.0	
6. (*x*) V_1ln	1.01	7.22	0.029	0.093	0.058	0.033	186.0	114.4	91.9	694.7	182.9	65.3	37.6	11.2	39.2	95.6	34.6	15.9	2.9	*n*=41
(*д*)	0.24	1.47	0.015	0.090	0.067	0.033	46.5	13.6	18.7	105.0	19.4	23.8	5.5	3.8	12.6	23.8	10.7	2.4	1.4	

Примечания: Анализировались полутораметровые рядовые керновые пробы из 33 поисковых скважин: 1) D_2pz – серые разнозернистые песчаники пижемской свиты; 2) mr^3 – серые мелкозернистые каолинит-кварцевые песчаники верхней малоручейской подсвиты; 3) mr^2 – сероцветные песчаники средней малоручейской подсвиты; 4) mr^1 – красноцветные песчаники нижней малоручейской подсвиты; 5) mr^1 – алевролиты и глины нижней малоручейской подсвиты; 6) V_1ln – глинистые сланцы лунвожской свиты венда. Первые шесть компонентов даны в мас. %, остальные в г/т. Содержание железа дается в виде суммы двух- и трехвалентных оксидов. Нормативные минералы: Qwt – кварц, Ser – серицит, Kln – каолинит, Chl – хлорит, Gem – гематит, Lec – лейкоксен, Cir – циркон, Sid – сидерит. Литохимические модули рассчитаны по стандартным формулам.

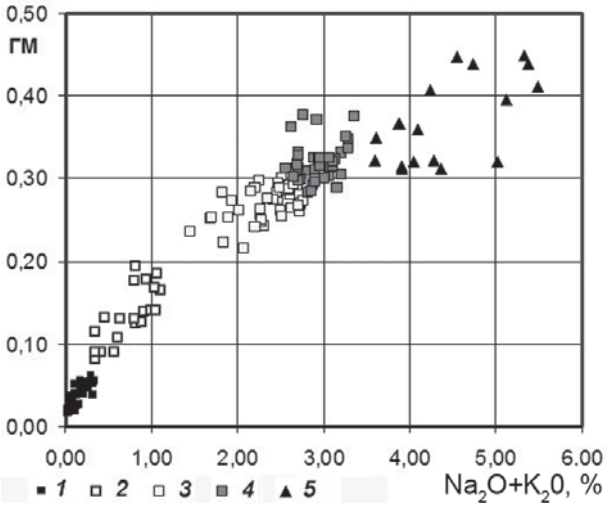
Выборки	Нормативные минералы (*x*)									Модули (*x*)					*N*
	Qwt	Ser	Kln	Chl	Gem	Lec	Cir	Sid	Сумма	ЖМ	ТМ	НКМ	Щел	ГМ	
2. mr^3	91.30	1.15	5.50	0.17	0.46	1.05	0.036	0.08	99.75	0.197	0.272	0.064	0.158	0.040	*n*=31
3. mr^2	77.19	6.14	3.35	0.56	2.52	8.94	0.209	1.07	99.98	0.297	1.406	0.199	0.768	0.138	*n*=19
4. mr^1	58.90	19.95	5.69	1.69	5.94	5.75	0.041	2.03	99.99	0.467	0.346	0.236	2.422	0.271	*n*=43
5. mr^1	53.73	24.31	7.70	1.88	6.65	4.33	0.047	1.22	99.88	0.461	0.201	0.228	2.911	0.318	*n*=41
6. V_1ln	45.22	36.83	5.23	4.14	5.74	1.55	0.006	1.13	99.85	0.356	0.053	0.261	4.444	0.371	*n*=17

Таблица 2

Корреляционные связи между компонентами состава пород рудной титаноносной толщи малоручейской свиты Пижемского месторождения

Оксиды	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	P_2O_5	ППП	Na_2O	ZrO_2	S
SiO_2	1.000	–0.147	–0.925	–0.933	–0.561	–0.855	–0.243	–0.934	–0.328	–0.826	–0.122	0.329	0.463
TiO_2	–0.147	1.000	–0.187	0.157	0.554	–0.028	–0.071	–0.021	0.156	–0.021	0.049	0.575	0.159
Al_2O_3	–0.925	–0.187	1.000	0.785	0.267	0.835	0.235	0.923	0.244	0.767	0.097	–0.444	–0.447
Fe_2O_3	–0.933	0.157	0.785	1.000	0.692	0.790	0.210	0.858	0.321	0.746	0.098	–0.391	–0.536
MnO	–0.561	0.554	0.267	0.692	1.000	0.399	0.082	0.391	0.281	0.502	0.099	–0.084	–0.277
MgO	–0.855	–0.028	0.835	0.790	0.399	1.000	0.335	0.935	0.253	0.609	0.050	–0.359	–0.548
CaO	–0.243	–0.071	0.235	0.210	0.082	0.335	1.000	0.305	0.758	0.163	0.113	–0.216	–0.306
K_2O	–0.934	–0.021	0.923	0.858	0.391	0.935	0.305	1.000	0.280	0.673	0.067	–0.389	–0.522
P_2O_5	–0.328	0.156	0.244	0.321	0.281	0.253	0.758	0.280	1.000	0.243	0.130	–0.159	–0.127
ППП	–0.826	–0.021	0.767	0.746	0.502	0.609	0.163	0.673	0.243	1.000	0.198	–0.382	–0.249
Na_2O	–0.122	0.049	0.097	0.098	0.099	0.050	0.113	0.067	0.130	0.198	1.000	–0.059	0.145
ZrO_2	0.329	0.575	–0.444	–0.391	–0.084	–0.359	–0.216	–0.389	–0.159	–0.382	–0.059	1.000	0.432
S	0.463	0.159	–0.447	–0.536	–0.277	–0.548	–0.306	–0.522	–0.127	–0.249	0.145	0.432	1.000

Примечания: Использованы результаты силикатного РФА анализа, количество анализов n=137. При 5 % доверительном интервале порог значимости коэффициента корреляции r = ±0.165. В центре матрицы выделен участок с высокими положительными корреляционными связями между восьмью компонентами.



Модульная диаграмма для четырех главных литотипов пород малоручейской толщи и подстилающих глинистых сланцев: 1 – суперсилиты, кварц-каолинитовые песчаники (mr^3); 2 – Ti-миосилиты, титаноносные песчаники средней малоручейской толщи; 3 – щелочные Ti-миосилиты, песчаники нижней малоручейской толщи; 4 – щелочные нормосиалиты, алевролиты и каолинит-серицитовые аргиллитоподобные глины нижней малоручейской толщи; 5 – подстилающие рифейские хлорит-каолинит-серицит-кварцевые сланцы

дерит и новообразованный игольчатый рутил. Все эти минералы совместно присутствуют в титановой руде, все они образовались в едином процессе. Наиболее вероятно, что лампрофиры, подобные четласским (минетты, спессартиты и керсантиты), могли служить субстратом и источником титана для образования Пижемского месторождения. По цирконрутиловому геотермометру оценена температура реакции (1), она оказалась близкой к 530±30 °С. Несомненна актуальность расшифровки процесса, в результате которого могли сформироваться такие уникальные сверхкрупные лейкоксеновые месторождения как Пижемское и Ярегское. Корреляция между гидролизатным модулем (ГМ) и суммой щелочей (см. рисунок) подтверждает фреато-магматическую природу титаноносной малоручейской толщи. Поле рифейских сланцев отклоняется от этой зависимости, следовательно, сланцы, имеют иную генетическую природу, и не могли быть первичными рудогенерирующими породами.

Одним из компонентов флюида, участвовавшего в преобразовании ильменита в лейкоксен мог быть силикат лития (Li_2SiO_3). Известна высокая растворимость и летучесть этого соединения даже при низких температурах. Этот высокоподвижный реагент при смене условий среды минералообразования (P, T, pH и Eh), мог разлагаться, с образованием литиевой щелочи в растворе и кварца в порах рутиловой решетки. Так мог образоваться лейкоксен. В свою очередь раствор литиевой щелочи способен растворять кварц рудных песчаников. Следовательно, даже небольшой объем многообращаемого реагента мог бы произвести эту гигантскую работу.

Поисково-оценочные работы (с колонковым бурением) выявили структуру рудного поля Пижемской депрессии, которая оказалась ячеистой, состоящей из множества воронковидных образований с вертикальными перепадами кровли рифейского фундамента до 200 м, заполненные рыхлым или плотным кварцевым субстратом, сцементированным сидеритом, гематитом и глинистым материалом. В разрезах титаноносной толщи наблюдается незакономерная смена тел линзовидной формы, сложенных разнозернистыми суперсилитами, миосилитами и нормосиаллитами. Отсутствие закономерной смены литологических разностей пород и корреляции слоев в разрезах не может трактоваться как фациальная изменчивость осадочной толщи. Все это позволяет утверждать, что Пижемская депрес-

сия является крупной древней кальдерой, специализированной на титан, редкие и редкоземельные элементы.

Литература

1. *Макеев А. Б., Брянчанинова Н. И.* Лампрофиры Тимана // Региональная геология и металлогения, 2009. Т. 37. С. 51–73.

2. *Макеев А. Б., Дубинчук В. Т., Быховский Л. З., Лаломов А. В., Макеев Б. А.* Пижемское титановое месторождение: проблемы генезиса // Матер. XIV межд. совещ. по геологии россыпей и месторождений кор выветривания (РКВ-2010). Новосибирск, 2010. С. 417–422.

3. *Макеев А. Б., Дудар В. А., Самарова Г. С., Быховский Л. З., Тигунов Л. П.* Пижемское титановое месторождение (Средний Тиман): аспекты геологического строения и освоения // Рудник будущего, 2012. № 6. С. 16–24.

4. *Чернышев И. В., Макеев А. Б., Гольцман Ю. В., Брянчанинова Н. И.* Возраст титановых месторождений Северо-Востока Восточно-Европейской платформы: Rb-Sr-данные // Докл. РАН, 2010. Т. 435. № 3. С. 378–383.

5. *Тигунов Л. П., Быховский Л. З., Зубков Л. Б.* Титановые руды России: состояние и перспективы освоения / Минеральное сырье. Сер. геолого-экономическая. № 17. М.: ВИМС, 2005. 104 с.

Диагностика вулканогенного материала в аргиллитах верхнего венда и нижнего кембрия юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы

Т. М. Сокур

Институт геологических наук НАН Украины, Киев
Sokur.1966@mail.ru, SokurT@ua.fm

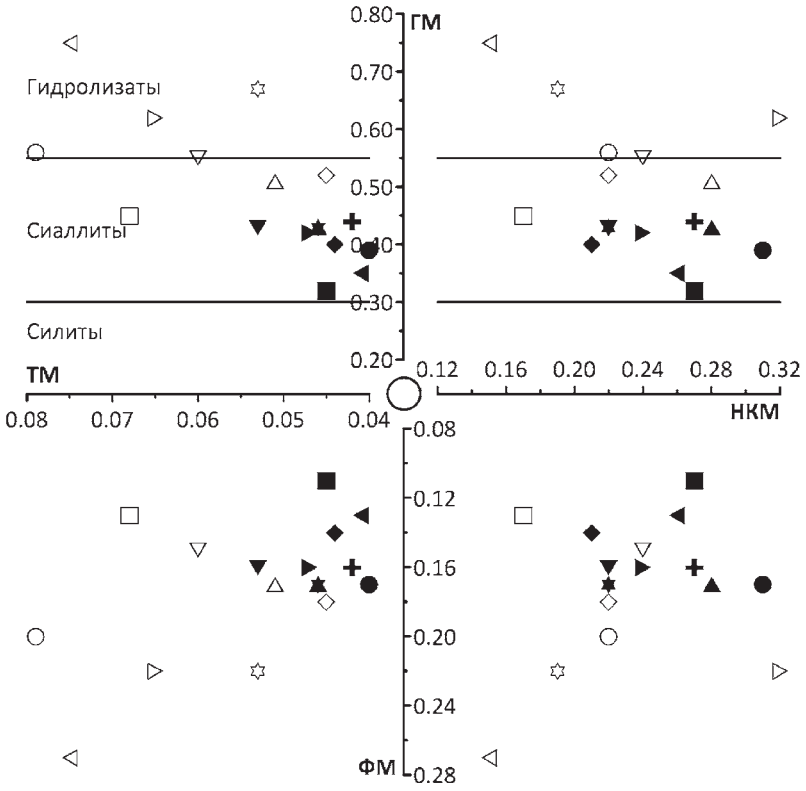
В настоящее время одной из важнейших литологических проблем остается определение роли вулканических процессов в осадкообразовании. Интересным в этом отношении являются верхневендские отложения юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы (Днестровский перикратон), представленные терригенно-вулканогенными породами. Изучение общих особенностей геохимии этих отложений проводилось многими исследователями [1, 3, 8]. С появлением новых методических подходов стало возможным дополнить и уточнить некоторые представления о поздневендском седиментогенезе и последующем преобразовании отложений могилев-подольской и каниловской серий.

Здесь имеется заведомо вулканогенно-осадочная ярышевская свита, в которой известны пелитовые туфогенные бернашевские, бронницкие и зиньковские слои, содержащие кислую пирокластику [6, 8]. Мы исследовали аргиллиты [7], залегающие выше и ниже ярышевской свиты – с целью найти в них признаки скрытой («камуфлированной») пирокластики. Литохимическая характеристика [9] аргиллитов дана нами по выборке 222 наших анализов, а также анализов также А. В. Сочавы и Л. В. Коренчук (банк литохимических данных Precsed, ИГГД РАН).

Согласно Я. Э. Юдовичу и М. П. Кетрис [9], косвенным признаком наличия вулканогенного материала можетт выступать повышенная магнезиальность глинистых осадков. Этот признак отмечается во всех аргиллитах слоев могилев-подольской и каниловских серий, за исключением джуржевских слоев. Кроме того, диагностично присутствие в аргиллитах бентонитовых глин в пилиповских, шебутинецких, кулешовских слоях каниловской свиты, и наличие цеолитов [2] по всему разрезу могилев-подольской серии. В минеральной ассоциации пород, слагающих рассматриваемую толщу, большую роль играет глауконит [2] и каолинит [5]. В песчаниках каниловской серии постоянно присутствуют плагиоклазы эффузивных пород, а также вулканические стекла. На модульных диаграммах [9] отмечается явно выраженная позитивная корреляция ЖМ–ТМ и негативная ФМ–НКМ для аргиллитов всех слоев, что является дополнительным аргументом в пользу присутствия вулканогенного материала. На сводной модульной диаграмме ГМ-ФМ-ТМ-НКМ [9] для аргиллитов верхнего венда юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы в поля наиболее преобразованных пород (гидролизаты) попадают фигуративные точки средних составов аргиллитов почти всех слоев могилев-подольской серии (см. рисунок).

На диаграмме М. Хиррона [15] преобладающая часть исследованных образцов принадлежит к полю типичных сланцев, существенно меньше фигуративных точек попадает в поля вакк и Fe-песчаников [4].

На диаграмме ФМ–НКМ [9] в поле II (с преобладанием монтмориллонита с примесью каолинита с подчиненным количеством гидрослюды) попадают фигуративные точки аргиллитов джуржевских, калюсских, единичные точки ямпольских и часть



Кембрий: ✚ — Хмельницкая свита.
Венд: ◆ — Комаровские слои; ■ — Поливановские слои; ● — Дурняковские слои; ▲ — Кривчанские слои; ▼ — Староушицкие слои; ▶ — Кулешовские слои; ◀ — Шебутинецкие слои; ✸ — Пилиповские слои; ◇ — Калюсские слои; □ — Джуржевские слои; ○ — Зиньковские слои; △ — Бронницкие слои; ▽ — Бернашевские слои; ▷ — Лядовские слои; ◁ — Ямпольские слои; ☼ — Ломозовские слои

Сводная модульная диаграмма ГМ-ФМ-ТМ-НКМ [9] для аргиллитов верхнего венда и нижнего кембрия юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы

точек лядовских и пиллиповских слоев. В поле III (преобладание хлорита и примесь железистых гидрослюд) попадают фигуративные точки аргиллитов ломозовских и лядовских слоев, опробованных в северных районах Подольского выступа, а также пиллиповских слоев. В следующую группу IV (хлорит-гидрослюдистое) попадают фигуративные точки аргиллитов лядовских слоев из южной части Подольского выступа. В поле V (отвечающее хлорит-монтмориллонит-гидрослюдистому составу) попадают фигуративные точки аргиллитов ломозовских, лядовских слоев отбранных из южных районов Подольского выступа, а также всех слоев каниловской серии. Для аргиллитов могилев-подольской серии, опробованных в разных районах Подольского выступа характерны некоторые отличия по щелочам, что может указывать на различие петрофонда при формировании этой толщи.

Для восстановления химического состава исходного вулканогенного материала была применена TAS-диаграмма [16], построенная в координатах SiO_2 – (Na_2O+K_2O). Фигуративные точки ломозовских и лядовских слоев в южной части Подольского выступа попадают в область трахибазальта и базальтового трахиандезита, точки ломозовских и лядовских слоев в северной части Подольского выступа – базальта, джуржевских и калюсских слоев - базальтового андезита и андезита. Аргиллиты каниловской серии попадают в поля андезита и дацита.

Для оценки степени химического выветривания породных литотипов были использованы индекс химического выветривания $CIA = Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+NaO+K_2O) \times 100$ [17], индекс выветривания $CIW = Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+NaO) \times 100$ [14], индекс зрелости осадков $ICV= (Fe_2O_3+CaO+NaO+K_2O+MgO+TiO_2)/Al_2O_3$, [11], индекс выветривания $WR = (CaO+MgO+Na_2O)/TiO_2$, [10], индексы выветривания $WI\text{-}1 = (SiO_2+CaO)/(Fe_2O_3+TiO_2)$, $WI\text{-}2 = (SiO_2+CaO)/(Al_2O_3+Fe_2O_3+TiO_2)$ [12] (таблица), а также индекс степени преобразования плагиоклазов $PIA = (Al_2O_3–K_2O) / (Al_2O_3 + CaO +Na_2O–K_2O) \times 100$ [13], и отношение K_2O/Al_2O_3 [6].

Таким образом, «камуфлированная пирокластика» распространена в докембрийских и нижнекембрийских отложениях юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы (Днестровский перикратон) практически повсеместно. Источниками сноса послужили породы различного состава, от основного до кислого. Различия минеральных по-

Пороговые значения индексов CIA, CIW, ICV, WR, WI-1, WI-2 для верхневендских и нижнекембрийских аргиллитов юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы

	CIA	CIW	ICV	WR	WI–1	WI–2
Кембрий						
свита						
Хмельницкая	73.0–83.2	88.4–97.7	0.48–1.25	2.9–17.3	2.9–84.9	2.0–4.3
Венд						
Каниловская серия						
слои						
Комаровские	76.3–79.8	91.4–93.7	0.46–0.61	2.9–6.5	15.2–50.4	2.7–3.5
Поливановские	74.0–75.3	86.6–86.9	0.62–0.79	5.5–6.3	12.1–21.4	3.0–3.2
Дурняковские	72.2–77.5	87.4–89.4	0.63–0.75	5.7–12.7	20.6–21.8	2.7–3.2
Кривчанские	74.0–77.8	87.0–89.9	0.57–0.86	4.4–9.3	9.3–29.4	2.4–3.3
Староушицкие	74.8–82.0	87.6–91.0	0.61–0.92	4.0–5.8	7.9–16.2	2.2–2.8
Кулешовские	73.4–78.5	85.1–89.3	0.65–0.87	5.5–7.0	8.3–12.2	2.3–3.0
Шебутинецкие	74.6–77.5	81.6–88.5	0.66–0.90	6.0–7.9	7.7–19.2	2.4–3.5
Пилиповские	72.4–82.6	87.2–91.5	0.51–0.85	4.0–6.9	8.7–37.8	2.4–3.3
Могилев-Подольская серия						
Калюсские	70.1–88.5	84.9–98.8	0.31–0.87	1.4–9.9	6.4–65.6	1.6–3.3
Джуржевские	79.0–91.3	88.8–96.5	0.22–0.75	1.6–5.7	13.3–58.5	1.37–3.1
Зиньковские	65.3–84.6	75.5–98.1	0.39–1.00	0.9–6.1	6.3–15.3	1.8–2.4
Бронницкие	65.7–80.8	77.4–96.5	0.35–1.45	1.6–8.5	6.6–48.4	2.4–7.1
Бернашевские	63.0–81.6	77.9–97.1	0.31–1.08	2.5–8.6	9.4–30.0	2.1–5.6
Лядовские	67.3–84.3	86.2–98.4	0.34–1.1	1.3–17.5	4.07–81.3	1.4–3.0
Ямпольские	63.3–89.4	68.5–96.0	0.32–0.76	1.54–6.6	4.8–56.0	1.19–2.6
Ломозовские	76.0–85.3	83.9–96.0	0.30–0.78	2.4–29.9	4.02–44.0	1.3–3.48

стседиментационных ассоциаций в аргиллитах свидетельствуют об участии разнообразных по составу пород в питающих провинциях с различной степенью разложения исходных пород, вплоть до кор выветривания и пирокластического материала и о многообразии условий их преобразования.

Литература

1. *Беккер Ю. Р.* Молассы докембрия. Л.: Недра. 1988. 288 с.

2. *Ван А. В., Предтеченская Е. А.* Диагностика вулканокластического материала по продуктам его изменения // Матер. Всерос. совещ. с междунар. участием «Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах». Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 83–85.

3. *Коренчук Л. В.* Геохимическая характеристика терригенных отложений венда Подолии // Осадочные породы и руды. Киев: Наук. думка. 1984. С. 25–30.

4. *Маслов А. В., Мизенс Г. А., Подковыров В. Н.* и др. Синорогенные глинистые породы: химический состав и палеотектоника // VII Всерос. литолог. совещ. «Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории» (Новосибирск, октябрь 2013 г.). Новосибирск: ИГНГ, 2013. С. 245–250.

5. *Сокур Т. М.* Каолинитовая и карбонатная диагенетическая минерализация в аргиллитах венда на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы как индикатор петрогенеза // Матер. XI Съезда РМО. «Современная минералогия: от теории к практике». СПб. 2010. С. 271–273.

6. *Сокур Т. М.* Петрохимическая диагностика вулканогенных пород верхнего протерозоя юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы // Зб. наук. праць ІГН НАН України. Вип. 5 2012. С. 91–95.

7. *Сокур Т. М.* Литологические и геохимические особенности аргиллитов верхнего венда и нижнего кембрия юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы // Наук. праці ДНТУ, серія «Гірничо-геологічна». 2012. Вип. № 16 (206). С. 12–19.

8. *Сочава А. В., Коренчук Л. В., Пиррус Э. А., Фелицын Ю. Б.* Геохимия верхневендских отложений Русской платформы // Литология и полезные ископаемые, 1992. № 2. С. 71–89.

9. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.

10. *Chittleborough, D. J.*, 1991. Indices of weathering for soils and paleosoils formed on silicate rocks // Australian J Earth Sci, 38. P. 115–120.

11. *Cox R., Lowe D.* A conceptual review of regional-scale controls on the composition of clastic sediment and the co-evolution of continental blocks and their sedimentary cover // J. Sed. Res. 1995. V. A65. P. 1–12.

12. *Darmody, R. G., Thorn, C. E., Allen, C. E.* Chemical weathering and boulder mantles, Kdrkevagge, Swedish Lapland // Geomorphology. 2005. 67. P. 159–170.

13. *Fedo C. M., Nesbitt H. W., Young G. M.* Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosoils, with implications for paleoweathering conditions and provenance // Geology. 1995. V. 23. P. 921–924.

14. *Harnois L.* The CIW index: A new chemical index of weathering // Sed. Geol. 1988. V. 55. P. 00–00.

15. *Herron M. M.* Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data // J. Sed. Petrol. 1988. V. 58. P. 820–829.

16. *Le Maitre R. W.* (editor), *Streckeisen A., Zanettin B.* et al. Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms, Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission of the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press. 2002. 236 pp.

17. *Nesbitt H. W., Young G. M.* Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites // Nature. 1982. V. 299. P. 715–717.

ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Особенности выветривания пород различного состава

Н. Н. Зинчук
Западно-Якутский научный центр АН Республики Саха(Якутия), Мирный
nnzinchuk@rambler.ru

Выветривание представляет собой глобальный процесс физико-химического преобразования горных пород как в субаквальных, так и в основном субаэральных условиях. Механизм гипергенного преобразования различных гипогенных минералов определяется их структурными особенностями. Так, минералы островной (оливин), цепочечной (пироксены), ленточной (амфиболы) и каркасной (полевые шпаты) структур в процессе выветривания подвергаются последовательному растворению. В отличие от этого, слоистые силикаты (слюды, в меньшей степени хлориты и серпентиновые минералы) в зоне гипергенеза испытывают гамму различных твердофазных трансформаций. В результате этого из продуктов преобразования первичных минералов в каждой зоне возникают новые вторичные минералы.

Практически ***бесслюдистые кислые породы***, как, например, *лейкократовые граниты* о. Ольхон на Байкале, содержат до 54 % микроклина, 22 % олигоклаза, 16 % кварца и 4 % слюды (мусковита и биотита). **В нижней зоне** профиля выветривания такие породы характеризуются, за счет начальной стадии разложения плагиоклаза и наименее устойчивой части калиевого полевого шпата, появлением лишь небольшого количества (~4 %) слабо упорядоченного преимущественно Al-Fe^{3+}-монтмориллонита ($b = 0.894$ нм) и галлуазита ($b = 0.894$ нм). Галлуазит, в отличие от очень мелких псевдоизометричных частиц монтмориллонита, четко диагностируется под электронным микроскопом по трубчатой форме кристаллов. Одновременно подвергается быстрой деградации биотит. Это сопровождается частичной диоктаэдризацией исходного материала с возникновением небольшого количества монтмориллонит-гидрослюдистого смешанослойного образования с тенденцией к упорядоченному чередованию преобладающих – неразбухающих пакетов с подчиненными – разбухающими. **В средней зоне** профиля выветривания содержание монтмориллонита и особенно галлуазита резко увеличивается. Вследствие неустойчивости монтмориллонита по мере последовательного снижения щелочности среды из продуктов его разложения формируется каолинит ($b = 0.890$ нм) в виде относительно крупных пачек как по оси *c*, так и в плоскости *ab*. **Верхняя зона**, благодаря резко выраженной кислой среде, характеризуется преобладанием процесса преобразования главной массы микроклина в каолинит с более высокой, чем в средней зоне, степенью совершенства структуры, но с меньшим в целом размером его доменных микроблоков. В свою очередь, доля галлуазита снижается, а монтмориллонит, в связи с интенсивным дренажем и быстрым выносом из этой зоны неустойчивых химических элементов, не возникает вообще.

Изученные нами ***бесслюдистые основные породы*** (в частности, архейские амфибол-плагиоклазовые гнейсы), развитые в указанном регионе, представлены на 60 % плагиоклазом типа андезин-лабрадора и на 40 % амфиболом. **В нижней зоне** профиля выветривания этих пород из гипергенных минералов содержится только небольшая примесь монтмориллонита. Однако, по сравнению с кислыми породами, последний относится преимущественно к триоктаэдрической Mg-Fe^{2+}-разновидности ($b = 0.918$ нм). **Средняя зона** в результате смены восстановительной обстановки на окислительную характеризуется гаммой промежуточных разновидностей монтмориллонита от три- до собственно диоктаэдрической ($b = 0.900$ нм). За счет продуктов деструкции последней, как и в соответствующей зоне профиля выветривания кислых пород, развивается каолинит ($b = 0.892$ нм). В отличие от аналогичной зоны выветривания кислых бесслюдистых

образований, в элювии основных пород этот минерал имеет более высокую степень совершенства структуры, о чем свидетельствует четко идентифицируемая его политипная модификации 1*Тк*. Кроме того, каолинит в профиле выветривания этих пород характеризуется повышенной дисперсностью. Благодаря большей устойчивости минералов цепочечной и ленточной структур, по сравнению с каркасной, образование монтмориллонита в условиях слабощелочной среды продолжается, в отличие от кислых пород, и **в верхней зоне.** При этом последовательно усиливается процесс возникновения промежуточных фаз с ди-триоктаэдрическим заселением октаэдрических позиций в их структуре, т. е. образованием ди-триоктаэдрического Mg-Fe^{3+}-монтмориллонита (b = 0.908 нм). Возрастает содержание каолинита, в котором одновременно повышается степень совершенства структуры.

В целом же, формирование отдельных зон в разрезах кор выветривания бесслюдистых изверженных пород как кислого, так и основного состава имеют общие черты: средняя зона характеризуется в основном развитием в виде промежуточной фазы монтмориллонита, а верхняя – весьма устойчивого в зоне гипергенеза каолинита. Благодаря присутствию в кислых породах альбита образуется также галлуазит.

Слюдистые терригенно-карбонатные отложения нижнего палеозоя Западной Якутии наибольшее преобразование претерпели в коре выветривания средне-позднетриасового возраста. В **нижней зоне** профиля выветривания такие породы содержат диоктаэдрическую гидрослюду (b = 0.900 нм) в виде смеси политипных модификаций 1M и 2M_1 (1M > 2M_1), триоктаэдрический хлорит (b = 0.922 нм) и серпентин (b = 0.935 нм). **В средней зоне** хлорит и серпентин полностью исчезают. Подвергается существенной деградации также гидрослюда 1M (как менее устойчивая по сравнению с 2M_1), причем в ней значительно возрастает количество разбухающих слоев, в то время как гидрослюда 2M_1 остается относительно стабильной. В итоге возникает монтмориллонит-гидрослюдистое смешанослойное образование вначале с содержанием менее 40 % разбухающих пакетов, но **в верхней зоне** количество последних увеличивается и превышает 40 %. Вследствие весьма низкого совершенства структуры этой фазы она в кислой среде этой зоны быстро подвергается деструкции, и из образующихся продуктов возникает полубеспорядочный в структурном отношении каолинит. В итоге содержание гидрослюды 1M к верхам профиля резко снижается, поэтому здесь наблюдается преобладание политипа 2M_1 (2M_1 > 1M).

Слюдистые породы основного состава, в частности, амфибол-флогопит-плагиоклазовые гнейсы архея Приольхонья, содержат около 50 % основного плагиоклаза, 30 % флогопита, 20 % амфибола. В **нижней зоне** коры выветривания кроме примеси триоктаэдрического хлорита (b = 0.920 нм), присутствуют также три- (Mg-Fe^{2+}-) и диоктаэдрическая (или Al-Fe^{3+}-) разновидности монтмориллонита (b, соответственно, 0.920 и 0.891 нм). Появление этого минерала связано с начальной стадией трансформации флогопита и в небольшом обьеме – с деструкцией плагиоклаза. В слабо выветрелых частях **верхней зоны** по мере нарастания окислительной обстановки флогопит трансформируется в вермикулит (b = 0.916 нм). Плагиоклаз и амфибол в этих условиях подвергаются интенсивному растворению, причем из продуктов разложения первого (как и в нижней зоне) возникает ди- (b = 0.996 нм), а второго – ди-триоктаэдрический Mg-Fe^{3+}-монтмориллонит (b = 0.906 нм). При деструкции основного плагиоклаза в виде побочной фазы синтезируется также $CaCO_3$ в виде кальцита. Одновременно в результате деструкции диоктаэдрического монтмориллонита и полностью диоктаэдризированной части триоктаэдрической разновидности этого минерала возникает каолинит с относительно упорядоченной структурой и весьма высокой дисперсностью частиц. Кроме того, благодаря частичной деградации вермикулита образуется ассоциирующий с ним триоктаэдрический монтмориллонит, что доказывается разложением обеих этих фаз при кипячении их в течение 1.5 часов в 10 %-ном растворе HCl, но сохранением после обработки образца 10 %-ным раствором CH_3COOH. В более выветрелых частях верхней зоны по мере развития кислой среды и прогрессирующего выноса Mg из межслоевых промежутков вермикулита при сохранении в его микроблоках лишь менее 10 % слоёв первичного минерала и диоктаэдризации монтмориллонита возникает неупорядоченное вермикулит-монтмориллонитовое смешанослойное образование. Вследствие большой неоднородности этой фазы, она разлагается при обработке образцов обоими растворами – соляно- и уксусно-кислым. Кроме того, ди-триоктаэдрическая фаза после прокаливания образцов в течение 1.5 часов при 600 °C вместо четкого рефлекса, свойственного дегидратированному состоянию собственно ди- или триоктаэдрической разновидности монтмориллонита, образует широкую дифракционную полосу. Дальнейшая полная диоктаэдризация этой фазы обеспечивает дополнительный синтез каолинита.

Ультраосновные породы (кимберлиты Сибирской платформы), представлены агрегатами серпентина из слоев типа A и B (b = 0.929 нм) и кальцита с рассеянными выделениями магнетита, а также разнообразными псевдоморфозами по оливину и переменным количеством вкрапленников флогопита. **В нижней зоне** коры выветривания таких пород содержится, кроме того, примесь хлорита (b = 0.920 нм), сепиолита, ди-триоктаэдрического Mg-Fe^{3+}-монт-

мориллонита ($b = 0.905$ нм) и гидрослюды $1M$ ($b = 0.900$ нм), ассоциирующей с монтмориллонит-гидрослюдистыми смешанослойными образованиями, относящимися в последних двух случаях к продуктам частичной диоктаэдризации флогопита. **В средней зоне** отмечается последовательное увеличение количества гидрослюды, а серпентин представлен только слоями *A*. Одновременно с этим резко увеличивается содержание как Mg-Fe-хлорита, так и близкого к собственно Mg-разновидности, а также Mg-Fe^{3+}-монтмориллонита. Смешанослойная фаза в этих двух частях разреза характеризуется тенденцией к упорядоченному чередованию преобладающих неразбухающих пакетов с подчиненными – разбухающими. **В верхних частях** профилей выветривания кимберлитов в связи с развитием в них окислительной обстановки хлорит обычно не образуется; вместо него возникает вермикулит и рассмотренные выше продукты его дальнейшей трансформации. Одновременно с этим в результате продолжающегося процесса диоктаэдризации монтмориллонита происходит некоторое ухудшение степени совершенства его структуры. Наблюдаемая в низах верхней зоны частичная деструкция монтмориллонита обуславливает относительное увеличение содержания в ней гидрослюды. В свою очередь, в структуре смешанослойной фазы содержание неразбухающих пакетов уменьшается, в результате чего последние в этом случае неупорядоченно чередуются с преобладающими – разбухающими. В самых верхах разрезов из продуктов деструкции наиболее разупорядоченной части диоктаэдрического морнтмориллонита и смешанослойной фазы синтезируется небольшая примесь каолинита.

Проведенные исследования позволяют утверждать, что профили выветривания слюдистых пород от кислого до ультраосновного состава также характеризуются сходным строением. Особенностью изменения пород уже в нижней зоне является возникновение за счет первичных – гипогенных минералов (главным образом, триоктаэдрических слюд) гипергенного хлорита. В средней зоне наибольшее развитие имеют разбухающие минералы, однако, по сравнению с бесслюдистыми породами, они представлены наряду с монтмориллонитом смешанослойной фазой. При этом оба указанных минерала в основных и ультраосновных породах относятся не только к собственно диоктаэдрическому типу, но и близкому к триоктаэдрическому с прогрессирующей диоктаэдризацией последнего вверх по разрезам профилей выветривания. Это является необходимым условием для возникновения в дальнейшем из продуктов деструкции разбухающих минералов наиболее устойчивого в гипергенных условиях слоистого минерала – каолинита. Для продуктов выветривания слюдистых разностей основных пород (как и их бесслюдистых аналогов) характерно к тому же в отличие от кислых пород, более высокое содержание разбухающих минералов, которые сохраняются более длительное время, включая верхнюю зону профилей.

Сравнительный анализ рассмотренных выше кор выветривания показывает, что наряду с минералогическими особенностями исходных пород и гидрогеохимическими условиями среды важное значение в формировании элювиальных продуктов имеют также степень структурной упорядоченности первичных минералов, наследование этих свойств вновь возникающими фазами.

Выветривание кимберлитов в разных климатических обстановках

Н. Н. Зинчук

Западно-Якутский научный центр АН Республики Саха (Якутия), Мирный

nnzinchuk@rambler.ru

Нами проведено комплексное исследования кор выветривания (КВ) кимберлитов Сибирской платформы (СП), Восточно-Европейской платформы (ВЕП) и Гвинеи. На СП коры выветривания наиболее детально исследованы в районах Малоботуобинском (трубки имени XXШ сьезда КПСС, Дачная, Таёжная, Амакинская и Интернациональная), Далдыно-Алакитском (Юбилейная, Сытыканская и Молодость) и Средне-Мархинском (Ботуобинская и Нюрбинская).

Коры выветривания кимберлитов Сибирской платформы. Для легких фракций образований коры выветривания кимберлитовых пород характерно [1, 2] присутствие бледно-оливковых и желтовато-зеленых чешуек флогопита и продуктов его изменения (хлорита и вермикулита), обломков серпентина, а также глинисто-карбонатных агрегатов, состоящих преимущественно из смеси глинистых минералов, кальцита и доломита. В глинистой составляющей продуктов выветривания кимберлитов СП, кроме содержащихся и в легкой фракции серпентина, хлорита и вермикулита, присутствует также монтмориллонит, неупорядоченное монтмориллонит-гидрослюдистое смешанослойное образование и гидрослюда. Судя по значению $b = 0.893$ нм, в октаэдрических сетках структуры разбухающих мине-

ралов содержатся, главным образом, Fe^{3+} и Al. В нижних и средних частях коры выветривания кимберлитов эта смешанослойная фаза характеризуется тенденцией к упорядоченному чередованию пакетов [1, 2]. К верхам профилей КВ появляются явные элементы разупорядочения структуры, в лабильных межслоевых промежутках которой, как и в монтмориллоните, преобладают Mg и Ca. По кристаллохимическим особенностям указанная смешанослойная фаза существенно отличается от аналогичной в измененных терригенно-карбонатных породах [2]. Это связано с иными природой и химизмом исходного материала, за счет которых в кимберлитах возникло указанное образование, представленное продуктами диоктаэдризации флогопита и дальнейшей его деградации. Это обусловливает свойственный указанным продуктам высокий отрицательный межслоевой заряд, который наследуется от исходной слюдистой структуры. Такие особенности смешанослойной фазы, характеризующейся специфической неоднородностью слагающих её пакетов, являются важным типоморфным признаком продуктов выветривания кимберлитов.

Во фракции мельче 0.001 мм слабо измененных кимберлитов (зона дезинтеграции и начального гидролиза) серпентин представлен пластинчатой разновидностью, структура которой состоит из слоёв типов А и В. Серпентин сохраняется вплоть до самых верхов профилей выветривания, где характеризуется политипом А. При этом для частиц новообразованного политипа (А) вначале характерна округлая глобулярная форма (размеры глобул до 0.5 мкм). Глобулы образуются иногда на острых гранях других минералов. Они сочленяются в вытянутые червеподобные сростки длиной в несколько микрометров. Вверх по разрезу обычно увеличиваются размеры частиц новообразованного серпентина и их сростков. Для КВ кимберлитов СП отмечены такие пределы колебаний основных породообразующих оксидов (в мас. %): SiO_2 (3.30–45.14); TiO_2 (0.036–5,50); Al_2O_3 (0.75–17.20); Fe_2O_3 (0.005–27.54); FeO (0.50–54.08); MgO (0.075–23.51); CaO (1.20–29.12); CO_2 (2.99–34.37). Для КВ каждого кимберлитового тела СП обычно характерен свой комплекс породообразующих компонентов. Так, для выветрелой толщи трубки имени XXШ сьезда КПСС типоморфными можно считать сочетания MnO, Na_2O, K_2O, P_2O_5 и TiO_2; трубки Дачная – Al_2O_3 в комбинации с TiO_2, K_2O, Na_2O, P_2O_5,F и т. д. Каждому конкретному профилю КВ кимберлитов обычно соответствует свой набор акцессорных элементов. Однако есть и постоянная часть этого ряда, к которой можно отнести Nb-V-La-Mn (накопление) и Pb-Cs-Ba-Sr (вынос). В таких комплексах находятся и элементы, характерные для кимберлитов, родственных им пород и реже щелочных образований (Co, Ni, Be, Cu, Zr, Zn, Ga, Sc, P, B и др.), что позволяет считать эти ассоциации типовыми для измененных (выветрелых) кимберлитовых пород.

Особый интерес представляет вопрос о типоморфных особенностях минералов – парагенетических спутников алмаза, которые в различной степени изменяются в сильно выветрелых кимберлитах. Гипергенному растворению подвергаются практически все первичные минералы кимберлитов (оливин, гранат, хромшпинелид, пикроильменит, хромдиопсид и др.). Как в плотных, так и в выветрелых кимберлитах СП установлены **келифитовые каймы пиропа**, являющиеся продуктом реакции минерала с расплавом. Внешняя поверхность их обычно покрыта бугорчатыми образованиями, повторяющими рельеф зерна под келифитовой каймой, которая часто имеет радиально-лучистое строение. Между основанием каймы и поверхностью пиропа, как и по трещинам в нем, отмечаются пелитоморфные новообразования. Пиропы под келифитовой каймой обычно трещиноваты. В центре зерна обычно четко выделяется сохранившаяся часть (ядро) размером 0.5–0.8 мм. Вокруг ядра выделяется ряд зон, сложенных хлоритом, флогопитом и кальцитом.

Коры выветривания диатрем Архангельской алмазоносной провинции. Нами проведено комплексное исследование элювиальных продуктов по разрезам, вскрывшим КВ на некоторых кимберлитовых диатремах ВЕП, главной на которой является Архангельская алмазоносная провинция. Кимберлитовые диатремы здесь прорывают толщи венда и перекрываются породами среднего карбона (частично) и четвертичными отложениями. Разрез венда представлен в верхней части исследуемых диатрем (Карпинская-1 и 2 и др.) красноцветными мелкозернистыми песчаниками и алевролитами с прослоями аргиллитов, в нижней – серыми алевролитами и аргиллитами. Четвертичные отложения (мощностью 36–42 м) представлены песками и суглинками ледникового происхождения. Изученные кимберлитовые трубки сложены двумя геологическими телами. Первое, слагающее большую часть трубок, обладает макрозональностью и состоит из ксенотуфобрекчий, содержащих различное количество кварцевого песчано-алевритового материала. Отмечаются участки, обогащенные кварцевыми песчаниками и брекчиями осадочных пород. В верхних частях встречаются прослои туфов. Второе тело сложено зеленовато-серой среднеобломочной туфобрекчией, состоящей из измененного оливина (20 %), автолитов (40 %), ксенолитов алевролитов (20 %) и однородной микрозернистой связующей массы (до 20 %). В выветрелых продуктах КВ этих трубок в составе минералов тяжелой фракции доминируют хромшпинелиды и циркон, а также лейкоксенизированные выделения ильменита. В подчиненном количестве среди первичных минералов тяжелой фракции находятся гранаты, амфиболы, пироксены, апатит,

эпидот, цоизит, ставролит и др. Существенная роль принадлежит гидроксидам железа (преимущественно гётиту). В гипергенных условиях за счет изменения флогопита и сапонита появляется вермикулит-монтмориллонитовое смешанослойное образование с тенденцией к упорядоченности, часто занимающие главенствующее положение среди слоистых силикатов. В целом для измененных кимберлитов характерна высокая концентрация SiO_2 (до 70 мас. %), что вызвано повышенным содержанием тонкодисперсного кварца за счет разрушения ксенолитов терригенно-карбонатных пород, вмещающих диатремы. В отдельных участках КВ, где роль материала указанных ксенолитов незначительна, концентрация кремнезема уменьшается до 15 мас. %. Для изученных пород характерно в целом невысокое содержание Al_2O_3 (3.10–8.90 мас. %). Сравнительно высокая концентрация в описываемых породах MgO (4.06–18.81 %) объясняется широким развитием в основной массе пород сепиолита и серпентина. Довольно равномерно распределен по разрезу оксид железа. Процесс наложенной вторичной карбонатизации в верхах разреза выражается повышением содержаний CaO (от 0.051 до 0,732 г/см^3 – 29,88 мас. %) и CO_2 (от 0.088 до 0.732 г/см^3 – 31 мас.%). Концентрация остальных компонентов меняется незначительно.

Результаты комплексного исследования вещественного состава КВ кимберлитов ВЕП показали некоторые черты как общности, так и отличия от аналогичных образований СП. В целом изученные породы ВЕП сравнительно рыхлые на большую глубину, что позволяет для большинства из проб выполнять гранулометрические анализы без специальной обработки. В этом отношении указанные породы аналогичны образованиям некоторых небольших по размерам диатрем СП (типа трубки Дачная в Малоботуобинском алмазоносном районе). Заметным различием является незначительная роль пиропа и пикроильменита в кимберлитах ВЕП, в то время как в кимберлитах СП это доминирующие реликтовые минералы тяжелой фракций всех изученных пород; среди тяжелых минералов трубок взрыва ВЕП преобладает хромшпинелид. Обогащенность этих пород тонкодисперсным кварцем и отличный от сибирских кимберлитовых трубок состав вмещающих пород (преимущественно терригенные толщи) привел к развитию характерного для архангельских кимберлитов минерала – сапонита, который, учитывая отсутствие в регионе других магматических пород с этим минералом, используется при прогнозно-поисковых работах на алмазы. Для пелитовой составляющей кимберлитовых трубок СП характерно присутствие Ca-, реже Mg-Fe^{3+} монтмориллонита, ассоциирующего с неупорядоченной монтмориллонит- гидрослюдистой смешанослойной фазой.

Коры выветривания кимберлитовых пород Гвинейско-Либерийского щита. В верхних горизонтах КВ происходит накопление Al_2O_3 (до 0.2560 г/см^3). За счет окисления Fe^{2+} в отдельных частях разреза отмечается повышенная (до 0.4251 г/см^3) концентрация Fe_2O_3. Процесс выветривания кимберлитов сопровождался выщелачиванием карбонатов, перераспределением и выносом CaO (содержание уменьшается от 0.2376 до 0.0187 г/см^3), MgO (от 0.5569 до 0.0382 г/см^3) и CO_2 (от 0,1934 г/см^3 до следов). В целом при выветривании этих пород наблюдается тенденция к уменьшению концентраций Na_2O (от 0.0038 до 0,0013 г/см^3) и K_2O (от 0.0111 до 0.0028 г/см^3). Что касается кремнезема, то существенного изменения концентрации этого компонента в изученной КВ не отмечено, в то время как в выветрелых кимберлитах Якутской провинции SiO_2 частично выносится вместе с другими подвижными элементами. Вверх по изученным профилям выветривания Лесной Гвинеи уменьшается концентрация Be, Mo, Zr, Zn, Sr, Nb и V. Довольно неравномерно распределены в элювиальном профиле Sc, Pb, Co, Ni, Cu, Mn и другие малые элементы. Выявлен также сравнительно редко встречающий в выветрелых кимберлитах франколит – в каймах вокруг зерен граната.

Важная особенность вторичного (гипергенного) минералообразования кимберлитовых тел Гвинеи – присутствие в составе КВ продуктов разрушения кислых пород – кристобалита и каолинита, которые для сибирских кор выветривания кимберлитов не характерны. Эти минералы формируются за счет выветривания дезинтегрированного материала вмещающих гранитоидов и привноса кремнекислоты из вмещающих пород. Довольно характерным минералом продуктов выветривания кимберлитов Гвинеи является также вермикулит, встречающийся здесь, в отличие от аналогичных образований ЯАП и ВЕП, как во вкрапленниках, так и в основной массе пород.

Кроме того, постмагматическим изменениям кимберлитов ГЛЩ свойственен ряд специфических черт, не характерных (или мало характерных) для аналогичных пород Якутской провинции. Прежде всего это проявляется в степени карбонатизации породы: в кимберлитах Гвинеи она в 3–4 раза ниже, чем в кимберлитовых породах небольших тел (даек и небольших трубок) Якутии. Тем не менее, тенденция к возрастанию карбонатной составляющей в кимберлитах даечной фации, установленная нами для кимберлитов ЯАП, сохраняется и в Гвинейских кимберлитах.

Итак, кимберлиты СП, ВЕП и Гвинеи очень интенсивно изменены вторичными постмагматическими и гипергенными процессами. Установлено, что существуют различия в минеральном составе новообразований не только различных платформ

мира, но нередко в разных трубках одного и того же региона. Большинство ассоциаций минералов-новообразований являются парагенетическими. Входящие в их состав минералы возникли на месте, замещая исходные минералы, либо отложились по трещинам. Довольно характерным для КВ кимберлитов является повсеместное присутствие наряду с поликатионным монтмориллонитом, значительного количества триоктаэдрического хлорита (пакеты д и д'), серпентина (структурные типы А и В) и в различной степени измененного флогопита, в том числе и связанной с ними гидрослюды 1М. Морфология выделений серпентина в породах, не затронутых выветриванием, существенно отличаются от его форм в продуктах гипергенного изменения кимберлитов и родственных им пород.

Литература

1. *Зинчук Н. Н.* Коры выветривания и вторичные изменения кимберлитов Сибирской платформы (в связи с проблемой поисков и разработки алмазных месторождения). Новосибирск: НГУ, 1994. 240 с.

2. *Зинчук Н. Н., Котельников Д. Д., Борис Е. И.* Древние коры выветривания и поиски алмазных месторождений. М.:Недра, 1983. 196 с.

Кайнозойские коры выветривания (гальмиролиза) в океанических котловинах

В. В. Кругляков

ФУГП ГНЦ «Южморгеология» Минприроды РФ, Геленджик

ocean@ymg.ru

Предлагаемый материал – это постановка задачи выяснения природы коры гальмиролиза для обсуждения, с констатацией некоторых достаточно известных фактов.

Государственный научный центр Южморгеология занимается изучением океанических котловин с начала восьмидесятых годов прошлого столетия. В различной мере изучены крупные участки Канарской котловины Атлантики, в существенно большей мере Центральной, Западно-Австралийской и Кокосовой котловин Индийского океана, наиболее изучена рудная провинция Кларион-Клиппертон площадью около 2.5 млн км^2 Северо-Восточной котловины Тихого океана, в которой за Южморгеологией (Россия) закреплен разведочный район площадью 75000 км^2, такой же участок принадлежит Совместной организации Интерокеанметалл (ИОМ), в которую входят Куба, Польша, Россия, Словакия и Чехия.

Разрез осадочного чехла изученных районов названных котловин, особенно в верхней части, сложенной осадками олигоцена и более молодыми, имеет много общих черт. В олигоцене и раннем миоцене накопился карбонатный (писчий мел) и глинисто-карбонатный (мергели) материал. В это время глубина океана в пределах котловин была меньше критической глубины карбонатной компенсации (КГК), т. е. менее 4–4.5 км. Скелеты фораминифер, кокколитофорид (карбонатный материал) и пеллет (смешанный карбонатный, силикатный и фосфатный материал) достигал дна, формируя осадки. В среднем миоцене осадконакопление прекратилось, и сформировалась эрозионная поверхность, выше которой с четким угловым и биостратиграфическим несогласием залегают глины (рис. 1).

Среднемиоценовая эрозия произошла во всех изученных котловинах низких широт в приэкваториальной и тропической зонах Мирового океана. Она связана с погружением дна котловин ниже критической глубины карбонатной компенсации, что привело к формированию карста. Синхронно с этим процессом отмечается регрессия эпиконтинентальных морей [1].

Прекращение или существенное замедление осадконакопления в агрессивной среде – океанской воде под давлением более 400–450 атмосфер приводит к химической эрозии. На эродированной карровой поверхности залегают силикатные и оксидные осадочные образования. Их разрез очень напоминает профиль коры выветривания в описании Н. М. Страхова (1963), в соответствии с которым в основании профиля выделяется зона дресвы; выше выделяется гидрослюдисто-монтмориллонитовая зона с цеолитами; еще выше каолинитовая зона; а завершается профиль зоной охр или железистого панциря.

Впервые о гальмиролитической природе красных глубоководных глин океанических котловин, обогащенных цеолитами, писал А. П. Лисицын (1974). В. Т. Фролов (1984) описывал эти глины как продукт подводного химического выветривания. А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов (1984) рассматривали их как продукт гальмиролиза базальтов. Надкарбонатная часть разреза океанических котловин наиболее детально изучена в рудной провинции Кларион-Клиппертон [2]. Разрез здесь (снизу верх) представлен пятью слоями (пачками).

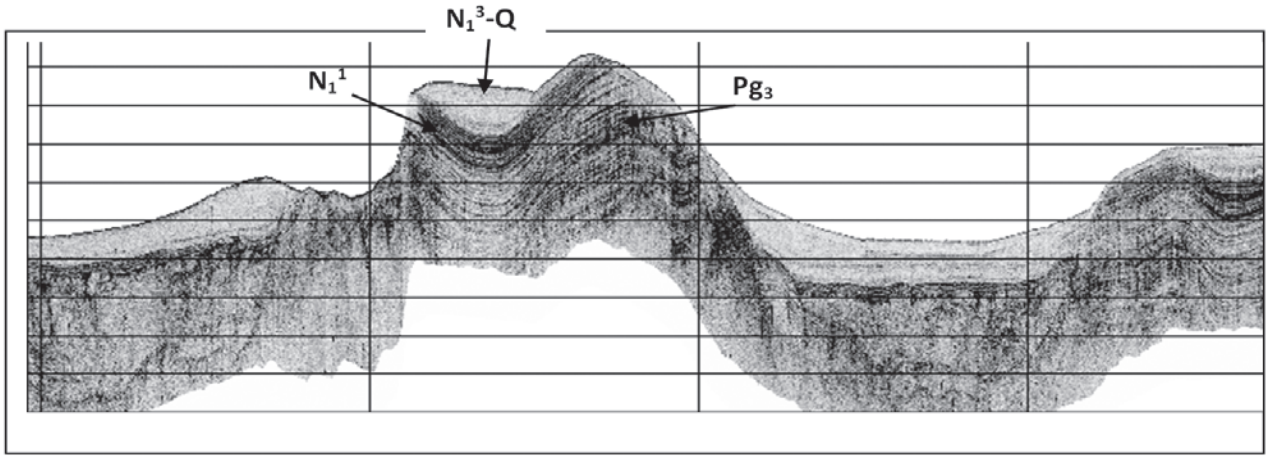


Рис. 1. Геоакустический разрез участка Северо-Восточной котловины Тихого океана. На сетке вертикальные линии проведены через 2 км, горизонтальные – через 50 м

Пачка I – глинисто-карбонатная, представленная мергелями.

Пачка II – базальная глинистая. Она представляет собой нерастворимую составляющую подстилающей карбонатной части разреза – пачки I (рис. 2). Это рентгеноаморфные глины со значительным количеством алеврита кремнистого и фосфатного состава (скелеты радиолярий, иглы морских ежей, спикулы губок, микроихтиолиты – зубы рыб) вплоть до глинистых алевритов. Это чрезвычайно увлажненный материал вплоть до капель со шпателя в момент отбора пробы для анализа. Объемная масса от 1.12 до 1.18 г/см^3, влажность более 300 %.

Пачка III – красные глубоководные глины – продукты гидролиза и начала окисления, состоящие из монтмориллонита, иллита, цеолитов (в основном филлипсита) и хлорита (пачка III). Это наиболее мощный элемент профиля коры гальмиролиза. Местами мощность до 15–20 м. Эти глины среди алюмосиликатной части разреза обладают максимальной объемной массой (более 1.30 г/см^3) и минимальной влажностью – не более 130 %. Контакт с вышележащими глинами бывает как резкий, четкий, так и с постепенным переходом без четкой визуально определяемой границы или по физическим характеристикам. Мощность переходной зоны местами превышает 1 м.

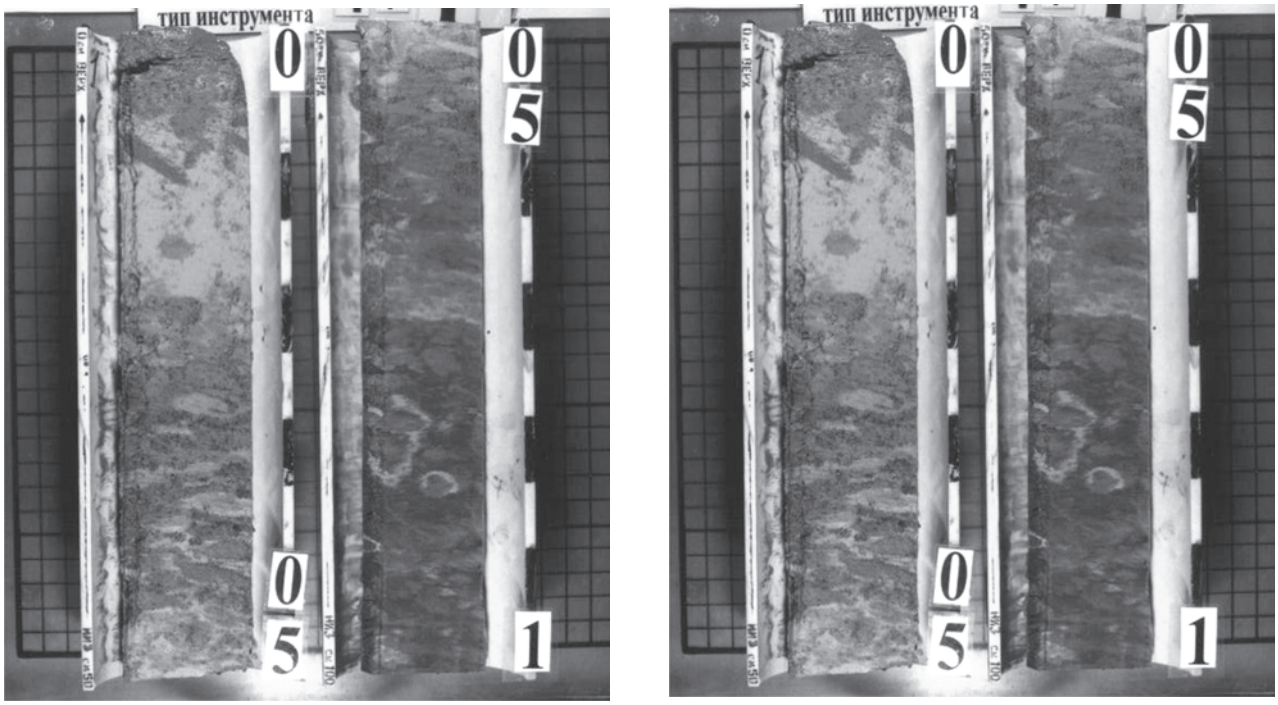


Рис. 2. Фотографии кернов в лотках длиной 50 см, отобранный прямоточной трубкой (полевая фотодокументация).
Интервалы: 0–5 см – глины геохимически активного слоя; 5–75 см – глины смешанного состава (пачка IV); 75–125 см – красные глубоководные глины с цеолитами (пачка III); 125–185 см – алевритистая аллофановая глина пачки II; 185–242 см – мергель (пачка I)

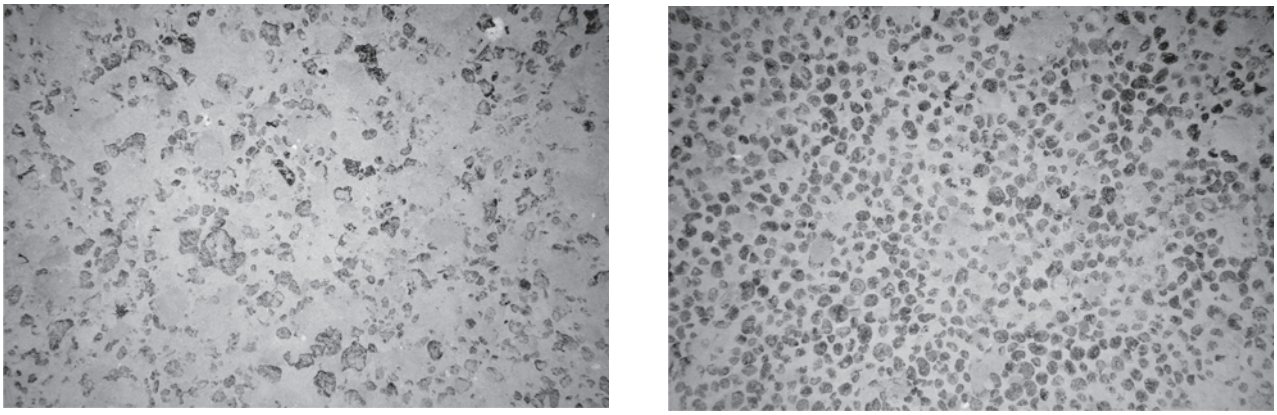


Рис. 3. Фотографии поверхности дна. Слева осколки панциря, справа конкреции

Пачка IV – глины, продукт дегидратации и окончательного окисления, состоящие преимущественно из гидрослюд (иллита), монтмориллонита, хлорита и каолинита. В этих глинах сокращается количество цеолитов вплоть до полного отсутствия, что может объясняться их разложением с выделением цеолитной и кристаллизационной воды, повышающей влажность глин. Они отличаются несколько пониженной плотностью (1.23–1.27 г/см^3) и повышенной влажностью – около 200 %.

Пачка V – так называемый геохимически активный слой толщиной от первых сантиметров до 10–15 см, представленный глинами того же состава, но с существенно повышенной влажностью до 200 и пониженной плотностью, около 1.12–1.15 г/см^3. На нем в полупогруженном или полностью погруженном состоянии залегают конкреции, сложенные слабо окристаллизованными окислами и гидроокислами марганца и железа с примесями никеля, меди, кобальта, цинка и других металлов (рис. 3).

Нередко на поверхности осадочных образований отмечаются панцири или их осколки, состоящие из окислов и гидроокислов марганца и железа и сцементированного ими силикатного, фосфатного и оксидного материала. Даже в едином штуфе (площадь захвата пробоотборника 0.25 м^2) цвет породы меняется от буровато-серого через ржаво-коричневый до черного. Другими словами, от слабо ожелезненного через интенсивно ожелезненный и слабо омарганцованный до марганцевожелезистой корки с содержанием марганца до 18 %. Видимо, эти образования наряду с конкрециями, в которых марганца до 30–32%, можно рассматривать как прямой аналог зоны охр или железистого панциря субаэрального выветривания.

Мощность коры гальмиролиза на породах, образованных путем осаждения из толщи воды, варьирует в пределах от практически полного отсутствия до 30 м и несколько больше. Профиль коры бывает полным, т. е. в разрезе присутствуют в описанной последовательности все глинистые, глинисто-алевритовые и рудные образования. Но, как и профиль коры выветривания, профиль гальмиролиза бывает неполным, сокращенным, когда та или иная зона отсутствует или, по крайней мере, не проявляется сколько-нибудь отчетливо (не проявлена в цвете, консистенции, незначительная мощность не позволяет отобрать пробу для определения физических характеристик).

Области развития гальмиролиза в океанических котловинах измеряются миллионами квадратных километров – участками котловин в низких широтах, в приэкваториальной и тропических зонах с глубиной более 4500 м. Это положение вряд ли может ставиться под сомнение, поскольку планктон в этих широтах в основном представлен кокколитофоридами и фораминиферами, имеющими карбонатные внешние скелеты. При осаждении в толще воды по достижении критической глубины карбонатной компенсации, они растворяются, не достигая дна. Так формируются обширные поля, в которых не накапливаются осадки. Такие поверхности местами лишь прерываются коллювиальными отложениями крутых склонов и их подножий.

Литература

1. *Кругляков В. В.* Минерагения Мирового океана в связи с геотектоникой // Материалы совещания «Тектоника земной коры и мантии. Тектонические закономерности размещения полезных ископаемых». 2005. Том 1. Москва. С. 345–349.

2. *Кругляков В. В.* Геоморфология и современные геологические процессы в рудной провинции Кларион-Клиппертон (Тихий океан). // Тр. НИИГА – ВНИИОкеангеология, 2003. Том 198 «Морские инженерно-геологические исследования». С. 47–72.

Вариации величины CIA в глинистых породах верхней части верхнедокембрийского разреза Южного Урала

А. В. Маслов
Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург
maslov@igg.uran.ru

Для суждения об эволюции осадочной оболочки нашей планеты в позднем докембрии необходимо иметь общее представление о том, что происходило как в областях седиментации, так и на водоразделах, поставлявших в конечные водоемы стока существенные объемы в той или иной степени преобразованной процессами выветривания алюмосиликокластики. Однако, особенности изменения палеоклимата в позднем докембрии (рифее и венде), как и движущие силы таких изменений, все еще дискуссионны.

Осадочные последовательности фиксируют в составе терригенных пород интегральные особенности процессов выветривания на палеоводосборах и, следовательно, являются тем инструментом, с помощью которого можно реконструировать палеоклиматические вариации различной длительности. В настоящем докладе рассматриваются особенности изменения средних для свит значений индекса химического выветривания (CIA) в тонкозернистых обломочных породах верхней части верхнего рифея (инзерская, миньярская и укская свиты) и низов венда (ашинская серия) Башкирского мегантиклинория – одного из наиболее полных разрезов данного временного интервала на территории Северной Евразии.

Позднерифейские осадочные образования каратауской серии накапливались в бассейне перикратонного типа, протягивавшемся вдоль восточной, северо-восточной и северной периферии Восточно-Европейского кратона [3, 5]. Формирование значительной части осадочных образований нижней части ашинской серии было приурочено, по всей видимости, к серии врезанных долин и контролировалось гляциоэвстатическими событиями [4]. В позднем венде в связи с тиманской коллизией и оро-

Средние, минимальные и максимальные содержания основных породообразующих оксидов в глинистых породах верхней части каратауской и ашинской серий

Компоненты и показатели	Свиты					
	Инзерская	Миньярская	Нижняя подсвита укской свиты	Бакеевская	Басинская	Зиганская
SiO_2, мас. %	60.74±5.00 53.50–69.68	54.57±1.04 53.83–55.30	60.95±1.64 59.05–62.51	61.00±4.76 57.50–70.35	58.48±4.77 50.98–74.22	60.79±3.62 57.00–70.65
TiO_2	0.90±0.25 0.29–1.33	0.82±0.02 0.80–0.83	0.92±0.07 0.85–1.03	0.71±0.08 0.56–0.78	0.90±0.22 0.49–1.35	0.96±0.14 0.75–1.29
Al_2O_3	18.42±2.85 12.34–22.63	22.99±1.25 22.1–23.87	17.12±0.70 16.17–17.95	18.36±1.54 15.64–19.89	17.33±1.57 11.44–19.95	16.32±1.52 12.82–18.49
$Fe_2O_{3общ.}$	6.29±1.50 3.55–9.18	4.86±0.26 4.67–5.04	4.57±0.46 3.88–5.09	6.11±1.63 4.50–8.14	9.01±2.39 4.73–14.37	7.59±1.05 5.56–9.40
CaO	0.72±0.47 0.27–1.96	1.84±0.22 1.68–1.99	1.52±1.33 0.30–3.36	0.73±0.15 0.59–0.95	0.75±0.38 0.14–1.82	0.68±0.41 0.24–1.68
MgO	2.14±0.49 1.20–3.29	2.97±0.37 2.70–3.23	2.59±0.28 2.18–2.90	1.82±0.86 0.07–2.29	3.74±0.95 1.77–5.34	3.35±0.99 1.60–4.96
MnO	0.04±0.03 0.01–0.15	0.01±0.007 0.008–0.012	0.02±0.01 0.01–0.02	0.03±0.02 0.01–0.04	0.12±0.13 0.05–0.80	0.10±0.04 0.03–0.17
P_2O_5	0.10±0.04 0.02–0.23	0.07±0.03 0.05–0.09	0.10±0.01 0.08–0.11	0.23±0.04 0.16–0.25	0.18±0.05 0.02–0.31	0.16±0.08 0.06–0.40
K_2O	5.15±1.18 3.13–7.85	7.29±0.04 7.26–7.31	6.05±0.27 5.72–6.29	4.54±0.66 3.26–5.08	4.25±0.76 2.21–5.27	3.76±0.69 2.27–5.07
Na_2O	1.10±0.18 0.62–1.41	0.33±0.24 0.16–0.50	0.90±0.24 0.65–1.29	0.60±0.06 0.50–0.69	1.01±0.59 0.30–1.79	1.54±0.57 0.37–2.40
ппп	4.55±0.63 3.45–5.65	5.84±0.51 5.48–6.20	5.19±1.19 3.63–6.70	5.89±1.14 4.20–7.03	4.92±0.75 2.25–5.97	4.74±0.81 2.85–5.85
CIA	85±2 81–90	87±1 86–88	61±5 54–66	72±1 70–73	73±3 68–76	68±4 56–73
n	18	2	5	6	30	17

Примечание: n – число проанализированных образцов.

генезом на рассматриваемой территории был сформирован форландовый прогиб [9]. По данным [1, 2], инзерско-укские образования каратауской серии, а также породы ашинской серии претерпели позднекатагенетические изменения, но в них присутствуют и реликтовые минеральные ассоциации раннего катагенеза.

Средние, минимальные и максимальные содержания основных породообразующих оксидов в тонкозернистых обломочных породах верхней части каратавия и ашинской серии венда приведены в таблице.

На диаграмме НКМ – ФМ, т. е. $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$–$(Fe_2O_3+FeO+MnO+MgO)/SiO_2$ [6] фигуративные точки составов глинистых пород верхнего рифея и венда Южного Урала расположены преимущественно в полях III (Fe-гидрослюдисто-хлоритовые глины), IV (хлорит-гидрослюдистые глины), V (хлорит-смектит-гидрослюдистые глины) и VI (гидрослюдистые глины со значительной примесью дисперсных полевых шпатов) (рис. 1, а).

Породы последнего типа характерны, по представлениям [7], для аридных кор выветривания и достаточно часто встречаются среди осадочных последовательностей докембрия. Исходя из распределения точек состава указанных выше глинистых пород на диаграмме K/Al–Mg/Al [10] можно сделать вывод о преимущественно гидрослюдистом/иллитовом их исходном составе (рис. 1, б). В целом все сказанное свидетельствует о преобладании среди рассматриваемых образований «тектоносиликат-доминирующих» [8] глинистых сланцев.

Как известно, в западной литературе широко используют показатель интенсивности химического выветривания Несбитта–Янга CIA [Nesbitt, Young, 1982]:

$CIA = 100 \times Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)$,

где CaO* – некарбонатный CaO

Свойственные глинистым породам верхов верхнего докембрия Южного Урала средние значения CIA варьируют от 61±5 (нижняя подсвита укской свиты) до 87±1 (миньярская свита) и 85±2 (инзерская свита). Это указывает, что присутствующие в разрезах верхнего рифея и венда глинистые породы сложены в различной степени преобразованной процессами химического выветривания на палеоводосборах тонкой алюмосиликокластикой. Общая тенденция изменения на протяжении второй половины верхнего рифея и венда значений $CIA_{среднее}$ имеет следующий вид: от 85–87 (инзерско-миньярский интервал) к 61 (нижнеукская подсвита), 72–73 (бакеевская и басинская свиты) и, наконец, 68 (зиганский уровень) (рис. 2).

Таким образом, если для глинистых пород инзерско-миньярского интервала свойственны весьма высокие значения CIA, предполагающие, что формирование названной части разреза происходило за

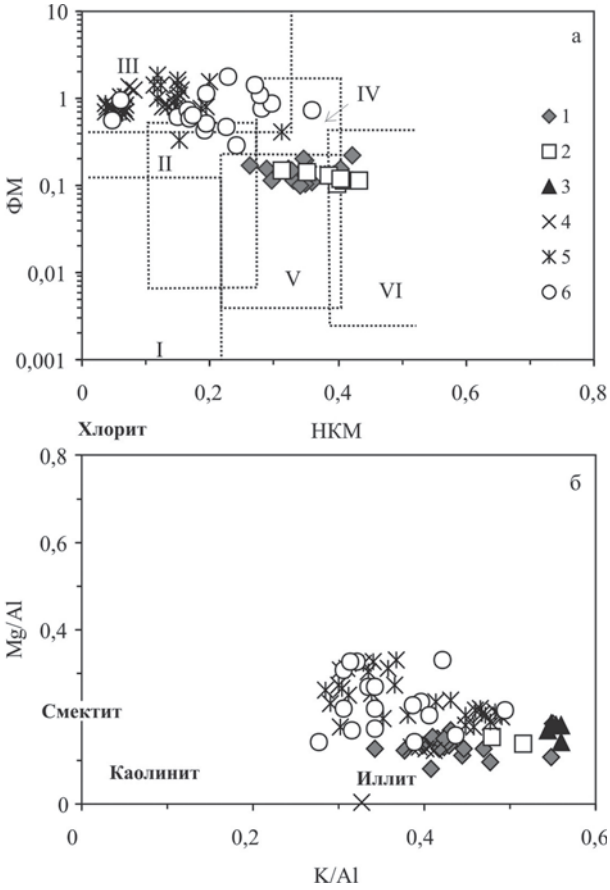


Рис. 1. Положение точек состава глинистых пород верхней части каратавия и ашинской серии на диаграммах НКМ–ФМ (а) и K/Al–Mg/Al (б).
Поля составов глин: I – каолинитовых; II – преимущественно монтмориллонитовых с подчиненным количеством каолинита и гидрослюды; III – хлоритовых с примесью Fe-гидрослюды; IV – преимущественно хлорит-гидрослюдистых; V – хлорит-монтмориллонит-гидрослюдистых; VI – гидрослюдистых с примесью тонкодисперсного полевого шпата.
Свиты: 1 – инзерская; 2 – миньярская; 3 – нижняя подсвита укской свиты; 4 – бакеевская; 5 – басинская: 6 – зиганская

счет весьма преобразованной выветриванием тонкой алюмосиликокластики, то для глинистых пород нижнеукской подсвиты характерна существенно меньшая средняя величина CIA. Это можно, по всей видимости, связать с тем, что накопление рассматриваемых образований приходится на период глобального или субглобального стертского оледенения. Вместе с тем, ни оледенение Марино, ни оледенение Гаскье не нашли отражения в литохимических параметрах тонкозернистых пород более высоких уровней разреза. Для глинистых образований бакеевской и басинской свит свойственны более высокие, нежели разделяющая образования аридного/нивального и гумидного климата величина CIA, равная 70, тогда как аргиллиты зиганской свиты характеризуются средней величиной CIA, равной 67 ± 5, что в некоторой степени сближает их с породами нижней подсвиты укской свиты.

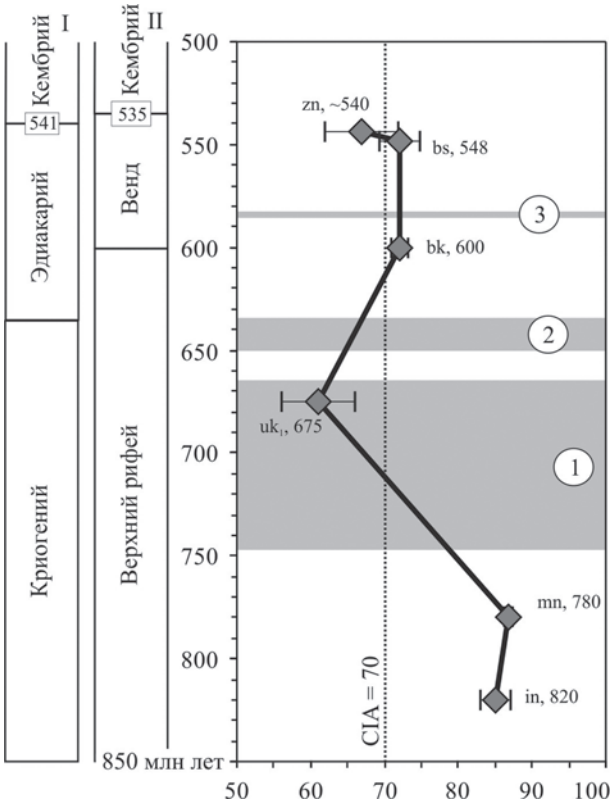


Рис. 2. Вариации $CIA_{среднее}$ (с учетом значений стандартных отклонений) в глинистых породах верхней части каратауской и ашинской серий западного склона Южного Урала в координатах «реального времени».
I – фрагмент международной шкалы верхней части верхнего докембрия; II – фрагмент шкалы верхней части верхнего докембрия России. Свиты: in – инзерская; mn – миньярская; uk_1 – нижняя подсвита укской свиты; bk – бакеевская; bs – басинская; zn – зиганская (цифры – значения изотопного возраста). Цифры в кружках – эпохи субглобальных оледенений: 1 – Стерт; 2 – Марино; 3 – Гаскье

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта УрО РАН 12-П-5-1004 и гранта РФФИ 12-05-00497.

Литература

1. *Анфимов Л. В.* Литогенез в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория (Ю. Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 290 с.

2. *Кац Ш. Н., Генина Л. А.* Региональный метаморфизм горных пород Центрально-Уральского поднятия в пределах Башкирии // Магматизм, метаморфизм, металлогения западного склона Урала. Уфа: БФАН СССР, 1976. С.43–51.

3. *Маслов А. В.* Литология верхнерифейских отложений Башкирского мегантиклинория. М.: Наука, 1988. 133 с.

4. *Маслов А. В.* Некоторые особенности ранневендской седиментации на Южном и Среднем Урале // Литология и полезные ископаемые. 2000. № 6. С. 624–639.

5. *Раабен М.Е.* Строматолитовые формации рифея в обрамлении Восточно-Европейской платформы // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2007. Т. 15. № 1. С. 35–46.

6. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.

7. *Юдович Я. Э., Гареев Э. З., Кетрис М.П.* Природа аномальных накоплений калия в глинистых породах // Геохимия. 1991. № 5. С. 689–700.

8. *Kennedy M., Droser M, Mayer L.M., Pevear D., Mrofka D.* Late Precambrian oxygenation; inception of the clay mineral factory // Science. 2006. V. 311. P. 1446–1449.

9. *Maslov A.V.* Riphean and Vendian sedimentary sequences of the Timanides and Uralides, the eastern periphery of the East European Craton // The Neoproterozoic Timanide Orogen of Eastern Baltica. Gee D.G & Pease V.L. (eds), 2004. Geological Society London, Memories, 30. P. 19–35.

10. *Turgeon S., Brumsack H.-J.* Anoxic vs. dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian–Turonian boundary events (Cretaceous) in the Umbria–Marche Basin of central Italy // Chem. Geol. 2006. V. 234. P. 321–339.

Геохимические и минеральные индикаторы диагностики продуктов выветривания пород флюидизитового типа в общей с корой гранита элювиальной колонке в Щербаковском гранитном массиве (Приднепровский геоблок)

В.Т.Погребной
ГП «Днепрогеофизика», Днепропетровск
vit.pogrebnoy@yandex.ru

Щербаковский массив расположен западнее города Орехов Запорожской области. В плане массив овальный, вытянутый в меридиональном направлении на 15 км при ширине 6–7 км. Массив приурочен к узлу пересечения Орехово-Павлоградской, Хортицкой и Васильевско-Камышевахской зон разломов, которые определяют его границы с востока, юга и запада соответственно. Контакты с вмещающими породами – гнейсами, амфиболитами и мигматитами – резкие, интрузивные, осложнённые на значительные расстояния разломами [1]. Минеральный состав гранита [2]: породообразующие – микроклин, плагиоклаз, кварц; второстепенные – биотит, барит, молибденит, галенит, сфалерит; акцессорные – апатит, циркон, пирит, флюорит, сфен, ортит и торит.

Элювиальная колонка линейного типа мощностью свыше 30-ти метров представлена в основном не типичными для гипергенных продуктов по гранитоидам и вмещающим данный массив породам кварц-каолинитовыми с гидрослюдой и гидрохлорит-монтмориллонитовыми породами, а кварц-лейкоксен-глинистыми образованиями, участками обогащёнными гидрослюдой и гидрохлоритом. Но в этой же колонке отчётливо фиксируется несколько интервалов мощностью 0.5–2.0 м типичной кварц-каолинитовой коры по граниту. Субстрат кварц-лейкоксен-глинистой коры не зафиксирован, так как основание элювиальной колонки сложено зоной гранитной дресвы мощностью 3.5 м. В этом случае наблюдаем факт полной переработки субстрата неизвестного петрографического состава, который можно, вероятно, рассматривать как «отрыв» продукта от эдукта. Поиск субстрата в дальнейшем был обращён в расположенную ниже зоны дресвы часть разреза не подвергшихся разрушению пород фундамента в зоне контакта гранита и вмещающих пород. В результате поисков в этой части разреза был обнаружен интервал мощностью 1.3 м, представленный карбонат-актинолит-биотит-альбитовой породой, обогащённой сфеном и рудными минералами. Эта порода рассматривается как изменённый лампрофир типа альбитового керсантита, содержащий (%): альбит 35–40, биотит 20–25, актинолит 15–20, карбонат 6–8, кварц 2–3, сфен 5–7, рудные минералы, в том числе сульфиды 10–15. Сфен представлен мелкокристаллическими агрегатами в смеси с рудными минералами, реже обособлен. Рудные минералы – в сростках со сфеном. Крупные идиобласты принадлежат пириту, мелкозернистые агрегаты – магнетиту. В связи с альбитовой модификацией керсантита следует упомянуть, что в зонах метасоматической переработки (большей частью вдоль восточного контакта гранитного массива) сформировалось несколько типов пород, в том числе и альбититы [1]. По минеральному составу альбитовый керсантит следует, очевидно, отнести к новому флюидизит-эксплозивному типу пород [3] и, следовательно, новым типом пород и руд являются и их коры выветривания. В ряде работ [3–5] дается минералогическая и геохимическая характеристика этого типа пород и руд

Накопление свидетельств флюидных разгрузок, как это особо подчёркнуто в аналитическом обзоре «Геохимия и минералогия на Казанском форуме-2011»[6], выразилось в качественном явлении – появлении концепции флюидного диагенеза, которая активно разрабатывается рядом литологов (а на Украине, в частности, – А. Е. Лукиным). Отмечено [7], что это новое и весьма важное направление в литологии обсуждалось в последние годы на нескольких крупных международных форумах, включая Сыктывкарский форум-2011.

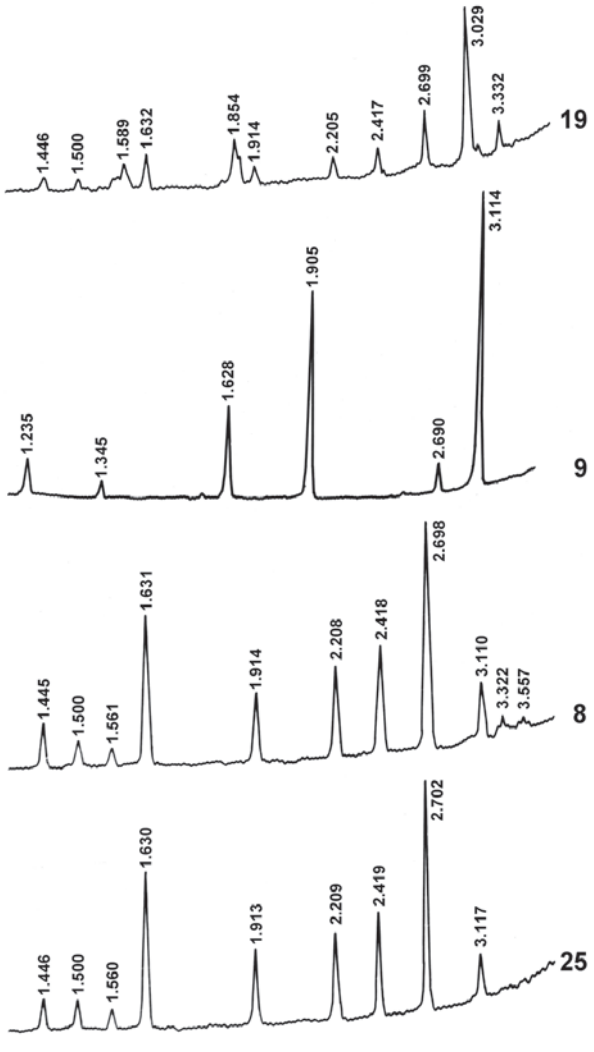
В нашем случае **геохимическими индикаторами** флюидного процесса могут служить Ti, Zn, Cu, Cr, Au, Ag, а, также, возможно, Ni, Co, As, U, Th. Распределение петрогенных и некоторых второстепенных химических компонентов приведено в таблице. В продуктах переработки керсантита содержание TiO_2 варьирует в пределах 7.59–14.18 %, причём в большинстве проб превышает 10 %. В отличие от Ti, содержания Cu, Zn, Cr, Zr, TR_2O_3 изменяются относительно слабее. Как и перечисленные элементы, Zn относится к категории «сквозных» компонентов, но его содержания могут изменяться в 4 раза. В двух пробах пирита (рис., пробы 8 и 25), обнаруже-

Химический состав продуктов выветривания пород флюидизитового типа и коры гранита (пробы 15 и 18) из общей элювиальной колонки на Щербаковском гранитном массиве(вес. %)

Компоненты	Номера проб										
	7	9	10	11	14	15	16	18	19	21	22
SiO_2	48.87	45.05	40.78	48.11	37.54	66.48	45.13	74.80	45.88	39.17	40.37
TiO_2	8.89	10.75	13.22	10.96	14.18	1.51	13.17	1.50	7.59	11.28	8.65
Al_2O_3	18.23	25.70	25.74	24.46	25.73	20.02	23.44	12.92	15.42	16.41	15.67
Fe_2O_3	7.66	1.34	5.00	1.78	7.17	1.20	3.55	1.00	5.82	5.16	5.67
FeO	0.36	0.36	0.43	0.43	0.64	0.22	0.43	0.72	6.82	7.25	8.47
CaO	0.14	0.42	0.14	0.28	0.14	0.28	0.43	0.27	0.14	0.13	0.24
MgO	0.39	0.99	0.59	0.49	0.49	0.19	0.39	0.50	5.94	6.77	8.71
K_2O	012	0.16	0.10	0.05	0.05	0.10	0.14	0.32	0.28	0.99	0.37
Na_2O	0.12	0.11	0.09	0.09	0.09	0.13	0.14	0.18	0.12	0.35	0.13
P_2O_5	0.112	0.210	0.065	0.035	0.035	0.110	0.125	0.100	0.090	0.090	0.090
П.п.п.	11.28	11.89	11.21	10.70	11.37	8.28	10.89	5.72	9.20	9.95	9.58
S	2.46	1.42	1.47	1.51	1.65	0.36	1.17	0.90	0.79	1.14	1.31
Cu	0.075	0.061	0.105	0.054	0.093	0.027	0.061	не ан	0.054	0.096	0.110
Zn	0.050	0.060	0.135	0.065	0.040	0.020	0.035	не оп	0.030	0.040	0.065
Zr	0.12	0.15	0.18	0.12	не оп	0.03	0.13	0.03	0.08	0.12	0.10
Cr_2O_3	0.148	0.306	0.392	0.284	0.372	0.082	0.306	не оп	0.216	0.220	0.252
TR_2O_3	0.020	0.025	0.028	0.030	не оп	0.020	0.025	0.013	0.018	0.020	0.018
Сумма	98.98	99.11	99.60	99.45	99.68	99.06	99.55	98.97	98.49	99.13	99.81
CO_2	0.36	0.20	0.14	0.30	0.30	0.10	0.40	0.40	0.64	0.40	0.60

но Au (10.12 и 0.84 г/т) и Ag (1.2 и 4.0 г/т). В колонке постоянно в небольших количествах фиксируются также Ni (0.02–0.12 %) и Co (0.01–0.03 %). Кора выветривания гранита (табл., пробы 15 и 18) по сравнению с флюидизитовой, характеризуется значительно более низкими (например, по титану в 10–15 раз) содержаниями элементов, обычно околокларковыми.

Минеральными индикаторами флюидного процесса могут быть сфен, лейкоксен, сфалерит, халькопирит, магнитные шарики, муассанит, стеклянные глобули, графит. Важным подспорьем могут, вероятно, служить также морфологические особенности выделений монацита, циркона, турмалина, карбонатов. Сфен – жёлто-медового цвета прозрачные с алмазным блеском лепёшковидные зёрна и обломки кристаллов коричневого цвета. Лейкоксен – коричневого с белесоватым и зеленоватым оттенками цвета зерна микрозернистого, ячеистого и землистого строения, неправильной, иногда близкой к овальной формы. Встречаются псевдоморфозы лейкоксена по сфену – конвертообразные зёрна, их сростки или осколки. Встречаются также другие титановые минералы: рутил, ильменит, анатаз. Сфалерит – коричневого и зеленовато-коричневого цвета кристаллы октаэдрического облика и чаще их сростки, образующие шаровидные скопления, зёрна неправильной формы и коркообразные выделения, а также натёчные агрегаты. Минерал относится к группе «сквозных», фиксируется по всей многометровой колонке. Размер образований микроконкреционного облика от 1– 2 мм до 5 мм. По рентгенометрическим данным (рис., проба 9) диагностируется как классическая модификация. В аншлифах, как правило, фиксируются мономинеральные



Дифрактограммы минералов из флюидизитового элювия: 19-халькопирит; 9-сфалерит; 8- и 25-золотосодержащий пирит

скопления минерала и лишь изредка до 3–7 % включений халькопирита, иногда пирита. Химический состав (вес. %) сфалерита (аналитик Шумкова М.А., ИМГРЭ):Zn 66.58; Fe 0.29; Pb 0.11; Mn 0.01; Al 0.04; S 32.39; нерастворимый остаток 0.44; сумма 99.86. Халькопирит в сростках замещает пирит. На дифрактограмме (рис., проба 19) линии 3.029 Å (10); 1.854 Å (2); 1.589 Å (1.5) и ряд других принадлежат халькопириту; линии 2.699 Å (3); 1.632 Å (2) – пириту. Магнитные шарики размером менее 0.16 мм зафиксированы в нескольких пробах в ассоциации с другими формами магнетита, которые отмечаются по всему разрезу. Муассанит – голубовато- и травянисто-зелёного и других оттенков зелёного цвета прозрачные с алмазным блеском остроугольной формы зёрна размером менее 0.16 мм, зафиксированы в нескольких пробах, включая пробы 8 и 25, пирит которых является золотоносным. Стеклянная глобула – единственное зерно каплевидной формы – обнаружено в классе –1+0.5 мм пробы 25. Графит – чёрного цвета с сильным металлическим блеском таблички. Встречаются и шестиугольные формы.

Литература

1. Державна геологічна карта України. Масштаб 1:200 000. Центрально-українська серія. Аркуш L-36-VI(Запоріжжя), L-37-I (Пологи). Пояснювальна записка. Київ-2004. 147 с.

2. *Киктенко В. Ф., Орса В. И., Токаренко Н. Н.* О новом массиве микроклиновых гранитов в юго-восточной части Среднего Приднепровья // ДАН УССР, 1977. Сер.Б, №6. С. 497–500.

3. *Яценко Г. М.* Новий флюїдизатно-експлозивний тип формацій // Вісник Львів.УН-ТУ. Сер. геол. Вип.19, 2005. С. 111–120.

4. *Яценко Г. М., Бекеша С. М., Гайовський О. В., Яценко І. Г.* Мінеральні особливості та рудоносність флюїдизатно-експлозивних структур(на прикладі Кіровоградського мегаблока) // Записки Укр. мінерал. товариства, 2011. Т. 8. С. 234–237.

5. *Яценко И. Г., Бекеша С. И., Варичев А. С.* Микросферулы и шлакоподобные частицы эндогенного происхождения в вулканогенно-осадочных формациях Украины // Минеральные индикаторы литогенеза. Матер. рос. совещ. с междунар. участием. Сыктывкар, 2011. С. 250–253.

6. *Юдович Я. Э.* Минеральные индикаторы литогенеза: Сыктывкарский форум-2011. Там же. С. 3–19.

7. *Юдович Я. Э.* Геохимия и минералогия на Казанском форуме-2011. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2012. 52 с.

К сопоставлению «мировой кривой CIA» и вариаций CIA в глинистых породах рифея Учуро-Майского региона

В. Н. Подковыров[1], А. В. Маслов[2]

[1] Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург
[2] Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург
vpodk@mail.ru, maslov@igg.uran.ru

В публикации [1] предложен вариант т.н. «мировой кривой изменения значений CIA» в интервале времени 3.2–0.6 млрд лет, основанный на обобщении данных по значительному числу объектов, расположенных на различных континентах Для нас очевидно, что на протяжении всего раннего рифея (1.65–1.38 млрд лет) каких-либо существенных изменений значений CIA (в указанной выше работе первичные значения CIA скорректированы на предполагаемое влияние вторичных процессов) не происходило. Среднему рифею на «мировой» кривой отвечает ряд отчетливых экскурсов как в сторону весьма больших (до 90–95), так и относительно умеренных (70–75) величин CIA. Так, например, терригенные породы серии Каймур виндийской надсерии (Индостан) с возрастом ~1.4 млрд лет характеризуются значениями CIA от 73 до 90. Глинистые сланцы серии Анкар надсерии Гранд Каньон (Нью-Мексико и юг США) с возрастом 1.2–1.1 млрд лет обладают существенно меньшими величинами CIA (60–78). Для «пелитов» этой же надсерии в Аризоне, возраст которых оценивается от 1.2 до 0.74 млрд лет, значения CIA составляют 88–100. Наконец, терригенные породы формаций Стуржен Фоллз и Сименс Крик серии Поудер Милл (Мичиган) с возрастом ~ 1.1 млрд лет характеризуются умеренными величинами CIA (65–85). В течение первой половины позднего рифея на «мировой» кривой можно видеть хорошо выраженный рост значений CIA от ~70–75 до 90–95. Для второй половины каратавия тенденция принципиально иная, и у отметки ~750 млн лет величина CIA варьирует от 65 до 90 в гляциогенных микститах и ритмитах серии Рапитан Юкона и от 52 до 78 в флювио-дельтово-мелководно-морских перигляциальных, гляциальных и постгляциальных отложениях серии Мирбат надсерии Хьюф, Южный Оман. После ~750 млн лет начинается новый рост CIA. В настоящей публикации выполнено сопоставление указанной «мировой» кривой, построенной практически без привлечения информации

по российским разрезам рифея и венда, с вариациями CIA в глинистых породах гипостратотипа рифея Учуро-Майского региона (УМР, ЮВ Якутия) – одного из наиболее полных разрезов верхнего докембрия на территории Северной Евразии.

Сибирский гипостратотип рифея объединяет учурскую, аимчанскую, керпыльскую, лахандинскую и уйскую серии. Состав и строение разрезов названных крупных литостратиграфических подразделений неоднократно описаны в литературе, что позволяет нам ниже на них подробно не останавливаться. Краткие сведения о литологии, изотопном возрасте и мощности различных литостратиграфических единиц рифея УМР приведены в таблице. Длительность формирования осадочных толщ гипостратотипа рифея составляет с перерывами ~660 млн лет.

Формирование нижнерифейских отложений УМР происходило в рифтогенно-депрессионных обстановках, что привело к накоплению довольно мощных толщ мелководных и «сверхмелководных» терригенных и терригенно-карбонатных образований. Эволюция средне- и позднерифейского бассейнов осадконакопления после структурной перестройки на рубеже раннего и среднего рифея может рассматриваться как последовательность трансгрессивно-регрессивных циклов на общем фоне устойчивого и относительно спокойного прогибания в условиях близких к платформенным. Активизация тектонических движений в начале позднего рифея привела к трансформации эпиплатформенного бассейна в умеренно глубоководный рифтогенный прогиб, прекративший существование около 940–950 млн лет назад [2,3,4].

На диаграмме НКМ – ФМ, т. е. $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$–$(Fe_2O_3+FeO+MnO+MgO)/SiO_2$ [4] фигуративные точки составов глинистых пород рифея УМР расположены преимущественно в полях II (монтмориллонит с подчиненным количеством каолинита и гидрослюды), IV (хлорит-гидрослюдистые глины), V (хлорит-смектит-гидрослюдистые глины) и VI (гидрослюдистые глины с дисперсными полевыми шпатами) (рис. 1, а). Исходя из распределения точек состава глинистых пород рифея УМР на диаграмме K/Al–Mg/Al [6] можно сделать вывод о достаточно слабо преобразовании пород на палеоводосборах процессами химического выветривания (рис. 1, б). При этом, однако, как и на предыдущей диаграмме, наблюдается некоторая дифференциация состава тонкозернистых обломочных образований ряда литостратиграфических подразделений. Так, глинистые сланцы димской свиты – это в основном гидрослюдистые глины с заметной примесью тонкодисперсного полевого шпата, тогда как глинистые сланцы неруенской свиты по своему валовому химическому составу ближе к каолинитовым глинам.

Сводная стратиграфическая колонка отложений рифея Учуро-Майского региона

Эоно-тема	Эра-тема	Серия	Свита	Возраст, млн лет	Литология	Мощность, м
Рифей	Верхний	Уйская	Усть-кирбинская	940	Алевролиты, аргиллиты и песчаники	500-3500
			Кандыкская		Песчаники, алевролиты и аргиллиты	900-2000
		Лахандинская	Игниканская		Строматолитовые известняки и доломиты и обломочные их разности	300-330
			Неруенская	1025	Аргиллиты, известняки и доломиты, в том числе строматолитовые	650-700
	Средний	Керпыльская	Цыпандинская		Доломиты, в том числе строматолитовые и битуминозные	300-500
			Малгинская		Известняки, в том числе строматолитовые и битуминозные	300-470
			Тоттинская	1300-1070	Алевролиты, песчаники, глинистые сланцы	600-900
		Аимчанская	Светлинская		Доломиты, в том числе строматолитовые, низкоуглеродистые алевролиты, глинистые сланцы	500-1100
			Талынская	1230-1210	Песчаники, алевролиты, глинистые сланцы	750-1200
	Нижний	Учурская	Димская		Глинистые сланцы, алевролиты и песчаники с подчиненными им прослоями и пачками доломитов	1800-2000
			Трехгорная	1600-1520	Песчаники, алевролиты и глинистые сланцы с прослоями доломитов и известняков, в том числе строматолитовых и онколитовых	~1200

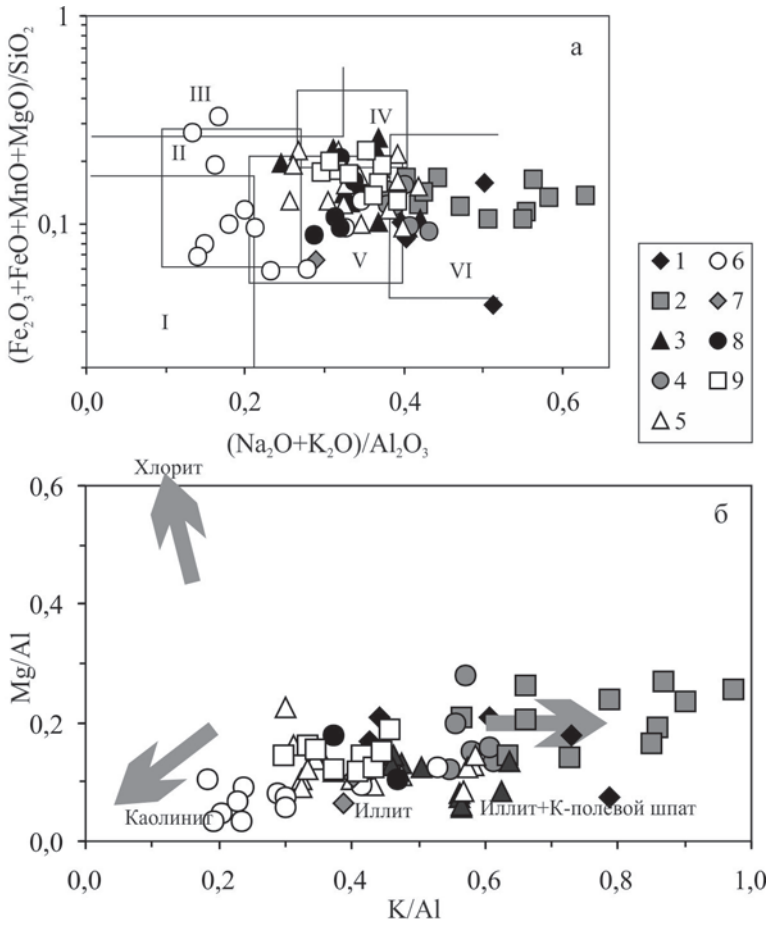


Рис. 1. Положение точек состава глинистых пород рифея УМР на диаграммах НКМ–ФМ (а) и K/Al–Mg/Al (б).
Свиты: 1 – трехгорная (tg); 2 – димская (dm); 3 – талынская (tl); 4 – светлинская (sv); 5 – тоттинская (tt); 6 – неруенская (nr); 7 – игниканская (ig); 8 – кандыкская (kn); 9 – усть-кирбинская (uk).
Поля составов глин: I – каолинитовых; II – преимущественно монтмориллонитовых с подчиненным количеством каолинита и гидрослюды; III – хлоритовых с примесью Fe-гидрослюды; IV – преимущественно хлорит-гидрослюдистых; V – хлорит-монтмориллонит-гидрослюдистых; VI – гидрослюдистых с примесью тонкодисперсного полевого шпата

Минимальное среднее значение CIA (63±3) характерно для глинистых пород димской свиты нижнего рифея, а максимальная средняя величина данного параметра (79±6) свойственна глинистым сланцам неруенской свиты. Характер кривой CIA для глинистых пород рифея УМР в заметной степени отличается от «мировой» кривой CIA (рис. 2, а, б). Особенно хорошо это видно при сравнении их среднерифейских отрезков – на «мировой» кривой в интервале 1400–1380–1030–1000 млн лет наблюдается несколько весьма интенсивных экскурсов как в сторону относительно небольших величин CIA, так и весьма существенных их значений. На кривой CIA для глинистых пород рифея УМР таких интенсивных изменений нет. Напротив, практически на всем протяжении раннего и среднего рифея можно видеть рост $CIA_{среднее}$ от ~65 до 80. По всей видимости, такое поведение $CIA_{среднее}$ можно рассматривать как отражение постепенного нарастания интенсивности преобразования пород в источниках сноса за счет продолжительного и постепенно усиливающегося химического выветривания. В начале позднего рифея эта тенденция была прервана интенсификацией тектонических подвижек (рифтогенез уйского времени). Если обратиться к анализу тренда CIA в глинистых породах рифея УМР, фиксируемому по частным пробам (см. рис. 2, в), то можно видеть примерно ту же картину, что вырисовывается и по средним для свит значениям индекса химического изменения.

Таким образом, очевидно, что кривая изменения значений CIA как в частных пробах глинистых сланцев рифея УМР, так и в среднем на уровне свит, в существенной мере отличается от «мировой» кривой CIA. Для тонкозернистых терригенных пород верхнего докембрия Башкирского мегантиклинория ситуация несколько иная – определенная корреляция ряда экскурсов на мировой кривой и кривой изменения $CIA_{ср}$ в разрезе Южного Урала присутствует (Маслов и др., 2014, в печати). Это указывает, что создание «мировой» кривой CIA, по всей видимости, невозможно в принципе, так как на вариации названного параметра влияет много разнонаправленных факторов, полный учет которых не представляется возможным.

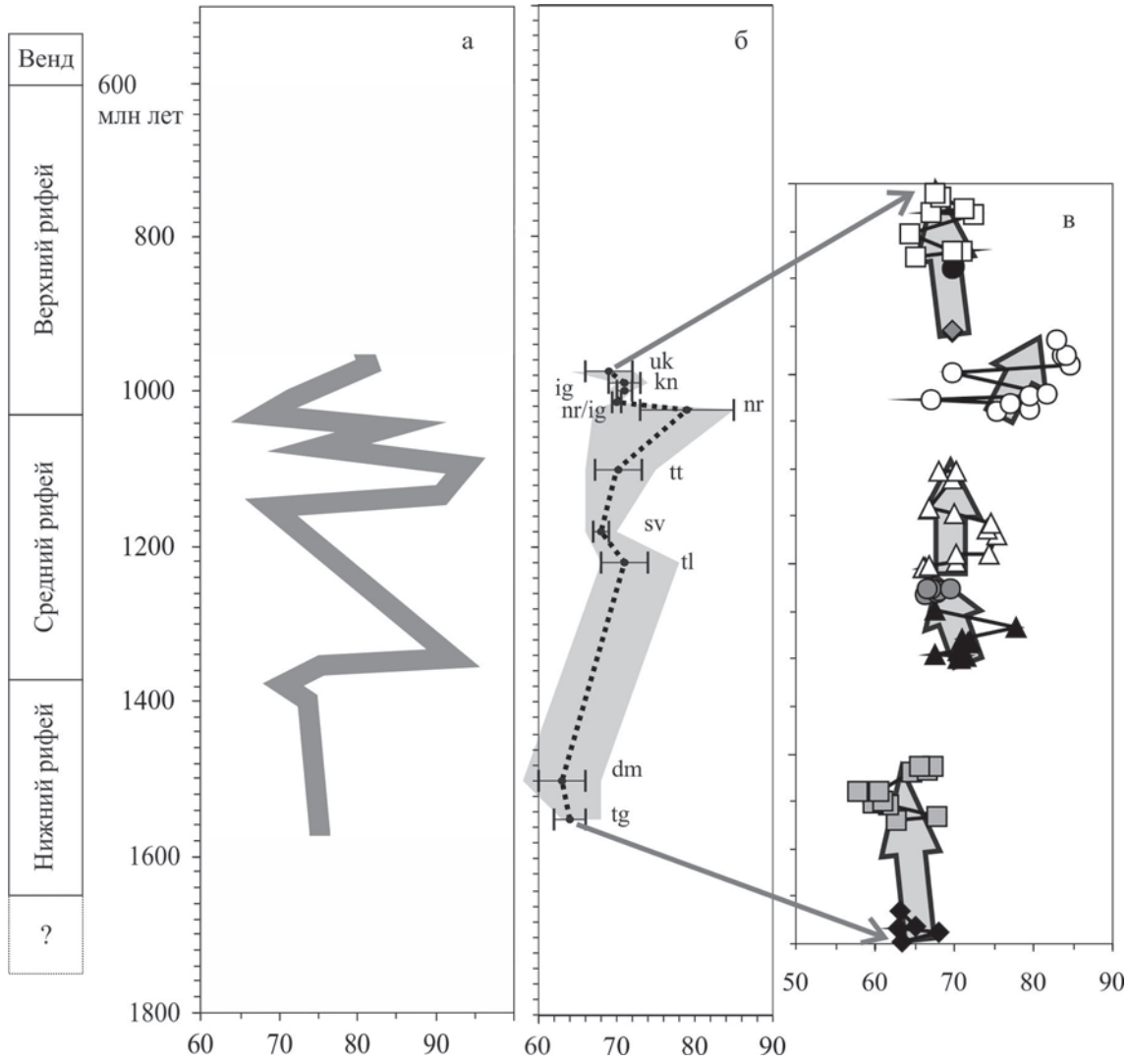


Рис. 2. Вариации значений CIA: а – «мировая» кривая, б – усредненные данные для глинистых пород рифея УМР, в – данные по частным пробам глинистых пород рифея этого же региона.
Условные обозначения: см. рис. 1

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта УрО РАН 12-П-5-1004 и проекта РФФИ 14-05-00415.

Литература

1. *Gonzalez-Alvarez I., Kerrich R.* Weathering intensity in the Mesoproterozoic and modern large-river systems: A comparative study in the Belt-Purcell Supergroup, Canada and USA // Prec. Res. 2012. V. 208–211. P. 174–196.

2. *Подковыров В. Н.* Осадочные последовательности рифея и венда стратотипических регионов Сибири и Урала (литохимия, хемостратиграфия, геодинамические обстановки формирования). Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. СПб.: ИГГД РАН, 2001. 37 с.

3. *Подковыров В. Н., Котова Л. Н., Ковач В. П., Загорная Н. Ю.* Модельные Sm-Nd возраста источников терригенных осадков и геодинамика бассейнов сибирского гипостратотипа рифея (Учуро-Майский регион) // Изотопная геохронология в решении задач геодинамики и рудогенеза. Материалы совещ. СПб.: ИГГД РАН, 2003. С. 362–365.

4. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Основы литохимии. С-Пб.: Наука, 2000. 479 с.

5. *Khudoley A. K., Rainbird R. H., Stern R. A.,* et al. Sedimentary Evolution of the Riphean – Vendian Basin of Southeastern Siberia. Precambrian Research. 2001. V. 111. P. 129–163.

6. *Turgeon S., Brumsack H. J.* Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy // Chemical Geology. 2006.V. 234. P. 321–339.

7. *Маслов А. В, Подковыров В. Н., Гареев Э. З., Ронкин Ю. Л.* К вопросу о вкладе гренвильских событий в формирование наиболее полных осадочных последовательностей рифея Северной Евразии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014. Т. 22. № 2. (в печати).

Особенности формирования кор выветривания на железистых кварцитах КМА на примере Большетроицкого месторождения (Белгородская область)

А. Д. Савко[1], И. И. Никулин[2], М. Ю. Меркушова[1]

[1] Воронежский госуниверситет, Воронеж

[2] ООО «Белгородская горная добывающая компания»

asavko@geol.vsu.ru, iinikulin@gmail.com

Железорудный бассейн Курской магнитной аномалии (КМА), сложенный нижнепротерозойскими железистыми кварцитами и развитыми на них корами выветривания, представляющими богатые железные руды, является крупнейшим в мире и включает более 100 месторождений [1]. К настоящему времени разведанные запасы железа составляют около 70 % российских и шестую часть мировых. Кровля руд, перекрытая палеозойскими отложениями, залегает на глубинах от 60 до 450–500 м. Неглубокозалегающие богатые руды добываются открытым способом, а на значительной глубине (300–400 м) – шахтным.

В настоящее время разрабатываются карьерами Лебединское, Стойленское и Михайловское месторождения, шахтным с добычей железистых кварцитов – Коробковское, богатых железных руд – Яковлевское. Все богатые железные руды можно рассматривать как комплексные, поскольку в них имеются залежи бокситов и алюминиево-железных руд. Бокситы образуются за счет выветривания межрудных сланцев. В зависимости от мощности последних и частоты переслаивания джеспилитов со сланцами могут формироваться как бокситы, так и комплексные алюминиево-железные руды, из которых возможно получение раздельной железной и алюминиевой продукции. Наиболее богатые железные руды большой мощности, а также бокситы находятся в Белгородском районе КМА, где залегают на больших глубинах.

В последнее время для рыхлых полезных ископаемых всё больше применяется метод скважинной гидродобычи (СГД). Он использован при экспериментальных эксплуатационных работах на Большетроицком железорудном месторождении, расположенным в 20 км юго-восточнее Белгорода, и позволяет извлекать слабо сцементированные богатые руды под мощным (примерно 500 м) осадочном чехлом. Изучение вновь полученного каменного материала с помощью различных, в том числе прецизионных, методов позволило получить новые данные по составу и генезису богатых железных руд. Важно также было получить для СГД технологические, в первую очередь плотностные, параметры, определяемые вещественным составом руд, что необходимо для прогноза участков добычи железных руд с благоприятными условиями их разрыхления и транспортировки на дневную поверхность.

Исследование керна железных руд велось на растровом электронном микроскопе, определение состава минералов в шлифах – при помощи энергодисперсионного анализатора Inka-250, дифрактометрия – на приборах Simens D-500, локальный рентгено-спектральный анализ элементного состава (микрозонд) с помощью системы OKSFORD INS. Такие исследования богатых железных руд проведены впервые.

Богатые железные руды представлены элювиальными и в значительно меньшей степени осадочными разностями. Первые в виде плащеобразных залежей мощностью от первых до 200 м, а по зонам трещиноватости (линейные зоны) до 700 м, развиты по железистым кварцитам и состоят из дисперсно-гематит-мартитовых, мартитовых, железнослюдково-мартитовых, гидрогематит-мартитовых, хлорит- и сидерит-мартитовых образований. Содержание железа колеблется от 35 % в существенно карбонатных разностях до 69 % в мартитовых рудах. Осадочные руды в виде цепочки линзовидных тел мощностью до 30 м на склонах рудных гряд занимают резко подчиненное положение и формируются за счет размыва элювиальных разностей.

Кора выветривания на железистых кварцитах имеет сложное зональное строение. Она обусловлена наличием в разрезе различных типов руд и зависит от следующих факторов: 1 – минерального состава исходных материнских пород; 2 – процессов латеритного выветривания, приведших к полному выщелачиванию кварца из железистых кварцитов, окислению и гидратации магнетита с образованием рыхлых железных руд; 3 – эпигенетических цементации и минеральных новообразований

Субстрат гипергенных руд представлен неокисленными железистыми кварцитами. Они мелкозернистые серые, зеленовато-серые, полосчатые, в большинстве неясно-полосчатые, иногда массивные. В зависимости от исходного минерального состава материнских магнетитовых, железнослюдко-

во-магнетитовых, силикатно-магнетитовых железистых кварцитов образуются мартитовые, гидрогематито-мартитовые, гидрогётито-гидрогематитовые руды с зональностью двух типов.

Первая, унаследованная от переслаивания первичных литологических разновидностей железисто-кремнистой толщи, отчетливо прослеживается по наличию выветрелых сланцев, устойчивого к гипергенезу гематита, наличию гётита и др. Снизу вверх выделяются три зоны: неизмененных кварцитов, окисленных мартитизированных кварцитов, выщелоченных или богатых руд. Верхняя зона подразделяется на две подзоны: нижнюю, где кварц частично и верхнюю, где он полностью выщелочен.

Зональность второго типа связана с гипергенными, чаще с инфильтрационными, процессами, приведшими к цементации богатых железных руд и ухудшившими их физико-механические свойства для проведения работ по их СГД. Карбонаты и в первую очередь сидерит связали зерна мартита, железной слюдки, остаточного хлорита и гидроокислов железа. Вместе с тем цементом железных руд могли послужить минералы глинозёма – гиббсит и бёмит при корообразовании, а также бертьерин в озерно-болотных условиях, перед перекрытием кор выветривания визейскими осадками трансгрессировшего морского бассейна.

По минеральному составу выделяют следующие типы гипергенных руд с традиционными горняцкими названиями: 1 – существенно мартитовые («синьки»), наиболее распространенный, 2 – существено лимонитовые и лимонитсодержащие («охры»); 3 – гидрогематитовые и гидрогематитсодержащие («краски»). «Охры» нами выделены из состава «красок», к которым принято относить все разновидности гидроокисных руд.

«Синьки», в основном, состоят из мелкозернистого (мельче 0.1 мм) мартита и мартитизированного магнетита; отмечается трудно диагностируемая, еще более тонкозернистая (мельче 0.01 мм) железная слюдка. Здесь же часто встречаются гётит-гидрогётит и гидрогематит, но в небольшом количестве. Вторые по распространению – «охры» – в большинстве случаев включают значительное количество мартита (обычно более 50 %), от 10–15 % до 50–60 % гётита-гидрогётита, иногда единичные зерна гидрогематита и др. «Краски» распространены еще меньше. Они тоже содержат мартит и мартитизированный магнетит (от 20 до 85 %), гидрогематита от 10 до 80 %, малую примесь гётита-гидрогётита и др. Перечисленные типы выделяются достаточно условно, т. к. в реальности широко распространены разновидности руд переходного, смешанного состава, например, «охро-синьки» или «краско-охро-синьки». Намечается некоторое преобладание «синек» на верхних горизонтах и в зоне выклинивания залежи, а «охр» и «красок», соответственно, – на среднем и нижнем уровнях, а также вблизи рудоконтролирующих зон повышенной трещиноватости. В основном породы слабо сцементированы и чаще всего представлены существенно мартитовым рудным песком.

Большое значение для гидроскважинной добычи железных руд имеет их прочность, определяющая степень размыва исходного продукта. По этому признаку среди них устанавливаются: 1 – очень прочные железные руды. Условно можно разделить эти породы на разности с межзерновым карбонатным цементом и жильным карбонатом; 2 – железные руды средней прочности; 3 – слабопрочные и рыхлые руды. По составу цемента выделяют следующие разновидности: I – шамозитовые[1]; II – карбонат-шамозитовые; III – гиббсит-каолинитовые; IV – каолинитовые; V – бёмитовые; VI – шамозит-бёмитовые; VII – бёмит-шамозит-каолинитовые.

Гематит – один из самых распространенных минералов коры выветривания железистых кварцитов. Он является как остаточным, так и новообразованным. Выделяется две его генерации. Первая представлена удлиненными, неправильной пластинчатой формы выделениями размером от 0.03 до 0.1–0.2 мм в железнослюдковых и железнослюдковых-мартитовых, реже в мартитовых и гематит-гётитовых рудах. Такая форма гематита обусловлена влиянием пластических деформаций, которые выразились в смятии зерен. Он наряду с мартитом, слагает мелкие прослои, обусловленные реликтовой слоистостью. В основном гематит устойчив в коре выветривания, хотя процессы гидратации могут приводить к частичному замещению периферических частей пластинок гидроокислами железа – гидрогематитом и гётитом. Изредка пластинчатый гематит содержит мелкие идиоморфные включения магнетита. Ко второй генерации относится крупночешуйчатый гематит, который наблюдается в гематит-карбонатных, мартит-гематит-шамозитовых брекчированных породах, а также в кварц-карбонатных жилах, секущих выветрелые железистые кварциты. Размеры зерен гематита достигают 2–3, реже 5 мм, при средних значениях 0.6–0.8 мм.

Мартит является одним из главнейших минералов, слагающих рудную толщу. Развиваясь по магнетиту, часто сохраняет его форму. Размеры зерен от 0.01 до 0.1–0.3 мм, иногда достигают 1.0–1.5 мм. Содержание его в породе может достигать 80–95 %. Он серый или серо-синий, представляет собой псевдоморфозы гематита по магнетиту в ромбододекаэдрических или октаэдрических кристаллах. Слагает мартитовые руды от поверхности неизмененных пород до окисленных железистых кварцитов. В ниж-

[1] Очевидно, что это устаревшее название; вместо «шамозит» следует читать «бертьерин» (прим. редактора)

них частях коры выветривания количество мартита в руде постепенно уменьшается, он представлен тонкими оторочками вокруг зерен магнетита, образующими своеобразные структуры замещения – краевые каемки, решетки, петельки. В существенно мартитовых рудах выделения этого минерала разориентированы с образованием брекчированных текстур. Для железнослюдковых и железнослюдково-мартитовых руд характерна полосчастость, вызванная чередованием тонких прослоев мартита и пластинчатого гематита. При интенсивном проявлении процессов гидратации зерна мартита корродируются с последующим их замещением гидроксидами железа. При этом получают широкое распространение различные виды структур – гнездовые, петельчатые, линейно-решетчатые, нередко и их комбинации. Включения в мартите представлены мелкими единичными сильно корродированными реликтами зерен магнетита, прослеживаемыми по всему профилю коры выветривания, а также в переотложенных рудах.

Магнетит на Большетроицком месторождении в малых количествах встречен по всему профилю коры выветривания, за исключением её верхней части, где полностью замещен мартитом. Содержание магнетита увеличивается с глубиной и в окисленных железистых кварцитах достигает 20 и более процентов. Минерал представлен мелкими (0.001 до 0.005 мм) реликтовыми зернами, имеет формы, характерные для процессов коррозии, растворения, замещения. В окисленных железистых кварцитах вокруг выделений магнетита почти повсеместно мартит образует тонкие каймы. Иногда магнетит образует псевдоморфозы по гематиту (мушкетовит – эпигенетический магнетит). Он развивается по широким плоскостям пластинок и чешуек гематита, а также замещает зерна мартита.

Гидроксиды железа представлены гидрогематитом, гётитом, гидрогётитом, возникших в процессах гидратации и окисления железосодержащих алюмосиликатных минералов, карбонатов, сульфидов железа, и, в меньшей степени, гематита, мартита и магнетита. На Большетроицком месторождении гидроксиды железа являются второстепенными минералами, содержание их варьирует от 5–10 % в мартитовых рудах до первых процентов в железнослюдковых и железнослюдково-мартитовых рудах, но в «красковых» рудах их количество возрастает. Гидрогематит от мартита и гематита отличается отсутствием видимых кристаллов и землистым строением, а от гётита – красным цветом. Гётит (гидрогётит) в чистом виде почти не встречается. Скопления его имеют темно-бурый цвет, поперечно-волокнистое сложение. Иногда переходит в плотную или зернистую массу, иногда образует концентрические формы.

Второстепенные минералы. К ним относятся остаточный кварц, новообразованные элювиальные каолинит, минералы глинозема гиббсит и бёмит, эпигенетические карбонаты сидерит и кальцит, хлориты шамозит и бертьерин, пирит. Их характеристика приведена в работах [2–5].

Выводы

Линейно-площадная кора выветривания на джеспилитах Большетроицкого месторождения богатых железных руд сложена их четырьмя основными типами с разными прочностными свойствами: 1 – преимущественно гётит-гематитовыми, 2 –алюмосиликатно-железными, 3 – железисто-алюмосиликатными, 4 – карбонатсодержащими. Типы руд определены составом исходных пород, степенью их выветрелости (зона коры выветривания), размывом и переотложением элювия, эпигенетическими процессами, среди которых ведущими являются карбонатизация и бертьеринизация. Наложенные процессы, особенно карбонатизация, ухудшают качество руд для СГД.

Богатые железные руды сложены комплексом различных по генезису и возрасту минералов, среди которых преобладают новообразованные оксиды железа. Анализ состава и взаимоотношений минералов позволяет устанавливать этапность их формирования, а также прогнозировать качество и технологические свойства руд.

Литература

1. *Голивкин Н. И., Кононов Н. Д., Орлов В. П., Романов И. И., Соколов Н. А., Шевырев И. А.* Железные руды КМА. М.: Геоинформмарк, 2001. 616 с.

2. *Никулин И. И.* Характеристика минерального состава богатых железных руд Большетроицкого месторождения КМА // Вестник Воронежского гос. ун-та. Серия: Геология. 2012. № 1. С. 144–154.

3. *Никулин И. И.* Бертьерин – главный силикат месторождений богатых железных руд КМА // Вестник Воронежского гос. ун-та. Серия: Геология. 2013. № 1. С. 89–97.

4. *Савко А. Д., Хожаинов Н. П.* Этапы формирования кор выветривания в верхнем протерозое и палеозое Воронежской антеклизы // Литогенез в докембрии и фанерозое Воронежской антеклизы. – Воронеж Воронеж. ун-т, 1975. 144 с.

5. *Сиротин В. И.* Закономерности визейского рудообразования на примере КМА и других провинций Русской платформы // Дисс. док. геол.-мин. наук. Т. 1. Л. 1988. 353 с.

Геохимическая активность атмосферы и аэрозольное загрязнение ландшафтов

М. П. Тентюков
Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
tentukov@yandex.ru

1. В настоящее время отмечается, что содержание аэрозольного вещества в атмосфере постоянно растет [2]. Это увеличение во многом обусловлено усилением загрязнения воздушной среды за счет эмиссии пылевых частиц с земной поверхности, объем которых за последние сто лет в тропосфере возрос почти в два раза [17], и ежегодная доля поступления земной пыли в газовую оболочку планеты составляет до 1.600 млрд т [6]. Как известно, отдельные элементы и соединения участвуют в круговороте веществ на Земле. Такой же обмен веществ постоянно происходит между различными сферами, включая, естественно, и атмосферу; ее состав рассматривается как результат взаимодействия различных сфер (атмосферы, гидросферы, литосферы, биосферы). Это же взаимодействие обеспечивает и относительную постоянность состава атмосферы – поступление вещества в атмосферу равно количеству, выпавшему из атмосферы. При этом поступление вещества в атмосферу и его выведение в составе аэрозольного стока могут происходить в различных агрегатных состояниях, что связано с геохимической активностью атмосферы. Можно выделить несколько ключевых процессов, определяющих геохимическую активность атмосферы: 1) физико-химические – при концентрировании высокодисперсных атмосферных компонентов в каплях облаков (взаимодействие молекул газов, молекул азотной и серной кислот, субмикроскопических кристаллов льда с растворимыми и нерастворимыми аэрозольными частицами природного и техногенного происхождения); 2) динамичный обмен между аэрозольной средой воздушной массы и облаками в атмосфере; 3) фазовые переходы воды и связанное с ними криогенное концентрирование растворимых атмосферных компонентов; 4) свободнорадикальный механизм окислительных процессов и образование кислых осадков. Предполагается, что гетерогенные химические реакции в атмосфере активно протекают на наноактивных участках поверхности минеральных частиц [13]. Эти участки могут содержать на своей поверхности наноструктуры (водяные нанопленки из конденсирующейся жидкости, метаструктурные молекулярные ансамбли, являющиеся предшественниками конденсированного вещества), влияющие на химическое преобразование пылевых частиц в тропосфере.

2. Принимается, что капли облаков по отношению к ядрам конденсации в виде труднорастворимого соединения являются насыщенными растворами. Это предположение позволяет привлечь теоретические данные по растворимости. Известно, что растворимость соединений определяет степень подвижности элементов; их способность к миграции, и вследствие этого химический состав капель облаков, находящихся в равновесии с минеральной фазой аэрозолей. Предполагается, что вне зависимости от природы труднорастворимых соединений металлов – карбонатов, сульфидов, силикатов, оксидов и др. – при взаимодействии этих соединений с жидкой фазой аэрозольной среды образуются гидратированные ионы металлов. Расчеты показали, что в интервале кислотности атмосферы большинство металлов-комплексообразователей мигрирует в катионной форме [11]. Это возможно, если принять, что свободные катионы входят в состав аквакомплексов, поскольку только такая форма может обеспечить им относительную устойчивость в условиях атмосферы. При сульфатном загрязнении[1] атмосферы доля аквакомплексов в результате свободнорадикальных реакций и лигандного обмена сильно уменьшается, и в атмосфере возникают многоводные сульфатные комплексы металлов, которые, обладая высокой реакционной способностью, увеличивают химическую активность атмосферы. Поэтому качественные изменения аэрозольной среды будут во многом обусловлены взаимодействием сульфат-ионов с гидратированными ионами металлов, которое осуществляется путем замещения OH^- по типу лигандного обмена. Процесс сопровождается уменьшением концентрации гидратированых ионов и смещением равновесия в системе «капля-частица» в сторону растворения (выщелачивания) металлов из минеральных частиц. Содержание металла в растворе увеличивается, появляются новые легкорастворимые соединения. В результате в приземной атмосфере множится доля растворимых соединений. Это повышает потенциал химической активности аэрозольного вещества, что находит свое отражение в преобладании растворимых соединений над нерастворимыми в стоке сухих выпадений.

3. В натурных условиях химические преобразования аэрозолей происходят в открытой гетерофазной системе на границе раздела фаз при осаж-

[1] Общий объем ежегодных выбросов диоксида серы – основного источника сульфат-ионов в атосфере, составляет более 100 млн т [3, 5].

дении их из пограничного слоя. Изучение механизма гетерофазных процессов в открытой системе само по себе трудновыполнимо, поскольку химические преобразования аэрозолей происходит непрерывно. Тем большее значение имеет формальный качественный анализ аэрозольных процессов, происходящих на границе перехода фаз. Задача такого анализа – установить соотношение металлов в растворимых и малорастворимых соединениях. На качественном уровне при отсутствии достаточной информации о продуктах окисления аэрозолей эта задача может быть сведена к определению соотношения тяжелых металлов в водо- и кислоторастворимой фракциях аэрозольного стока. Последнее предполагает отбор проб аэрозолей в деятельном слое воздуха. В настоящее время все больше стал проявляться интерес к методу пассивного пробоотбора аэрозолей основанного на молекулярной диффузии частиц на специально подготовленную подложку с селективным химическим реагентом [1, 12]. Однако применительно к экологическим исследованиям, как показала практика использования, требуется предварительная калибровка пассивного пробоотборника [15, 16], включая тестовые испытания в лаборатории и полевых условиях [14]. Существенно и то, что длительность их экспонирования ограничивается емкостью химического реагента, нанесенного на подложку. Все сказанное сдерживает применение пассивных пробоотборников для целей мониторинга окружающей среды. Между тем, технологичность и качество пассивного пробоотбора аэрозолей при аэрозольном мониторинге можно существенно улучшить, если применять в качестве сорбционной подложки (субстрата) химически инертные материалы, используя для их экспонирования специальные устройства – импульвераторы, обеспечивающие турбулентное осаждение аэрозолей в термоградиентном поле. Анализ литературы и патентный поиск показал, что такой способ пассивного пробоотбора аэрозолей является принципиально новым.

4. Предполагается, что связанные с тропосферными процессами химические изменения аэрозолей могут в равной мере протекать и приземном слое воздуха. Поэтому для изучения аэрозольных процессов в ландшафтах использованы сборы аэрозолей, полученные в деятельном слое воздуха с помощью пассивных пробоотборников (импульвераторов) с применением химически инертных сорбентов. Механизм процесса обусловлен тем, что из-за различий в теплоемкости материалов депонирующего субстрата и устройства при воздействии солнечной радиации во внутреннем объеме устройства возникает турбулентная конвекция, которая, в свою очередь, усиливает турбулентную теплопроводность. Для последней характерно то, что она связана с турбулентным перетоками воздуха от более нагретых участков к более холодным, т. е. по градиенту температур. Внутри импульвератора такая теплопередача активизирует броуновское движение и возбуждает турбулентную диффузию аэрозольных частиц, что ускоряет их осаждение на поверхность сорбционного субстрата из пограничного слоя. Сигнал геохимической аномалии, формирующейся при сухом осаждении аэрозолей в термоградиентном поле устойчиво проявляется как летом, так и зимой.

5. Применение импульвераторов при изучении динамики изменчивости концентраций тяжелых металлов и радионуклидов в приземном слое воздуха позволило установить [7, 9, 10], что потенциал химической активности аэрозольного вещества реализуется при взаимодействии аэрозольного стока с подстилающей поверхностью, в котором ведущая роль принадлежит капиллярным силам конденсирующейся жидкости. Действие последней инициирует химическую трансформацию аэрозолей, которая, в свою очередь, может усиливаться за счет фотостимулированных реакций свободнорадикального окисления, что определенным образом сказывается на соотношении водо- и кислоторастворимой фракции в стоке аэрозольного вещества при формировании элементного парагенезиса аэрогенной геохимической аномалии. Сезонными наблюдениями установлено, что вне зависимости агрегатного состояния аэрозольного вещества образование поверхностной геохимической аномалии при сухом осаждении аэрозолей происходит в результате адгезии, которой всегда предшествует адсорбция, а устойчивость сигнала геохимической аномалии определяется частотой проявления действия капиллярных сил конденсирующейся жидкости.

6. Атмосферный перенос твердого вещества так велик, а его химический состав настолько информативен, что данный аспект общего круговорота веществ в ландшафтах заслуживает особого внимания. И не только для геохимии ландшафтов. Так, при разработке классификации почв В. В. Докучаев на самом высоком таксономическом уровне выделял три группы почв, различающихся по отношению к осадочному процессу: нормальные, переходные и анормальные. Причем последние различались им по принципу привноса осадка, что подразумевает соотношение почвообразования *с седиментогенезом.* Химические преобразования аэрозолей, начатые в атмосфере, продолжаются и в ландшафтах. При этом взаимодействие аэрозольного стока с подстилающей поверхностью может сопровождаться триггерным эффектом (эффект спускового крючка), способствующего началу развития ландшафтно-геохимических процессов нетипичных (диссонансных) для конкретных природных условий. Принимается, что определенную роль в этом процессе играет осаждение растворимых аэрозолей, которые в ландшафтах могут выступать в качестве своеобразных геохимических интермедиатов, инициирующих раз-

витие ландшафтно-геохимических процессов, являющихся не типичными для конкретных природно-климатических условий. Данное предположение, развивая теоретическое положение геохимии ландшафтов об эпигенетическом минералого-геохимическом диссонансе [4], постулирует, что проявление в ландшафтах диссонансных геохимических процессов может быть связано с аэрозолями-интермедиатами. Обладая высоким потенциалом химической энергии, такие атмосферные частицы имеют очень короткий период жизни. Образуясь как промежуточное соединение, они сразу включаются в продолжение окислительных реакций в качестве дополнительного реагента, что значительно ускоряет образование конечных продуктов реакции. Поскольку промежуточные образования реагируют очень быстро, их концентрация в реакционной смеси крайне мала. Поэтому их существование в ландшафтах постулируют на основании косвенных данных. В связи с этим стоит задача выявить индикационные признаки проявления данного процесса в ландшафтах для целей мониторинга аэрозольного загрязнения поверхности в условиях роста запыленности приземного воздуха. Геохимические исследования равнин Ямала и Большеземельской тундры показали [8], что аэрозольное загрязнение ландшафтов сопровождается определенными геохимическими явлениями и эффектами, которые, возможно, инвариантны и для других природно-климатических зон.

Литература

1. *Вольберг Н. Ш.* Пассивный пробоотбор при определении загрязнения атмосферного воздуха // Экологическая химия, 1995. Т. 4. № 2. С. 129–140.

2. *Ивлев Л. С.* Аэрозольное воздействие на климатические процессы // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24. № 5. С. 392–410.

3. *Израэль Ю. А.* Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеоиздат, 1984. 560 с.

4. *Касимов Н. С.* Базовые концепции и принципы геохимии ландшафтов // Геохимия ландшафтов и география почв. Смоленск, 2002. С. 23–40.

5. Кислотные выпадения. Долговременные тенденции / Пер. с англ. под ред. Ф.Я. Ровинского и В. И. Егорова. Л.: Гидрометеоиздат, 1990. 439 с.

6. *Лисицын А. П.* Аридная седиментация в мировом океане. Рассеянное осадочное вещество атмосферы // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 10. С. 1398–1439.

7. *Тентюков М. П.* Изучение распределения радионуклидов в стоке сухих аэрозолей при их поступлении в лесные экосистемы // Метеорология и гидрология. 2012. № 3. С. 46–55.

8. *Тентюков М. П.* Геохимия ландшафтов равнинных тундр (на примере Ямала и Большеземельской тундры) // Сыктывкар, 2010, 260 с. (Институт биологии Коми НЦ УрО РАН).

9. *Тентюков М. П.* Поступление металлов в лесные экосистемы со стоком сухих аэрозолей: влияние погодообразующих процессов и метеорологических факторов // Метеорология и гидрология. 2009. № 5. С. 66–79.

10. *Тентюков М. П.* Способ сбора сухих аэрозолей для изучения аэротехногенного загрязнения лесных экосистем и устройство для его осуществления // Метеорология и гидрология. 2007. № 5. С. 99–106.

11. *Тентюков М. П.* Формирование аэрозольной среды Ямала в условиях загрязнения атмосферы // Метеорология и гидрология. 2006. № 3. С. 55–63.

12. *Юшкетова Н. А., Поддубный В. А.* Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Ч. 1. Теоретические основы (обзор) // Экологические системы и приборы. 2007. № 2. С. 3–10.

13. *Cort A., Scot T. M.* Atmospheric nanoparticles / / Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2001 V. 44. N. 1. P. 293–349, doi:10.2138/rmg.2001.44.08.

14. *Giese U., Hebisch R., Pannwitz K.-H., Tschickardt M.* Passive sampling // Analyses of Hazardous Substances in Air, 2002. V. 6. P. 3-25, doi: 10.1002/3527600418.amsamppassive0006.

15. *Hazratia S., Harrad S.* Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs): Factors influencing sampling rates // Chemosphere, 2007. V. 67. № 3. P. 448–445, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.091.

16. *Krupa S. V., Legge A. H.* Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective // Environmental Pollution, 2000. V. 107. N. 1. P. 31–45.

17. *Mahowald N. M., Kloster S., Engelstaedter S.,* et al. Observed 20th century desert dust variability: impact on climate and biogeochemistry // Atmos. Chem. Phys. 2010. N 10.P. 10875-10893, doi:10.5194/acp-10-10875-2010.

МОЛОДЫЕ ОСАДКИ. ВОПРОСЫ БИОГЕОХИМИИ

Микроэлементы в современных углеродистых осадках морей и океанов

Г. Н. Батурин
Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва
galibatur@list.ru

Исследование современных углеродистых осадков морей и океанов свидетельствует, что они в большинстве случаев обогащены относительно среднего состава осадочных пород рядом микроэлементов (ураном, молибденом, ванадием и другими), которые характерны для металлоносных черносланцевых отложений [1, 2]. Настоящее сообщение имеет целью обобщить данные, полученные при изучении коллекции углеродистых осадков, собранных в многочисленных экспедициях исследовательских судов Института океанологии в Черном и Балтийском морях и в зонах прибрежного апвеллинга в Атлантическом и Тихом океанах.

Выполнено детальное исследование элементного состава серии углеродистых отложений современных водоемов, включая следующие: а) известковые кокколитовые илы и б) сапропелевые осадки из центральной глубоководной части Черного моря; в) обогащенные углеродом глинистые осадки впадин Балтийского моря и, для сопоставления, г) бедные органическим веществом терригенные глинистые илы Финского залива Балтийского моря; д) диатомовые илы шельфа Намибии (юго-восточная окраина Атлантического океана); е) терригенно-диатомовые осадки шельфа Перу.

Согласно накопленной ранее обширной информации о составе **осадков Черного моря**, современные известковые илы, широко распространенные на дне глубоководной зоны этого бассейна, состоят преимущественно из микроскопических раковин кокколитофорид. Под ними залегают древнечерноморские сапропелевые илы, отлагавшиеся в течение предшествующей стадии эволюции бассейна, временно изолированного от Средиземного моря.

Осадки Балтийского моря и Финского залива представлены терригенными разностями и также неоднократно изучались, но многие микроэлементы, приведенные в таблице, ранее не определялись. **Диатомовые и терригенно-диатомовые илы, накапливающиеся на шельфах Намибии и Перу**, формируются в зонах крупнейших в Мировом океане прибрежных апвеллингов и максимальной биопродуктивности, что является причиной высокого содержания в них биогенного опала и органического вещества. Осадки этого типа образуют шлейфы, простирающиеся на сотни км вдоль берега на глубинах от нескольких десятков до 100–250 м, и также описаны во многих работах.

В пробах осадков определяли содержание SiO_2, P_2O_5, $C_{орг}$ и CO_2 химическим методом в ИОРАН, а прочих макроэлементов и всех микроэлементов – методом ИСП-МС в Сертификационных Испытательных Аналитических Центрах ИПТМ РАН и ВИМС под руководством В. К. Карандашева и С. В. Кордюкова. Осредненные данные о микроэлементном составе исследованных осадков приведены в таблице.

Преобладающим компонентом современных кокколитовых илов Черного моря является биогенный карбонат кальция, а диатомовых илов шельфов Намибии и Перу – биогенный опаловый кремнезем. Основными компонентами состава древнечерноморских отложений являются алюмосиликатный материал терригенного происхождения (30–35 %), карбонаты (до 10 %) и органическое вещество (до 10 % и более $C_{орг}$, что эквивалентно 20–30 % натурального органического вещества). В кокколитовых илах Черного моря содержание органического углерода составляет 4–5.5 % , в осадках шельфа Намибии и Перу 8–16 %.

Характерными чертами макроэлементного состава этого материала являются также пониженное (относительно осадочных пород в целом) содержание железа, марганца, кремнезема (исключая диа-

Микроэлементный состав осадков, г/т

Элемент	Черное море		Балтийское море		Шельфы океанов		Осадочные Породы	
			Впадины	Фин. залив	Намибия	Перу		
	Кокколитовый ил	Сапропел. ил	Глин. ил	Глин. ил	Диатом. ил	Диатом. ил	Глин. породы	Черные сланцы
Ag	0.23	0.3	0.26	0.39	0.62	0.44	0.07	1.8
As	13	20	23	49	20	20	13	27
Ba	450	600	528	1250	260	334	800	560
Be	0.5	1.5	2.7	2.1	0.75	1.5	3.0	2.4
Bi	0.09	0.30	0.56	0.44	0.11	0.20	0.02	1.1
Cd	0.64	1.55	1.8	2.4	36	32.1	0.3	5.3
Co	24	22	20	20	4.3	7.6	20	17
Cr	20	58	89	62	98	100	100	100
Cs	1.5	4	6.8	3.2	2.1	9	12	5.9
Cu	45	150	60	15	42	43.5	57	100
Ga	3	14	20	23	5.3	12.3	30	20
Hf	0.6	1.8	3.4	4.7	0.60	1.05	6.0	3.8
Hg	–	–	0.16	–	–	4.0	0.07	0.23
La	9.7	17	43	60	9	18	32	28
Li	17	43	51	26	15	34.3	60	44
Mo	38	130	32	24	70	37	2	18
Nb	3	5	12	12	4.5	6.8	20	12
Ni	55	130	57	34	77	57	95	67
Pb	7	18	63	25	5.5	18.5	20	26
Rb	15	60	138	127	29	73.4	200	93
Re	0.049	0.15	–	–	0.15	–	0.3	0.2
Sb	1.2	3.5	3.4	1.4	0.5	2.8	2.0	3.6
Sc	4.0	11	13.3	6.4	5.2	9.6	10	14
Se	<5	6.5	2.3	–	<4	8.6	0.6	6.6
Sn	0.57	1.22	4.8	2.7	1.2	1.6	10	6.6
Sr	1300	220	106	230	300	252	450	200
Ta	0.20	0.40	1	1.6	0.28	0.46	3.0	0.8
Te	<0.3	0.21	–	–	<0.3	–	1.0	1.7
Th	1.9	6.5	13.4	16	3.0	7.5	7.4	11
Tl	0.17	0.8	1.9	6.5	13	16	3.0	7.5
U	18	17	8.3	6.7	30	10.5	3.2	14
V	70	246	129	28	148	120	130	180
W	0.54	2.05	2.1	2.2	1.1	1.2	10	2.4
Y	10	16	28	29	10.5	16.5	26	29
Zn	35	120	252	90	78	98	80	140
Zr	25	60	112	153	32	47	200	150
$C_{орг}$%	5.5	13	4.5	1.5	4.4	4.15	(0.9)	(5–10)

томовые осадки), а также титана, магния и калия, но при этом заметно повышенное (исключая кокколитовые илы) содержание фосфора.

Обзор общего микроэлементного состава всех типов рассматриваемых углеродистых отложений свидетельствует, что по содержанию в них большей части редких рассеянных элементов они довольно близки, что относится к 22 из 36 элементов. При сопоставлении этих данных со средним микроэлементным составом глинистых пород мира выясняется, что рассматриваемые современные углеродистые осадки в той или иной мере обогащены восемью элементами – U, Mo, Ag, As, Bi, Cd, Hg и Se, но обеднены 28 другими микроэлементами, включая Ba, Be, Cs, Ga, Hf, Li, Nb, Rb, Re, Sn, Ta, Th, W, Zr и 14 редкоземельных элементов (представленных в табл. только лантаном и иттрием). В целом эта картина согласуется с данными о микроэлементном составе углеродистых сланцев мира – «литологическими кларками», объединяющими три литотипа сланцев (карбонатных, терригенных и кремнистых) всех возрастов, от архея до неогена. Таким образом, выявлен общий тренд однонаправленных колебаний содержания большинства разных по своим свойствам элементов (халькофильных, сидерофильных и литофильных) в трех типах углеродистых осадков из разных современных водоемов.

Данные о микроэлементном составе каждого литологического типа сланцев позволяют дополнить описанное выше сопоставление с современными осадками. В результате этого сопоставления установлено следующее.

Кокколитовые илы Черного моря обогащены по сравнению с кларками карбонатных углеродистых

пород ураном, молибденом, кобальтом и стронцием в 2–3 раза, несут сопоставимые содержания Cu, Ni, V, Ba, Li, Nb, Sc, Ta, Y и обеднены прочими 20 микроэлементами. **Сапропелевые илы Черного моря** обогащены относительно кларков терригенных углеродистых пород молибденом, медью, никелем и ванадием, несут сопоставимые содержания 18 элементов (As, Ba, Be, Co, Cs, Ga, Li, Pb, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sr, Th, U, W, Zn) и обеднены прочими 13 микроэлементами. **Диатомовые илы шельфов Намибии и Перу** обогащены относительно кларков для кремнистых углеродистых пород ураном, молибденом, кадмием, ртутью, цезием и стронцием, несут сопоставимые содержания 12 микроэлементов (Ni, Pb, As, Cr, Ga, Li, Rb, Sc, Ta, Th) и обеднены прочими 18 микроэлементами. Таким образом, в современных углеродистых кокколитовых илах Черного моря содержание 13 рассмотренных элементов соответствует кларковому уровню (для карбонатных сланцев), а содержание 21 элемента оказывается ниже; в сапропелевых илах Черного моря соответствующее сравнение с терригенными углеродистыми сланцами составляет 22 к 13, а в диатомовых илах океанских шельфов, сравниваемых с кремнистыми сланцами – 18 к 18.

При рассмотрении всей совокупности полученных новых данных по содержанию микроэлементов в шести типах осадков морей и океанов и сопоставлении этих данных со средними содержаниями в глинистых породах и углеродистых сланцах мира в целом выявляется следующее.

Максимальное содержание серебра характерно для углеродистых сланцев (1.8 г/т), за которыми следуют диатомовые илы шельфов (0.44–0.63 г/т) и глинистые илы Финского залива (0.39 г/т). Последние более прочих осадков обогащены также мышьяком (49 г/т), барием (1250 г/т), гафнием (4.7 г/т), лантаном (60 г/т), танталом (1.6 г/т), торием (16 г/т) и цирконием (153 г/т).

Во всех глинистых осадках Балтийского моря (особенно Финского залива) наблюдается также относительно повышенное содержание бериллия (2.1–2.7 г/т), висмута (0.44–0.56 г/т), галлия (20–23 г/т), гафния (3.4–4.7 г/т), лантана (43–60 г/т), ниобия (12 г/т), свинца (25 г/т в Финском заливе и 63 г/т во впадинах моря), рубидия (127–138 г/т), олова (2.7–4.8 г/т), тантала (1–1.6 г/т), тория (13–16 г/т), иттрия (28 и 29 г/т) и циркония (90 и 252 г/т). В данном случае осадки Балтийского моря отражают терригенный тип осадконакопления, при котором в микроэлементном составе донных отложений доминирует терригенный комплекс.

Существенно иной микроэлементный состав характерен для биогенного углеродистого осадконакопления, при котором накапливаются, наряду с упомянутым выше серебром, следующие микроэлементы.

Кадмий в диатомовых илах зон апвеллинга (32–36 г/т и 5.3 г/т в черных сланцах).

Медь: 150 г/т в сапропелевых илах Черного моря и 100 г/т в черных сланцах.

Молибден: 130 г/т в черноморских сапропелях, 37–70 г/т в диатомовых илах шельфов и 18 – в черных сланцах. Но при этом высокое содержание молибдена (24–38 г/т) установлено также как в кокколитовых илах Черного моря, так и в глинистых осадках всего Балтийского моря (24–32 г/т).

Сурьма: ее повышенное содержание (3.4–3.6 г/т) отмечено в сапропелях Черного моря, в глубоководных илах Балтики и в черных сланцах.

Уран: максимальное содержание определено в диатомовых илах шельфа Намибии (30 г/т), повышенное (14–18 г/т) – во всех углеродистых осадках Черного моря и в черных сланцах, умеренно повышенное (8.3–10.5 г/т) - в глубоководных илах Балтики и в диатомовых осадках Перуанского апвеллинга.

Ванадий: незначительное обогащение ванадием по сравнению со средним содержанием в глинах (130 г/т) установлено только в сапропелях Черного моря (246 г/т) и в черных сланцах (180 г/т).

В современных углеродистых осадках терригенного, карбонатного и кремнистого (опалового) типа установлены сходные с черными сланцами тренды отклонения содержаний микроэлементов от среднего уровня в осадочных породах.

При сопоставлении совокупности полученных данных со средним составом углеродистых сланцев и осадочных пород в целом установлены три группы элементов, концентрирующихся в углеродистых осадках современных бассейнов: а) активно (Ag, Bi, Cd, Mo, U), умеренно (As, Se) и спорадически (Cu, Ni, V, Zn). Приведенные данные демонстрируют начальную седиментационную стадию концентрации микроэлементов в углеродистых осадках. Более высокая концентрация, вплоть до рудных кондиций, сопряжена видимо с дальнейшими диагенетическими и эпигенетическими процессами.

Литература

1. *Батурин Г. Н.* О сопоставимости элементного состава современных и древних углеродистых осадков // ДАН. 2012. Т. 444 № 5. С. 529–533.

2. *Батурин Г. Н., Емельянов Е. М.* Микроэлементы в углеродистых осадках Балтийского моря // Океанология. 2012. Т. 52. № 4. С. 539–546.

3. *Батурин Г. Н.* Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.

4. *Ketris M. P., Yudovich Y. E.* Estimation of Clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace elements in black shales and coals // Intern. Journal of Coal Geology. 2009. V. 78. P. 135–148.

Особенности микроэлементного состава наилка как переходной формы вещества между придонной взвесью и донными осадками на Енисейском профиле в Карском море

В. В. Гордеев, А. Ю. Леин
Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва
gordeev@ocean.ru, lein@ocean.ru

Донные осадки морей и океанов формируются главным образом за счет осаждения взвешенного вещества из водной толщи на дно. Однако работ, в которых рассматриваются процессы преобразования взвешенного материала в донный осадок непосредственно на границе вода-дно пока еще мало и многие особенности этого процесса остаются не изученными. Особый интерес представляет собой так называемый наилок (fluffy layer) – тонкий легко взмучиваемый очень влажный (влажность >90%) слой осадка на поверхности менее влажных уплотненных донных отложений, представляющий, на наш взгляд, переходную форму материала между придонной взвесью и донным осадком. Нам не известны работы, которые были бы специально посвящены рассмотрению особенностей химического состава наилка в морской среде. Можно упомянуть только ряд близких к данной тематике работ, в которых рассматриваются либо пресноводные экосистемы [4], либо эстуарные [5]. Взвешенный материал у самого дна находится в более динамической среде, чем донные осадки. Его химический состав чаще подвержен изменениям физико-химических параметров среды, таких как pH, содержание O_2 и др., а наиболее лабильная составляющая, такая как аморфные железоорганические флоккулы, контролируется колонизирующими их микроорганизмами [4]. В работе [5], посвященной сравнительному анализу геохимии взвеси и донных осадков эстуария р. Фразер (Канада), убедительно показано, что они геохимически отличны друг от друга (на примере концентраций окислов Fe и Mn и $C_{орг}$, Cu, Zn и Pb). Химический состав взвеси гораздо более подвержен сезонным изменениям, чем донные отложения. Интересные результаты получены исследователями [4] при химическом и микробиологическом изучении придонной взвеси шести водных экосистем провинции Онтарио (Канада), расположенных в различных физико-химических обстановках и сильно различающихся уровнем антропогенных загрязнений. Анализ придонной взвеси и поверхностного слоя донных осадков показал, что содержания Ag, As, Cu, Ni и Co во взвеси оказались в несколько раз более высокими по сравнению с донными осадками практически во всех шести водных экосистемах. Анализ форм нахождения металлов во взвеси выявил решающую роль аморфных гидроксидов железа.

В экспедициях ИО РАН в Карское море (2001, 2007, 2011) геохимическим и биогеохимическим исследованиям уделялось большое внимание [1, 2]. В рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» в сентябре 2011 г., когда в арсенале экспедиционного оборудования появились пробоотборники типа трубки Неймисте и мультикорер, удалось отобрать образцы придонной взвеси, наилка и верхнего ненарушенного слоя донных осадков. Детальное описание гидрохимической структуры вод на профиле р. Енисей – шельф Карского моря, включая C, T °C, pH, O_2, результаты определения биогенных элементов, растворенного $C_{орг}$, количества взвеси, изотопного состава взвешенного $C_{орг}$, метана, общей численности микроорганизмов в водной толще и наилке, а также химического состава наилка и донных осадков, глинистых минералов и ряда других показателей представлено в работе [3].

Цель данной работы – определение химического состава и концентрации металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr) в придонной взвеси, наилке и поверхностном слое осадков на Енисейском меридиональном профиле в Карском море.

Водная взвесь отбиралась батометрами Нискина в системе Розетт. Взвесь выделялась фильтрацией воды через ядерные фильтры Дубна с размером пор 0.4 мкм под вакуумом. Донные осадки выталкивали пластиковым поршнем из вертикально стоящей трубки мультикорера и отбирали пробы наилка из верхнего слоя осадков (0–2 см). Определение химических элементов в пробах взвеси из водной толщи и наддонной воды выполнялись методом атомной абсорбции на спектрофотометре «Квант-2А» в пламени ацетилен-воздух. Химический состав проб наилка и поверхностных донных осадков определяли также методом рентгено-флуоресцентного анализа.

Комплекс исследований, проведенный в зоне контакта вода–дно [3] позволил сделать ряд важных выводов о роли микроорганизмов и биогеохимических процессов на этом барьере. Было показано, что в зону контакта сверху из водной толщи поступает

взвешенное органическое вещество: аллохтонное – в виде остатков высших растений, продуктов абразии и др., и автохтонное – фитопланктоногенное. Органическое вещество взвеси обеспечивает жизнь гетеротрофных микроорганизмов в наддонной воде, наилке и в осадках, а из осадков в наддонную воду поступают восстановленные соединения, являющиеся энергетическим субстратом для автотрофных микроорганизмов. В изученных пробах наилка наблюдалась максимальная величина общей численности микроорганизмов (ОЧМ до 17.5 млн кл. $мл^{-1}$) и рост интегральной активности микроорганизмов (ТАУ) по сравнению с наддонной водой и поверхностным осадком. В наилке ОЧМ увеличивалась в 17–32 раза по сравнению с водной толщей [3]. Углерод биомассы микроорганизмов обогащен тяжелым изотопом ^{13}C ($\delta^{13}C$= –18...–20 ‰) по сравнению с изотопным составом $C_{орг}$ водной взвеси ($\delta^{13}C$= –25...–26 ‰) [2]. Подтверждением присутствия в наилке и поверхностном слое осадков значительной по объему биомассы микроорганизмов служит обогащение изотопного состава $C_{орг}$ наилка тяжелым изотопом на 2–4 ‰ и более относительно значений $\delta^{13}C$-$C_{орг}$ [2]. В наилке содержание $C_{орг}$ изменяется от 1.0 % на внутреннем шельфе до 2.42 % в эстуарии. Близкие значения $C_{орг}$ (0.93–2.40 %) характерны для поверхностного слоя осадка. Общая численность микроорганизмов на глубинах менее 100 м растет в наддонном слое по сравнению с поверхностным. На внешнем шельфе такой рост не наблюдается. Отмеченные особенности водной толщи заставили нас рассматривать распределение металлов во взвеси (во всей толще и придонной), наилке и поверхностном слое осадков раздельно для 4-х районов (9 станций), через которые проложен меридиональный профиль. Если принять содержание металлов в наилке за единицу, то можно видеть насколько беднее или богаче металлами взвесь и донные осадки по сравнению с наилком (см. таблицу).

Оказалось, что только по содержанию Cu и Zn водная взвесь эстуария и шельфа богаче наилка в 1.15–6.3 раз. Содержание других металлов (Fe, Mn, Cr) в наилке равно или выше по сравнению со взвесью и донными осадками. Исключением является район русла р. Енисей, где содержание Zn в наддонной взвеси в 2.7 раза выше, чем в наилке, и в 1.4 раза выше в донных осадках по сравнению с наилком. Содержание Cr так же, как Zn, выше в донных осадках по сравнению с наилком. Fe и Mn в русловых станциях накапливаются в наддонной воде и в наилке. Методом рентгенфлуоресцентной спектроскопии были определены содержания макро- и микроэлементов в образцах наилка и донных осадков. Оказалось, что наилок и донные осадки близки по химическому составу макро- и микроэлементов. Вместе с тем, в русле р. Енисей содержание Fe и Mn в осадке намного меньше, чем в наилке и наддонной воде, Zn и Cr в 1.5 раза больше в осадке, а Cu больше в наилке. Концентрация Zn максимальна в наддонной взвеси. В эстуарии р. Енисей распределение металлов заметно отличается от того, что наблюдается в русле. Во всех случаях металлов несколько больше в наилке по сравнению с осадком. Во внутреннем шельфе концентрация Fe, Mn, Cu выше в наддонной взвеси и в осадках относительно наилка. Следует отметить, что наилок заметно обогащен Fe и Mn в русле р. Енисей. Распределение металлов происходит на фоне изменяющихся параметров водной толщи от реки к внешнему шельфу и от поверхностного слоя водной толщи к наддонному. Только по содержанию $C_{орг}$ наилок в среднем в 1.12 раз превосходит донные осадки. Связь микроэлементов с распределением $C_{орг}$ предстоит определить на более обширном материале.

Таким образом, тонкий наилок на поверхности донных осадков Карского моря в русле реки и эстуария Енисея обогащен Fe, Mn и Cu. Наилок на внутреннем шельфе обогащен Cr, а на внешнем Mn и Cr. Установленное превышение концентрации металлов в наилке скорее всего объясняется максимально высоким содержанием биомассы микроорганизмов. Это новообразованное органическое вещество связывается с металлами придонной взвеси, формируя металлоорганические соединения в виде хлопьев, флоккул и других агрегированных частиц, входящих в состав наилка. Степень обогащения кар-

Соотношение металлов во взвеси, наилке* и донных осадках

Район/тип пробы	Русло р. Енисей					Эстуарий				
	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr
Водная взвесь	0.88	1.33	0.64	1.0	0.35	0.67	0.45	1.15	1.27	0.51
Наддонная вода	1.01	1.20	0.46	2.72	0.49	0.70	0.62	1.02	1.13	0.66
Наилок	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Донный осадок	0.07	0.05	0.49	1.44	1.68	0.95	0.96	0.95	0.96	0.98

Район/тип пробы	Внутренний шельф					Внешний шельф				
	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr
Водная взвесь	0.63	0.94	0.98	6.29	0.44	0.67	0.09	2.51	3.7	0.17
Наддонная вода	1.18	0.63	5.90	4.32	0.63	2.07	0.36	0.41	2.96	0.42
Наилок	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Донный осадок	0.64	0.50	0.63	1.02	0.98	0.95	0.91	1	1	0.81

Примечание. Содержание металлов в наилке принято за единицу.

скоморского наилка значительно меньше по сравнению со степенью обогащения наилка пресноводных экосистем Канады [4]. Следует подчеркнуть, что наилок в пресноводных экосистемах Канады отбирали в затишных местах, т.е. почти в стоячей воде. Одной из причин небольшого обогащения наилка на карскоморском меридиональном профиле, вероятно, является более высокая динамика морских вод у дна по сравнению с мало подвижными придонными водами пресных водоемов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-05-00210а, гранта НШ-2493.2014.5 и проекта «Микро- и наночастицы» Отделения наук о Земле РАН.

Литература

1. *Леин А. Ю., Беляев Н. А., Кравчишина М. Д.* и др. Изотопные маркеры трансформации органического вещества на геохимическом барьере вода – осадок // ДАН. 2011. Т. 496. № 2. С. 228–232.

2. *Леин А. Ю., Кравчишина М. Д., Политова Н. В.* и др. Трансформация взвешенного органического вещества на границе вода-дно в морях Российской Арктики (по изотопным и радиоизотопным данным) // Литология и полезные ископаемые. 2012. № 2. С. 115–145.

3. *Леин А. Ю., Маккавеев П. Н., Саввичев А. С.* и др. Процессы трансформации взвеси в осадок в Карском море в сентябре 2011 г. // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 643–679.

4. *Elliott A. V. C., Plach J. M., Droppo I. G., Warren L. A.* Comparative floc-bed sediment trace element partitioning across variably contaminated aquatic ecosystems // Environmental Science and Technology. 2012. V. 46. P. 209–216.

5. *Stecko J. R. P., Bendell-Young L. I.* Contrasting the geochemistry of suspended particulate matter and deposited sediments within an estuary // Applied Geochemistry. 2000. V. 15. P. 753–775.

Элементный состав разнофациальных осадков из малых озёрных котловин побережья Белого моря (Северная Карелия, район Чупа)

О. П. Корсакова[1], В. В. Колька[1], А. Н. Алексеева[1], Д. С. Толстобров[1], Н. Б. Лаврова[2], Т.С. Шелехова[2]

[1] Геологический институт Кольского научного центра РАН, Апатиты
[2] Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск
korsak@geoksc.apatity.ru

Разнофациальные донные осадки формируются в котловинах на побережьях морей, уровень которых испытывает трансгрессивно-регрессивные перемещения в позднеледниковье и в голоцене. В настоящее время такие котловины заняты озёрами. Ранее они были неровностями дна приледникового или морского водоёма. Стратиграфическая последовательность отложений в них отражает изменение условий осадконакопления, связанное с деградацией последнего ледника и проявлением гляциоизостазии, эвстатическими колебания уровня моря и миграцией его береговой линии, стадийным изменением биогеоценозов и их продуктивности. На основе сопоставления литологических, микропалеонтологических данных и данных по элементному составу донных отложений из озёрных котловин побережья предпринята попытка выявления геохимических различий разнофациальных осадков, появляющихся в связи с изменением условий осадконакопления.

Район и объект исследования. Особенности вещественного состава донных осадков в котловинах малых озёр побережья рассматриваются на примере безымянного озера (*N*66°16’36”; *E*32°41’28”), расположенного на севере Прибеломорской низменности на Карельском берегу Кандалакшского залива Белого моря в окрестностях поселка Чупа (рис. 1, а). Абсолютная отметка уреза воды в озере 81.5 м над уровнем моря, площадь зеркала воды 0.095 км^2, глубина воды до 4.0 м. Озеро слабопроточное, относится к водосборному бассейну оз. Котозеро, сток из которого через малую реку осуществляется в губу Чупа Кандалакшского залива Белого моря. Котловина озера остаточного типа, т. к. она являлась неровностью дна крупного водоёма, существовавшего в позднеледниковье в беломорской депрессии, а в начале голоцена из-за гляциоизостатического поднятия и регрессии береговой линии моря котловина оказалась в пределах береговой зоны, и в ней сформировалось пресноводное озеро, которое существует и сейчас. Скорость гляциоизостатического поднятия в этом районе побережья превышала 7 см/год в позднеледниковье и в начале голоцена, в раннем и в среднем голоцене она составила 0.4–1.0 см/год, в позднем голоцене – 0.7 см/год, а верхняя морская граница здесь находится чуть выше 100 м н.у.м.

Исходные данные были получены при бурении донных осадков в котловинах малых озёр побере-

жья, выполняемого при реализации многолетних научно-исследовательских работ ГИ КНЦ РАН для реконструкции положения береговой линии Белого моря и темпов гляциоизостатического поднятия суши в позднеледниковье и в голоцене. Бурение проводилось в самом глубоком месте котловины поршневым инструментом с пробоотборником ТБГ-1 со льда зимой и с платформы, установленной на катамаране, летом. Керны длиной 1 м отбирались с перекрытием в несколько сантиметров. Вскрыто 4.5 м осадков, в которых по визуально определяемым признакам (механический состав, цвет, текстуры, включения), а также данным диатомового анализа выделены толщи, слои и литостратиграфические единицы (рис. 1, б). Определение в образцах породообразующих оксидов, серы, потерь при прокаливании (LOI), органического углерода выполнено в аналитической лаборатории ГИ КНЦ РАН с использованием атомно-абсорбционного метода и весового анализа. Определение содержаний микроэлементов и РЗЭ выполнено с использованием масс-спектрометра с лазерной абляцией (ICP-MS Thermo Elemental, USA), методики определения и стандартных образцов, применяемых в аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН.

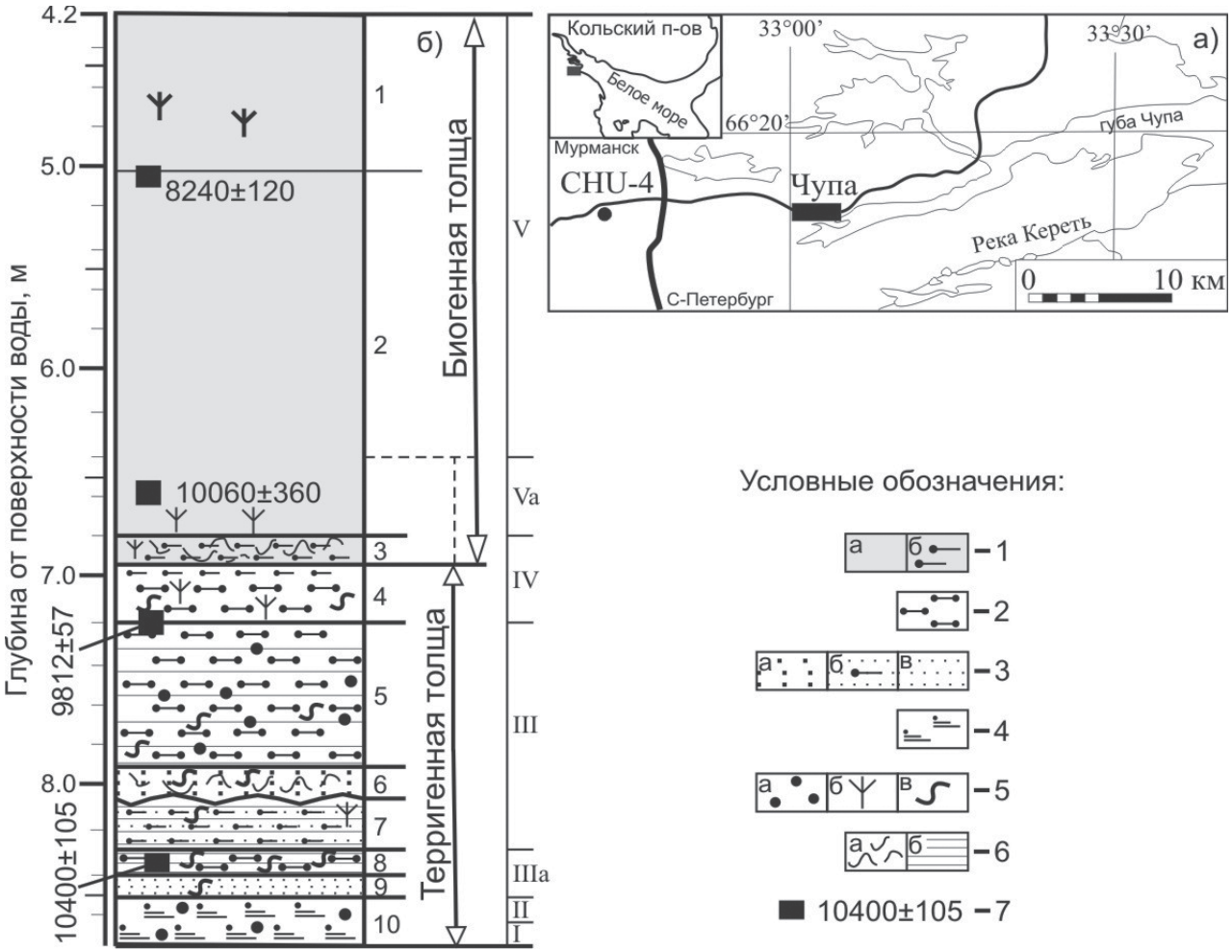
Изменение по разрезу содержания породообразующих оксидов, а также содержания малых элементов отражает явно выраженное двучленное строение осадочной последовательности. Содержания элементов-примесей резко меняются на глубине 6.4 м, т. е. внутри слоя 2 (рис. 1, б). В образцах гиттии из нижней части биогенной толщи вверх по разрезу именно до глубины 6.4 м отмечаются постепенные направленные изменения содержания большинства микроэлементов в сторону уменьшения. Из проанализированных элементов только содержание Cu и U испытывает здесь тенденцию к увеличению. Двучленное строение отчетливо видно и по литологическим признакам, когда выделяются нижняя терригенная глинисто-алеврито-песчаная (осадки в керне на глубине 6.95–8.72 м – слои 4–10) и верхняя биогенная сапропелевая (на глубине 4.2–6.95 м – слои 1–3) части (рис. 1, б). Однако граница указанных двух толщ фиксируется ниже по разрезу, чем толщ, выделяемых по геохимическим данным.

Осадки терригенной толщи (глубина 6.95–8.72 м – слои 4–10 на рис. 1, б) по литологическим и палеонтологическим данным формировались последовательно в условиях приледникового бассейна, морского прибрежья и лагуны. Распределение по разрезу содержания породообразующих оксидов и микроэлементов, в целом отражающее исходный осреднённый состав петрофонда, свидетельствует, что эти осадки формировались за счёт кислых и средних магматических пород Фенноскандинавского щита. Для них характерны сравнительно высокие содержания SiO_2 (57–67 вес.%), Al_2O_3 (10–14 вес.%), Na_2O (около 3 вес. %). Всей терригенной толще, кроме самой верхней ее части, присущи низкие значения биогенного кремнезема (1–3 %) и низкие показатели LOI (6–8%), что свидетельствует о незначительной роли органического вещества в составе осадка.

В зависимости от фациальной принадлежности отложений и ориентируясь на литолого-стратиграфические признаки, в терригенной толще изучаемого разреза выделено четыре кластера осадков. Базальная часть разреза (низы слоя 10 на рис 1б) отличается наиболее высоким (на фоне осадков из других частей терригенной толщи разреза) содержанием почти всех доступных определению химических элементов, кроме Mo, Zr, Sr, U, Y, Nb, Hf. В этой части толщи в 1.5–2 раза выше содержание V, Cr, Co, Ni, Cu, Li, Rb, Cs, Sc, Zn, Ga, Th. Здесь же установлены и более высокое содержание РЗЭ по сравнению с литологически похожими вышележащими алевритами, суглинками и тонкозернистыми песками. Это может зависеть от степени дисперсности вмещающего их вещества: чем более дисперсна тонкая фракция и больше её масса в общей массе осадка, тем больше концентрация содержащихся в ней микроэлементов [1]. Наличие ленточных текстур указывает на формирование этих осадков в приледниковом водоёме, возможно, опреснённом и достаточно глубоком для накопления ленточных глин за счёт привноса вместе с талой ледниковой водой терригенного материала, обогащенного пелитовыми частицами. При высоком содержании MgO и K_2O (соответственно 3.46 и 2.41 вес. %,) гидролизатный модуль ($ГМ=(Бl_2П_3+TiO_2+Fe_2O_3+FeO+MnO)/SiO_2$) равен 0.38. С учётом их обогащенности Ni, V, Co, Cr можно предположить, что они сформировались за счёт ледникового дебриса, для которого в свою очередь одним из главных источников материала были вулканогенные породы Северо-Карельской системы зеленокаменных поясов. Эта часть осадочной последовательности отличается и по результатам статистической обработки геохимических данных при их разделении на однородные группы.

Второму кластеру осадков терригенной толщи соответствуют верхи слоя 10, где содержания всех микро- и редкоземельных элементов снижаются и особенно резко тех, которые отличались наиболее высокими значениями в нижележащих осадках, а также Mo и Tl. Причём снижение, хотя и в меньшей степени, отмечено не только относительно литологически похожих нижележащих глинистых алевритов, но и относительно вышележащих песчанистых отложений.

В целом для осадков слоя 10 характерно примерно одинаковое содержание оксидов двух и трехвалентного железа (около 2.7 вес %). Относительно высокое содержание FeO, особенно для низов слоя



Положение района исследования (а) и литологический разрез керна донных отложений из котловины безымянного озера (Chu-4) с выделенными толщами, слоями (обозначены арабскими цифрами справа от разреза) и литостратиграфическими единицами (осадки фаций опреснённого (I), осолоняющегося (II) и морского приледникового (IIIa) водоёма, морские осадки (III), осадки лагуны (IV), пресноводного озера в береговой зоне (V) и на побережье (Va)) (б).

1 – гиттия: а – монотонная, б – монотонная с алевритом; 2 – алевриты песчанистые; 3 – пески: а – разнозернистые (р/з), существенно среднезернистые; б – р/з, существенно мелкозернистые; в – тонкозернистые; 4 – глины песчано-алевритовые (ленточные); 5 – включения: а – гравия и крупнозернистого песка, б – макроостатков водных растений, в – дисперсной органики и гидротроилита; 6 – текстуры: а – муаровые, б – тонкая слоистость; 7 – радиоуглеродные датировки

10, позволяет предположить низкокислородную среду осадконакопления, которая могла возникнуть в водоёме с длительным или постоянным ледовым покровом. Из других отличительных признаков здесь отмечено отсутствие створок диатомовых водорослей.

Третий кластер осадков, по литологическим и палеонтологическим данным соотнесённый с морской фацией, соответствует слоям 5–9 (см. рисунок, б). Они характеризуются изменчивыми показателями содержания микро- и редкоземельных элементов при в целом низком их значении (кроме Cr, Ni, Cu, Zr, Hf, Mo) и с общей тенденцией уменьшения вверх по разрезу. Осадки слоёв 8 и 9 по диатомовым данным соотнесены с осадкам перигляциального, но уже морского бассейна, в который в виде «ледниковой муки» все еще поступал ледниковый материал, что отражено в литологии осадка и в более высоком по сравнению с вышележащими морскими отложениями содержанием в них элементов-примесей. Из породообразующих окислов характерны наиболее высокие для терригенной толщи значения Fe_2O_3 (3.8-4.3 %) и низкие значения MgO и K_2O. Здесь же резко возрастает содержание серы. Следует отметить, что в этих осадках выявлены скопления фрамбоидального пирита. Осадки слоев 5–7 по диатомовым данным являются уже собственно осадками морского прибрежья. В них отмечаются изменчивые содержания микроэлементов, зависящие от литологии осадка, (больше – в более тонкозернистых отложениях).

Четвертый кластер осадков терригенной толщи соотносится с отложениями лагуны, отчленяющейся от основного бассейна (слой 4 на рис. 1, б).

Здесь на фоне в целом несколько пониженного для терригенной толщи содержания SiO_2 выявлены повышенное значения аморфного кремнезема (до 8 вес. %), а содержание органического вещества составило уже около 6 вес. %. Это свидетельствует о более высокой продуктивности водных биоценозов при формировании осадочной последовательности. Резкое отличие толщи связано с ничтожным содержанием или отсутствием Fe_2O_3 и высоким содержанием FeO. В этих осадках в относительно большом количестве также выявлены скопления и кристаллы аутигенного пирита. О сероводородной среде в придонном слое мелеющего морского водоёма-лагуны косвенно свидетельствует и увеличение содержания V и Mo, осаждающихся на сероводородном барьере.

Биогенная толща (глубина керна 4.2–6.95 м – слои 1–3, рис. 1, б) по содержанию элементов-примесей также подразделена на несколько кластеров. Самая нижняя часть гиттии с муаровыми и слоистыми текстурами (слой 3) отличается и от терригенных осадков, и от других частей гиттии более высоким содержанием Li, Cs, V, Co, Ni, Zn, Mo, Tl, Th и легких лантаноидов. Эти осадки относятся к фации, переходной от морских к континентальным условиям седиментации. Типичные органогенные осадки фации пресноводного континентального водоёма образуют верхнюю часть разреза (слои 1 и 2, рис. 1, б). В ней выделено три кластера в зависимости от литолого-стратиграфических и геохимических признаков: низы слоя 2 до глубины 6.4 м, верхняя часть слоя 2 и осадки слоя 1. Для гиттии базальной части слоя 2 характерны высокие показатели органического углерода (54 вес. %) и низкое содержание аморфного кремнезема (6.61 вес. %), что объясняется малой продуктивностью диатомовых водорослей, которые активно развиваются в холодной воде, насыщенной кислородом. Именно такие условия способствовали их развитию при накоплении диатомовых сапропелей, верхней части слоя 2 (второй кластер биогенной толщи). Для осадков, сопоставленных со вторым кластером биогенной толщи, характерно уменьшение содержаний всех породообразующих окислов и многих микро- и редкоземельных элементов. В сравнении с нижележащей пресноводной гиттией здесь особенно низкое содержание Li, Rb, Cs, Be, Sr, Sc, V, Mo, Nb, Ta, Pb, но высокое содержание Cu и Ni, изменчивые по разрезу, но в целом высокие и очень высокие содержания Cr и легких лантаноидов. Следует отметить, что на фоне всех остальных эти осадки выделяются наличием только в них отрицательной цериевой аномалии, которую можно объяснить влиянием биогенного кремнезема, т.к. здесь же резко возрастает содержание аморфного кремнезема (20–22 %) и LOI (68 %). Осадки слоя 1 (Рис. 1б) образуют отдельную однородную группу. Для них характерно наиболее высокое содержание Ba при низком содержании Sr, а также высокие показатели аморфного кремнезема и LOI, свидетельствующие о высокой продуктивности водных биоценозов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-05-00791-а.

Литература.

1. *Страхов З. М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 535 с.

К вопросу о генезисе органического вещества сапропеля озера Очки (Южное Прибайкалье)

Г. А. Леонова[1], М. А. Климин[2], Т. А. Копотева[2], А. Е. Мальцев[1], С. К. Кривоногов[1], В. А. Бобров[1]

[1] Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск

[2] Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск

leonova@igm.nsc.ru, m_klimin@bk.ru, kopoteva@ivep.as.khb.ru

Озеро Очки расположено на юго-восточном побережье Байкала в правобережной части р. Выдриной (рис. 1). Оно занимает понижение в рельефе ледниковой моренной возвышенности у подножия хребта Хамар-Дабан. В соседнем понижении рельефа расположено верховое болото Выдринское с мощностью торфа 4.5 м. Глубина оз. Очки около 3 м. Берега его представляют сплавины, образовавшиеся из торфяного слоя зеленых бриевых и сфагновых мхов и остатков прибрежной и береговой растительности.

По составу главных ионов вода оз. Очки отнесена к сульфатному классу, к группе кальция согласно классификации [1], слабоминерализованная – 3.5 мг/л, pH = 5.5. Она близка к составу атмосферных осадков байкальского региона, т.к. формируется в основном за счет дождевых и талых вод с низкой минерализацией (2.5–8.0 мг/л) и невысоким pH [6]. Поскольку озеро находится в зоне сочленения тектонических нарушений, возможно поступление в него холодных азотных и метановых подземных вод [2].

Рис.1. Местоположение оз. Очки (координаты: 51° 29' 56" с. ш., 104° 52' 78" в. д.)

В 2008 г. в центральной части оз. Очки пробурена скважина глубиной 3.4 м вибрационным методом поршневым пробоотборником. Органо-минеральные донные осадки оз. Очки имеют мощность 3.2 м и представлены слоистой толщей из сапропеля с незначительной примесью тонкого песка и алеврита и прослоек слабо разложившихся остатков сфагновых и зеленых мхов. Ниже залегает песчаная морена с валунами. Плотность сухого вещества сапропеля мало меняется по глубине, составляя 0.05–0.09 г/см^3 в интервале 0–250 см, плавно увеличиваются до 0.8 г/см^3 в интервале 250–310 см и резко повышаются до 1.7 г/см^3 в базальном слое и подстилающих отложениях. Зольность сапропеля составляет 20–25% до глубины 260 см, в интервале 260–310 см повышается до 45%, а ниже резко увеличивается до 80–90 % за счет минеральной составляющей. Суммарное органическое вещество (ОВ) в сапропеле до горизонта 260 см в среднем составляет 75–80 %. Возраст сапропеля – голоценовый (≈10760±160 л, радиоуглеродное датирование выполнено Л. А. Орловой).

Основным источником автохтонного ОВ в современном биоценозе оз. Очки является планктон: в летнее время при максимальном прогреве воды (27 °С) отмечается массовое развитие как фито- так и зоопланктона, а осенью при снижении температуры воды до 11 °С прирост биомассы обеспечивают колониальные золотистые водоросли. Летом основу биомассы зоопланктона составляют ветвистоусые ракообразные (Cladocera) с доминирующим

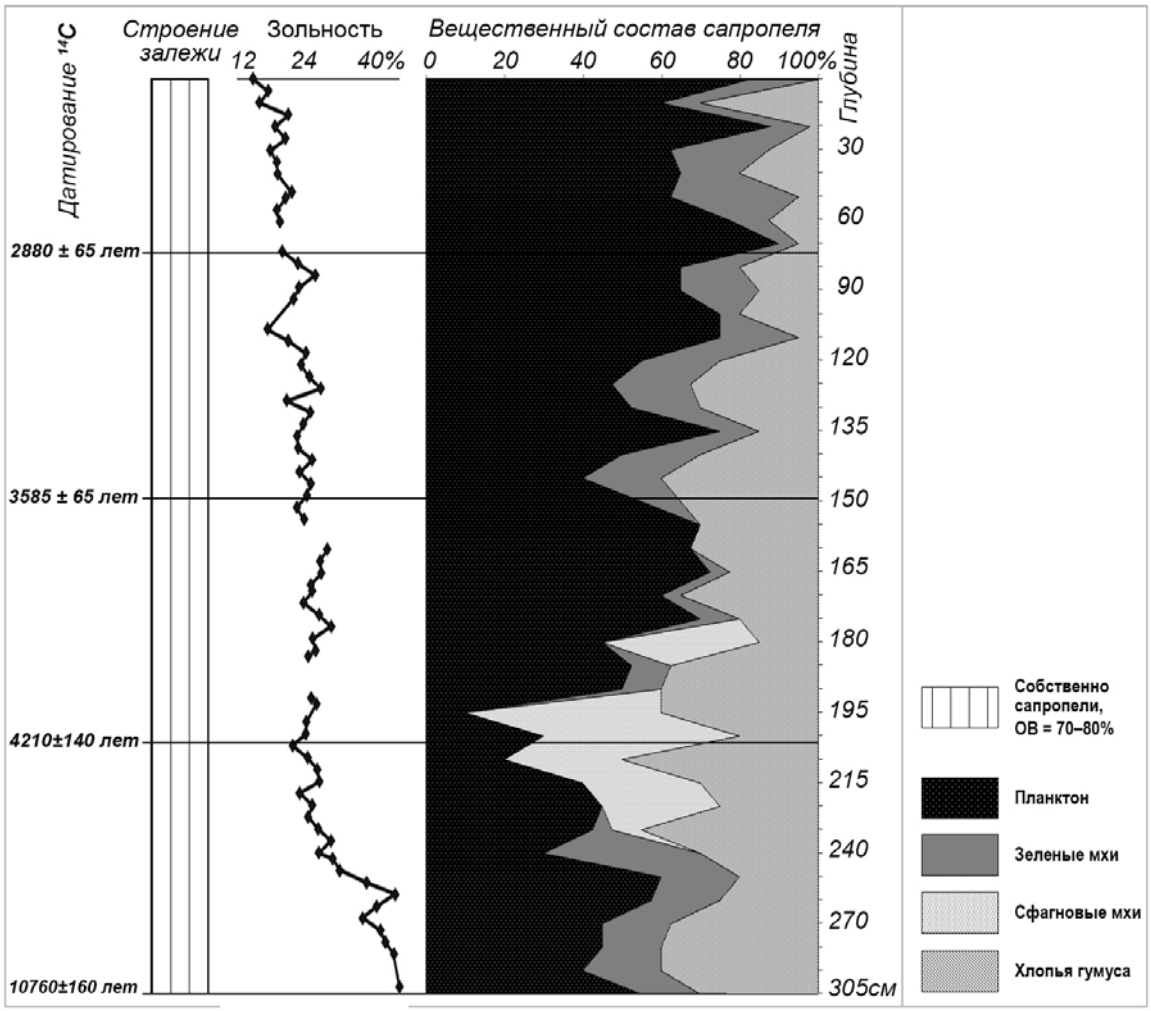


Рис. 2. Биостратификация керна донных осадков оз. Очки

Содержание химических элементов (мг/кг, % сухой массы) в зоопланктоне, фитопланктоне, неконсолидированном придонном осадке (НО) и сапропеле оз. Очки

Элемент	Зоопланктон	Фитопланктон	НО	Сапропель (0–2см)	Глин. слан [7]
Зольн., %	**7.7**	**3.8**	**28.8**	**27.6**	**100**
Na, %	0.64	0.016	0.25	0.31	0.96
Mg, %	0.095	0.011	0.26	0.21	1.5
Al, %	0.097	0.054	2.46	1.91	8
P, %	1.04	0.03	0.150	0.154	0.07
K, %	0.325	0.021	0.39	0.198	2.6
Ca, %	0.448	0.019	0.46	0.433	1.6
Sc	0.16	0.46	4.3	3.86	13
Ti	54	40	890	810	4600
V	7.5	5	36	24	130
Cr	3.0	16	38	26	90
Mn, %	0.007	0.00096	0.0086	0.095	0.085
Fe, %	0.113	0.057	0.69	0.67	4.72
Co	0.6	0.69	3.8	4.9	19
Ni	4.0	2.5	17.5	18	68
Cu	12	5.9	28	25	45
Zn	118	10	99	75	95
As	2.5	5.0	1.4	3.5	13
Rb	21	1.1	20	15	140
Sr	19.6	3.3	59	62	300
Y	0.38	0.65	11	8	26
Zr	2.0	6.2	52	47	160
Nb	0.13	0.36	4.1	3	11
Mo	0.42	2	2.1	1.2	2.6
Cd	1.8	0.011	0.07	0.47	0.3
Sn	0.42	0.18	1.9	1.3	6
Sb	0.69	0.67	1.6	1.3	1.5
Cs	0.19	0.12	1.7	–	5
Ba	43	7.4	169	146	580
La	0.55	0.44	11	10	32
Ce	0.98	0.82	21	21	70
Pr	0.077	0.097	2.7	2.7	7.9
Nd	0.45	0.34	9.5	9	31
Sm	0.10	0.095	1.7	2	5.7
Eu	0.018	0.016	0.39	0.42	1.2
Gd	0.076	0.089	1.9	1.8	5.2
Tb	0.013	0.013	0.30	0.27	0.85
Dy	0.05	0.082	1.8	1.2	4
Ho	0.011	0.016	0.33	0.24	1.04
Er	0.032	0.045	0.97	0.67	3.4
Tm	0.005	0.008	0.15	0.10	0.5
Yb	0.046	0.049	0.94	0.97	3.1
Lu	0.007	0.008	0.14	0.14	0.48
Hf	0.028	0.18	1.4	0.88	4.6
Hg	0.12	0.049	0.007	0.047	0.01
Pb	7.9	2.2	84	61	20
Th	0.14	0.12	3.5	3.4	12
U	0.09	0.06	1.4	1.29	3.7

Примечание. Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Hg, Pb определены методом ААС, остальные элементы – методом ИСП-МС в АЦ ИГМ СО РАН.

видом *Holopedium gibberum* Zaddach (81 % от общей биомассы). В фитопланктоне преобладают зеленые водоросли (Chlorophyta), в меньшей степени – диатомовые (Bacillariophyta) и синезеленые (Cyanophyta). По биомассе основу летней смешанной пробы составляет зоопланктон, поскольку размеры особей *H. gibberum* несопоставимо больше микроскопических размеров фитопланктона. Осенью в озере доминируют колониальные золотистые водоросли *Dinobryon cylindricum* O. E. Imhof., что характерно для олиготрофных озер. Наряду с автохтонным ОВ в озеро привносится аллохтонное ОВ – остатки зеленых бриевых и сфагновых мхов, которые визуально просматриваются по всей колонке керна.

Биостратификация керна сапропеля (рис. 2) показывает процентное соотношение остатков фито- и зоопланктона (автохтонный источник ОВ), зеленых бриевых (Drepanocladus) и сфагновых мхов (аллохтонный источник ОВ). Долевое (%) распределение содержаний остатков фито- и зоопланктона до горизонта 200 см равномерное и варьирует в пределах 90–50 %, ниже по керну в горизонте 200–205 см отмечен их минимум (30 %) и снова увеличение до 40–60 % вплоть до горизонта 305 см. Распределение остатков зеленых мхов до горизонта 165 см довольно равномерное и варьирует в пределах 10–30 %, но в интервале керна 165–180 см резко падает до 5 %, до горизонта 230 см остатки зеленых мхов сменяются сфагновыми (40–30 %), ниже до горизонта 300–305 см вновь появляются остатки зеленых мхов (40–15 %). По длине всего керна отмечается присутствие хлопьев гумуса (2–45 %), содержание которых с глубиной увеличивается, иногда пыльца хвойных деревьев.

Таким образом, данные биологического анализа показывают, что автохтонным источником ОВ в оз. Очки на протяжении ≈10760±160 лет являлся планктон.

Результаты многолетних биогеохимических исследований экосистемы оз. Очки [3–5 и др.] позволяют заключить, что в озере формируется планктоногенный низкокальциевый (Ca ~0.43 %) низкожелезистый (Fe ~0.67%) сапропель (табл.1.).

Планктоногенный низкокальцевый (Ca ~0.67%) низкожелезистый (Fe ~2.7%) и низкозольный (~28%) сапропель образуется также в оз. Духовое (Южное Прибайкалье) с гидрокарбонатным классом вод и основным продуцентом автохтонного органического вещества – фитопланктоном (зеленые и синезеленые водоросли) [5]. Формирование подобных биогеохимических разновидностей сапропелей обусловлено в основном химическим составом озерных вод и продуцентами автохтонного ОВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-05-00655).

Литература

1. *Алекин О. А.* Общая гидрохимия. Л.: Гидрометеоиздат, 1948. 207 с.

2. Атлас Байкала / Под ред. Г.И. Галазия. М.: Роскартография, 1993. 160 с.

3. *Бобров В. А., Леонова Г. А., Федорин М. А.* и др. Элементный состав органогенных осадков озера Очки (Прибайкалье), сформировавшихся в голоцене // Успехи органической геохимии: Матер. Всерос. науч. конф. (Новосибирск: 11–15 окт. 2010). – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2010. С. 40–44.

4. *Леонова Г. А., Бобров В. А.* Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов. Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2012. 308 с.

5. *Леонова Г. А., Богуш А. А., Кривоногов С. К.* и др. Некоторые аспекты диагенетического преобразования органогенных отложений оз. Духовое (Южное Прибайкалье) // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Матер. VII Междунар. науч.-практ. конф., (Семей: 4–8 окт. 2012). Т. 1. Семей, 2012. Т. 1. С. 46–54.

6. *Ходжер Т. В.* Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы Байкальской природной территории: Автореф. дис. ...д-ра геогр. наук. – Москва, 2005. 44 с.

7. *Li Yuan-hui.* Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // Geochim. Cosmochem. Acta. 1991. V. 55. P. 3223–3240.

Диатомиты Прикамья

Э. И. Лосева

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

loseva@geo.komisc.ru

Диатомиты, как и слагающие их створки (панцири) диатомовых водорослей, известны с позднего мела [1, 2, 9], т. е. в породах моложе 120 млн. лет. Все находки диатомей в более древних отложениях недостаточно убедительны, а многие просто ошибочны, поскольку встречающиеся в них диатомеи были, несомненно, занесены в отложения значительно позднее. Диатомиты бывают, как известно, морскими и пресноводными. Особого расцвета диатомеи достигли в палеогене и неогене, и диатомиты этого возраста встречаются довольно часто. В европейской части России пресноводные диатомиты известны на юге, в Поволжье, в Приуралье. Я занималась изучением диатомитов Поволжья.

Первые сведения об ископаемой диатомовой флоре Прикамья опубликованы И. А. Купцовой [5, 6], изучившей богатый комплекс диатомей из диатомита у дер. Омарский Починок Татарской АССР. В 1971 г. известный исследователь севера К. К. Волосович передал мне партию образцов диатомита из разрезов к северу от деревень Омара и Омарский починок, расположенных на обоих берегах р. Омарки, притока Камы. В них оказалась богатая диатомовая флора. В 1976 г. мне удалось побывать в тех краях и отобрать образцы на борту глубокого Омарского оврага, в которых также обнаружен очень богатый комплекс диатомовых водорослей. Диатомиты так называемых омарских слоев выделяются, по

схеме стратиграфии неогена Среднего Поволжья (1966 г.), в самостоятельный омарский горизонт, соответствующий нижнему апшерону (N_2ap_1). По данным изучения спорово-пыльцевых комплексов [3, 4], в это время существовали наиболее влажные и теплые климатические условия, оптимальные для процветания диатомовой флоры.

Абс. отметка бровки Омарского оврага – 155 м, видимая мощность разреза более 11 м. Его нижняя часть (гл. 6.35–10.1 м, акчагыл) сложена слоистыми глинистыми песками, алевритами и глинами. Собственно диатомит вскрыт на гл. 4.2–6.35 м. Это алеврит темно-серый, при выветривании светло-серый коричневатого оттенка, вверху более светлый, в сухом состоянии бело-серый; тонкослоистый, пятнами ожелезнен, участками довольно сильно; встречаются угольные примазки, отпечатки листовой флоры. В нижней половине – коричневато-серый, тонкослоистый, с белесыми выцветами и пятнами ожелезнения. В обнажении диатомит выделяется белой полосой. Верхние 4 м разреза сложены суглинком красновато-коричневым и бежевым, глинистым песком и глиной.

В толще диатомита обнаружена очень богатая диатомовая флора (376 таксонов), детально изученная [7]. Большая часть форм впервые описана с применением электронных микроскопов – трансмиссионного (ТЭМ) и сканирующего (СЭМ). Абсолютно господствуют по числу экземпляров центрические (планктонные) виды, что свидетельствует о формировании осадков в глубоком озерном водоеме. Диатомовый комплекс здесь довольно своеобразный. Хотя большая часть видов (более 300 таксонов) продолжает существовать и ныне, но наряду с ними отмечена значительная доля (44 из 350, или 12.6 %) форм, в современных водоемах неизвестных, среди которых такой руководящий вид, как *Cyclostephanos omarensis,* отмечен с оценкой обилия «в массе» (до 2.5 млн. створок в 1 г осадка). Обнаружено 15 новых для науки видов и разновидностей. Отмечена также и большая группа видов (22) открытой номенклатуры.

В последние годы мы начали изучать элементный состав панцирей диатомей [8] для выяснения осбенностей состава в зависимости от условий формирования, возраста и местонахождения вмещающих отложений, с целью поисков новых критериев стратиграфического расчленения толщ. Был изучен, в частности, элементный состав панцирей диатомей (64 анализа 10 створок) из диатомитов Омарского

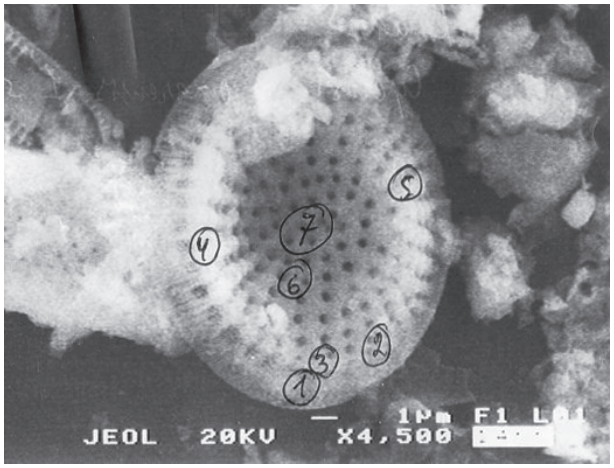
Элементный состав панцирей диатомей

Материал	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	BaO
Омары, поздний плиоцен								
Cyclostephanos omarensis (рис. 1), 7 анализов								
Число анализов	7	7	7	3	1			
% от общего числа	100	100	100	42.86	14.28			
1. Зона загиба внизу	4.49	90.41	5.10	1.52				
2. Краевая зона правее	3.57	91.15	3.18					
3. Близ загиба внизу	3.93	92.58	3.00					
4. Близ загиба слева	3.71	91.52	2.99	1.24	0.55			
5. Близ загиба справа	2.16	94.30	2.35					
6. Зона штрихов ниже центра	3.72	93.10	2.83					
7. Центр	3.55	91.31	3.68	1.41				
Разброс данных	2.16–4.49	90.41–94.30	2.35–5.10	не обн.–1.52	не обн.–0.55			
Среднее	4.25	92.05	3.26	1.39	0.55			

Средний химический состав панцирей диатомей из диатомитов разреза Омары, поздний плиоцен; 64 анализа 10 объектов								
	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	BaO
Число анализов	63	64	64	18	39	21	2	
% от общего числа	98.44	100	100	28.12	60.94	32.81	3.12	
Разброс данных	не обн.–28.92	65.73–94.70	1.68–23.17	не обн.–2.32	не обн.–13.02	не обн.–1.98	не обн.–2.34	не обн.
Среднее	5.18	86.16	6.08	1.50	1.69	0.86	1.61	

Средний химический состав панцирей диатомей из диатомитов разреза Айдахо, США, Миоцен, 62 анализа 11 объектов								
Число анализов	62	62	60	19	34	48	14	1
% от общего числа	100	100	96.77	30.64	54.84	77.42	22.58	1.61
Разброс данных	2.40–19.56	71.40–96.83	не обн.–2.52	не обн.–2.01	не обн.–5.21	не обн.–1.38	не обн.–1.32	0.73
Среднее	7.50	89.88	0.87	1.10	2.04	0.52	0.68	0.73

Примечание. Среднее подсчитано по числу анализов, в которых отмечен элемент.



Cyclostephanos omarensis – диатомовая водоросль из плиоценовых диатомитов Прикамья. 1–7 – точки наблюдения.

Починка. Можно было бы ожидать, что результаты анализов одного и того же объекта будут идентичны либо изменяться закономерно, например, от центра к краям. Выяснилось, однако, что соотношения элементов различны в разных точках наблюдения. Это может зависеть от комплекса причин, и в частности, – от подложки, толщины и рельефа створки. Для примера приведен состав одной створки *Cyclostephanos omarensis*[1] (рисунок), а также в целом результаты по разрезу (таблица). Выясняется, что химический состав одной и той же створки в разных точках наблюдения различен и меняется незакономерно. Общим элементом является, естественно, Si, а также Al и Ca; Mg зафиксирован в трех точках из семи, а Fe – в двух. В целом по разрезу Омары во всех точках отмечены Si и Ca (с большим разбросом); почти во всех (63 из 64) – Al (с очень большим разбросом); остальные компоненты встречаются реже – Fe почти в 61 % точек наблюдения (также с большим разбросом), K – почти в 33 %, Mg – в более чем 28 %, небольшие значения). В двух анализах зафиксирован Ti.

Интересно сравнить эти данные с результатами анализа диатомей из миоценового диатомита разреза Айдахо, Калифорния, США (образцы присланы V. Porguen). Выборка из этого разреза соизмерима с выборкой из Омар (62 анализа 11 объектов). Здесь отмечена 100-процентная встречаемость SiO_2 и Al_2O_3 (с большим разбросом). CaO зафиксирован в 60 анализах из 62 (с очень небольшим разбросом), причем доля его значительно меньше (в среднем 0.87 % против 6.08 % в Омаре). Заметные различия отмечаются в содержании K и Ti. Калий встречается здесь намного чаще (77.4% анализов против 33 % в Омаре), но с меньшим разбросом и в меньших содержаниях. Титан также встречается намного чаще (22.5 % против 3 % в Омаре), и также в меньших содержаниях (0.68 % против 1.61%). Таким образом, кроме основного компонента кремния, в структуре створок диатомей обоих разрезов заметное участие принимает алюминий, а разрезе Омара – еще и кальций. Доля остальных компонентов незначительна, но в створках разреза Айдахо значительно чаще встречаются калий и титан. Выяснение причин этих различий возможно лишь при дополнительном изучении других разрезов отложений разного возраста и местоположения.

Литература

1. *Жузе А. П.* Дотретичные диатомовые водоросли // Бот. ж., 1948. Вып. 33, № 3. С. 345–356.

2. *Жузе А. П.* О сохранности диатомовых водорослей в ископаемом состоянии; К вопросу о палеозойских диатомовых; Диатомовые мезозойских отложений; Диатомовые третичных отложений) // Диатомовый анализ. Л.:.Госгеолиздат, 1949. Кн. 1. Часть. II. (Главы I–IV). С. 103–153.

3. *Кузнецова Т. А.* Спорово-пыльцевые комплексы плиоценовых отложений у дер. Омарский Починок на р. Каме // Изв. Казан.фил. АН СССР, сер. геол. наук. 1959. № 7. С. 183-185.

4. *Кузнецова Т. А.* Спорово-пыльцевые комплексы плиоценовых отложений Нижней Камы // Докл. АН СССР, 1959. Т. 124. № 1. С. 187–190.

5. *Купцова И. А.* Новый вид рода *Stephanodiscus* Ehr. из плиоценовых отложений Нижней Камы // Бот. матер. Отд. споровых растений, 1962. Т. 15. С. 37–39.

6. *Купцова И. А.* Прикамье // Диатомовые водоросли СССР (ископаемые и современные). Л.: Наука, 1974. Т. 1. С. 208.

7. *Лосева Э. И.* Атлас позднеплиоценовых диатомей Прикамья. Л.: Наука, 1982. 204 с.

8. *Лосева Э. И., Филиппов В. Н.* Элементный состав панцирей диатомовых водорослей. Сыктывкар: Геопринт, 2012. 56 с.

9. *Стрельникова Н. И.* Диатомовые водоросли мезозоя // Диатомовые водоросли СССР, ископаемые и современные. Т. I. Л.: Наука, 1974. С. 101–108.

Трансформация органического вещества современных осадков по данным пиролиза

В. Н. Меленевский[1], Г. А. Леонова[2], В. А. Бобров[2]

[1] Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, Новосибирск

[2] Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск

vmelenevsky@yandex.ru

С целью исследования трансформации органического вещества (ОВ) в процессах седиментации и раннего диагенеза проведено изучение голоценовых осадков оз. Очки (Южное Прибайкалье), расположенного в правобережной устьевой части р. Выдриной (51° 29' 56" с. ш., 104° 52' 78" в. д.). Озерные осадки были получены в 2008 г. в центральной части оз. Очки методом вибрационного бурения с помощью модифицированного пробоотборника Ливингстона. Анализ осадков и основных продуцентов озерного ОВ (фитопланктон, зоопланктон) проводился с использованием пиролитических методов в вариантах Рок Эвал (RE) и пиролиз-хромато-масс-спектрометрия (Пир-Гх-Мс) [3]. Образцы осадков для анализа отбирались из ненарушенной колонки керна диаметром 7.5 см, отобранной на всю мощность сапропелевого слоя – 3.2 метра. Возраст сапропеля оз. Очки был датирован радиоуглеродным методом (около 11 тыс. лет, горизонт 300–306 см) [1]. Результаты пиролитичесого RE анализа приведены на рис. 1, а данные по зольности, напрямую связанные с содержанием ОВ (% ОВ = 100 – А, где А – зольность в % вес.), величине водородного индекса (HI) и величине атомного отношения углерода к азоту ((C/N)ат) на рис. 2, а, б, в соответственно.

RE анализ заключается в нагревании образца в токе инертного газа при непрерывном возрастании температуры и определении в потоке газа пламенно-ионизационным детектором суммарных углеводородов (УВ). Выделение УВ складывается из ряда последовательных стадий, включающих десорбцию низко- и высокомолекулярных компонентов ОВ и последующего разложения его составляющих. Отдельные компоненты ОВ могут различаться химической природой и термостабильностью, что приводит к различию в температурных интервалах их выделения. В результате пирограмма (экспериментальная зависимость скорости выделения УВ от температуры) анализируемого образца может быть аппроксимирована суммой «простых» пирограмм отдельных компонентов ОВ. На рис. 1 показаны три температурных интервала: S_1 – область десорбции, в которой десорбируются УВ липидов, в интервале S_2' разлагаются лабильные компоненты ОВ (углеводы, белки, лигнины, гуминовые и фульвовые кислоты), в высокотемпературном интервале S_2 происходит деструкция структуры фоссилизированного ОВ – керогена.

Для биопродуцентов сапропелевого ОВ основное выделение УВ происходит в низко- и среднетемпературном интервалах – S_1 и S_2' и лишь для зоопланктона отмечен небольшой вклад от УВ в высокотемпературной области S_2. При переходе от биопродуцентов к донным осадкам наблюдается резкое изменение вида пирограмм: в них, начиная с придонного неконсолидированного осадка (НО), происходит относительное перераспределение пиролитических УВ по температурным областям их выделения в пользу высокотемпературного компонента S_2. Следовательно, уже на начальной стадии диагенеза в процессе бактериально-микробиологической переработки биомакромолекул происходит их трансформация в геомакромолекулы керогена. В геологическом масштабе времени это происходит практически мгновенно (десятки–сотни лет). Этот первый «скачок» в свойствах ОВ при переходе его в фоссилизированное состояние находится на границе раздела вода/осадок. При этом, уже в мертвой биомассе зоопланктона имеются «зачатки» протокерогена в виде конденсированных полимерлипоидных алифатических структур, которые разлагаются при повышенных температурах (пик S_2, рис. 1).

В интервале глубин 0–307 см визуально пирограммы практически неразличимы, и только начиная с 315 см, намечается явное уменьшение S_2' компоненты. До глубины 250 см (рис. 2а) отмечается устойчивое постоянство процесса седиментации ОВ, среднее содержание которого составляет примерно 80 % масс. Наряду с этим происходила вариация его «качества», отражающаяся в данных пиролиза и элементного анализа (рис. 2б, в). Известно [4], что величина водородного индекса (HI) ОВ (чем больше водорода, тем выше значение HI) различны для разных генотипов ОВ; на диаграмме (рис. 2б) показаны границы для **III**–го (гумусовые угли) и **II**–го (морского) типов ОВ. Вариабельность величин HI и $(C/N)_{ат}$ по профилю скважины вызвана изменением во времени биоценозов в озере. К наиболее окисленному ОВ (минимальное значение HI) относится ОВ наиболее древнего образца (339 см). Причина этого могла быть двоякой: либо окислительные условия ранней озерной седиментации, либо позднее вторичное окисление ОВ при контакте с кислородными водами.

Скорость накопления осадка была относительно постоянной и в среднем составляла 1.7 мг/см²/год [1]. Из результатов анализа золы осадка оз. Очки на редкоземельные и основные породообразующие элементы следует, что минеральная компонента донных осадков состоит преимущественно (90 %) из терригенного вещества, поступающего в озеро в виде эоловой пыли [1]. По данным пиролиза величина водородного индекса для фито- и зоопланктона равна 440 и 550 мг УВ/г $C_{орг}$ соответственно (рис. 2, б). Поскольку средняя величина водородного индекса ОВ осадков (330 мг УВ/г $C_{орг}$) оказалась меньше, то отсюда следует вывод о существовании дополнительного («неучтенного») источника ОВ, добавление которого приводит к уменьшению HI осадка. В качестве такового может выступать аллохтонный компонент – терригенная составляющая ОВ. Кроме этого гипотетического продуцента обязательным компонентом ОВ осадков являются продукты микробиально- бактериальной деструкции и переработки ОВ при осаждении и диагенезе осадков. К сожалению, выделить их для химического анализа не представлялось возможным.

Процесс Пир-ГХ-МС проводился в режиме последовательного прогрева: сначала изучался молекулярный состав продуктов, выделяющихся из образца при 330 °С, затем проводился анализ продуктов последовательно прогрева при 610 °С, выделяющихся из этого же образца. При этом в составе пиролизатов осадков были установлены молекулы, присутствующие как в фито-, так и в зоопланктоне. Кроме этого во всех образцах донных осадков в их липидной части обнаружены высокомолекулярные (ВМ) н-алканы в диапазоне $нC_{23}$–$нC_{31}$ с явным преобладанием нечетных гомологов с максимумом в распределении на $нC_{27}$–$нC_{29}$. Это однозначно сви-

Рис. 1

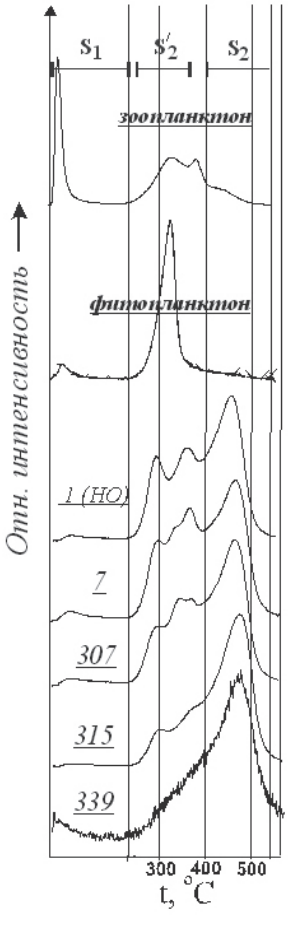


Рис. 2

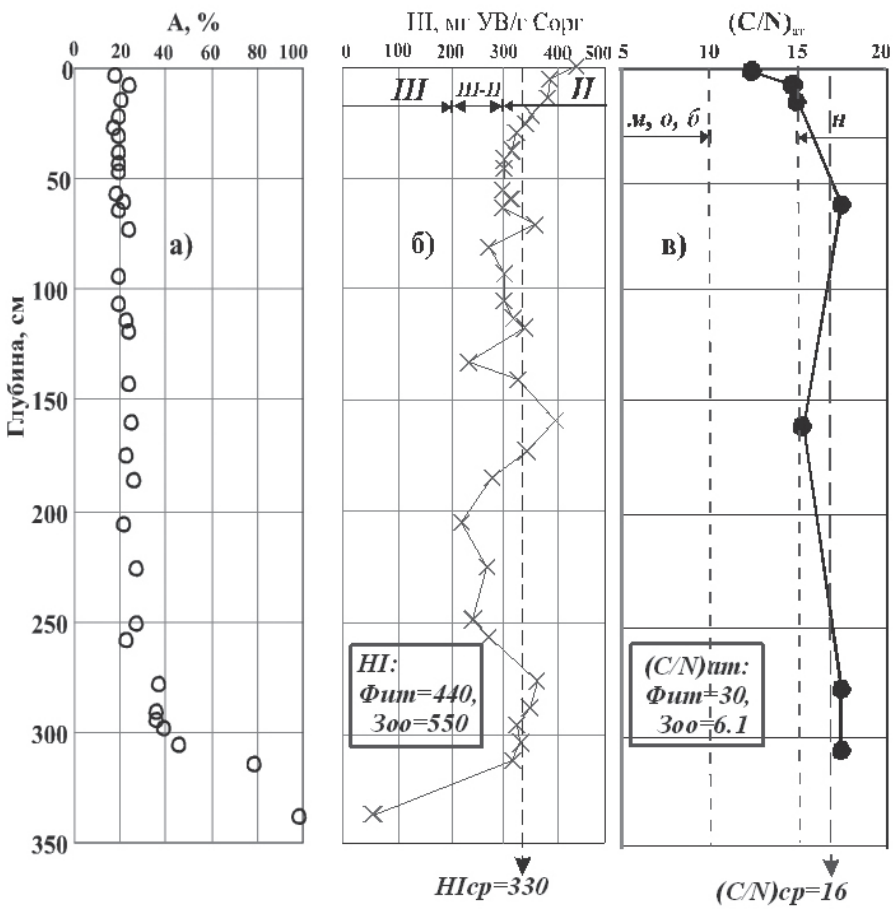


Рис. 1. Пирограммы зоопланктона, фитопланктона и образцов осадков оз. Очки. Цифры на пирограммах соответствуют глубинам отбора проанализированных образцов

Рис. 2. Изменение зольности (А) (а), эффективной величины водородного индекса (HI) (б) и атомного отношения (C/N)ат. (в) в осадках озера Очки. HI рассчитан по формуле HI=SУВ*100/$C_{орг}$, где SУВ – суммарное количество пиролитических УВ (S1+S2) (мг УВ/г породы); $(C/N)_{ат}$ рассчитано по данным элементного анализа; на графиках (б) и (в) приведены значения величин HI и $(C/N)_{ат}$ для фито- и зоопланктона, а также их средние значения; на графике (в) пунктирными линиями показаны по данным [5] – верхняя и нижняя граница значений (C/N)ат для ОВ морского (м), озерного (о), бактериального и наземного ОВ (н) соответственно

детельствует о наличии в осадках оз. Очки терригенного ОВ. Подтверждением этого являются также данные по распределению в липидах гомологов молекул жирных кислот, алкил-кетонов и нитрилов, метил-эфиров жирных кислот, согласно которым для этих УВ отмечено бимодальное распределение – в низкомолекулярной (фитопланктон, бактерии) и высокомолекулярной областях (высшие растения) распределения гомологов.

Присутствие аллохтонного ОВ по глубине 3.2-метрового керна сапропеля оз. Очки в виде остатков зеленых бриевых и сфагновых мхов подтверждено также данными биологического анализа [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-05-00655).

Литература

1. *Бобров В. А., Леонова Г. А., Федорин М. А.* и др. Элементный состав органогенных осадков озера Очки (Прибайкалье), сформировавшихся в голоцене // Успехи органической геохимии: Матер. Всерос. науч. конф. (Новосибирск: 11–15 окт. 2010). – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2010. С. 40–44.

2. *Леонова Г. А., Климин М. А., Копотева Т. А.* и др. К вопросу о генезисе органического вещества сапропеля озера Очки (Южное Прибайкалье) // См. в данном сборнике материалов совещания.

3. *Меленевский В. Н., Леонова Г. А., Конышев А. С.* Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 6. С. 751–762.

4. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 502 с.

5. *Lamb A. L., Wilson G. P., Leng M. J.* A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}C$ and C/N ratios in organic material // Earth-Science Reviews. 2006. V. 75. P. 29–57.

НАНО- И МИКРОЧАСТИЦЫ В ОКЕАНСКОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

Микро- и наночастицы в геосферах Земли, новые направления в геохимии и седиментологии в морях и океанах

А. П. Лисицын
Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва
Lisitzin@ocean.ru

Новый этап развития знаний об осадочных процессах в морях и океанах начался с разработки методов количественного определения содержания новой формы осадочного вещества – рассеянного (взвеси) сначала в речных и морских водах, а далее во всех внешних геосферах, а также внутренних геосфер в местах выходов эндогенного вещества на поверхность дна [1–3].

Разработанные в пятидесятые годы автором методы мембранной ультрафильтрации на ядерных фильтрах [3, 4] позволяли кроме количественного определений содержания взвеси получать также материал для прямого исследования (микроскопического).

Методы постоянно совершенствовались и сверялись со стандартами, постепенно удалось перейти от точечных определений на станциях по горизонтам к непрерывному вертикальному и горизонтальному зондированию, а также к широкому применению в седиментологии спутниковых методов (глобальный охват поверхностных слоев вод океанов, а сейчас и непрерывного изучения взвеси со спутников (до 5–10 лет)).

В настоящее время используется более пяти независимых методов определения концентрации рассеянного вещества в средах. Счетные методы (седиментографы и счетчики разных типов) дают возможность инситного определения, а также гранулометрического состава и непрерывные дистанционные определения хлорофилла в поверхностном (деятельном) слое со спутников в сочетании с контрольными прямыми определениями на борту судна позволили объективно оценить вклад биогенного вещества [5, 6] в морскую седиментацию – в океане в целом и его морях, а также конкретно по приводным зонам, во всем объеме вод океана (а также других геосфер).

Рассеянная форма осадочного вещества, распространенная во всех геосферах изучается от момента возникновения и до верхнего слоя осадков. Удалось впервые получить представление о реальном ходе седиментационных процессов, а не на основе умозрительных заключений или «балансных подсчетов» напрямую, в глобальных масштабах и во времени. Что же показали эти многолетние исследования, насколько верно заключение Н. М. Страхова, что осадочный процесс в морях механический, речной 80 % и только на 6–9 % биогенный?

Вклад речного осадочного материала в морскую седиментацию определяется прямым количественным распределением взвеси и ее состава от устья реки до пелагиали. Также разрезы удалось выполнить практически для всех крупных рек Мира [7, 8]. Среднее содержания взвеси в реках Мира 460–500 мг/л, среднее для вод Мирового океана 0.1–1 мг/л. При поверхностном подходе кажется, что реки действительно доминирующий фактор. Однако прямые исследования показали, что этот осадочный материал на 90–93 % выпадает в зоне смешения речных вод с содержащимися в них их коллоидами с морскими водами – природным электролитом. Здесь возникает явление глобальных масштабов – **маргинальный фильтр (МФ)**, описанный впервые в 1994 г. для рек Евразии [9], а затем для Амазонки, Заира и др. Это начало особого процесса **лавинной седиментации**. Речной материал сгружается на огра-

ниченном по площади участке дна в пределах солености около 15 ‰ (внешняя граница).

Маргинальный фильтр трехступенчатый (гравитационная, сорбционная и внешняя – биологическая ступени). Положение внешней границы зависит от годового режима стока и дальше всего на шельф он простирается во время весеннего паводка, когда реки сбрасывают за 2–3 недели 60–70 % годового стока (для горных рек – это время таяния ледников и снега в их верховьях). Открытое нами явление маргинального фильтра имеет не только важное фундаментальное значение – это главный депоцентр накопления речного осадочного вещества (а также терригенной органики). **Это вероятные бассейны нефтеобразования**. МФ имеет также большое значение для геохимии и для улавливания загрязнений.

В ходе оледенений (которых по современным данным было 8) за последний 1 млн. лет уровень океана неоднократно снижался на 100–120 м, что доказано многими независимыми методами. Это приводило к периодическому сбросу накопленного вещества из МФ на континентальный склон, а далее к основанию склона. Образование этого **второго глобального уровня лавинной седиментации** делает вероятным формирование здесь месторождений нефти и газа (глубина до 4–5 тыс. м).

Таким образом, материал речного стока оказывается на 9/10 сконцентрированным в местах лавинной седиментации, а его проникновение в пелагиаль ограничивается 1/10 от взвешенного речного стока, т. е. диктат речного стока ограничен только областями лавинной седиментации [10, 11].

Что же тогда, если не реки, определяет количество и состав осадочного вещества в пелагиали морей и океанов?

Наши прямые исследования рассеянного осадочного вещества показали, что царство речных взвесей действительно заканчивается в маргинальных фильтрах. За их границами главную роль играют другие факторы, связанные с осадочным веществом геосфер. Особое значение имеют материалы био-, аэро-, крио-, а местами антропосферы. Всего установлено 8 главных для седиментологии геосфер (семь внешних и одна внутренняя). Какой из факторов главный? Каждый может быть главным в соответствующих природных зонах (в аридной – аэрозоли, ледовой – криозоли и т. д.) [12–18].

Еще один из важнейших выводов общего значения касается вклада биоты (океанской биосферы) в ход осадкообразования. Исследования в сотнях рейсов во всех частях океанов велись нами совместно с биологами и микробиологами. Они показали огромное значение биогенной составляющей в осадконакоплении [19]. Полученные биологами материалы обобщены, прежде всего, на картах первичной продукции фитопланктона. Для нас это подготовка биогенной части рассеянного осадочного вещества (в единицах углерода). Суммарно вклад фитопланктона верхнего деятельного слоя (освещенный слой) определяется продолжительностью светового дня, количеством света необходимого для фотосинтеза в сочетании с поступлением биогенных и биофильных элементов. Если твердый речной сток рек Мира составляет около 18 млрд. т, а за пределы маргинального фильтра проникает всего 1.8 млрд. т, то за счет фотосинтеза образуется около 100 млрд. т $C_{орг.}$/год, а при учете других компонентов триады ($CaCO_3$+$SiO_{2ам}$+ОВ) фитопланктона – до 150 млрд. т. Реально **образование аутигенного биовещества за пределами влияния рек превышает поставку речных взвесей в десятки раз**! Таким образом, вклад биогенного фактора не 6–9 %, а 50–70 %; именно он во многом контролирует седиментацию в пелагиали, что и подтверждается прямыми определениями среднего состава донных осадков Мирового океана [12, 13]. Вклад в состав осадков биогенного вещества по сотням определений около 40–50%, а в доэоценовое время высоких температур – до 50–70 % [12]; следовательно, роль биогенной седиментации занижалась литологами в 5–10 раз.

Еще один важный вывод, связанный с биосферой: биогенное вещество, созданное фитопланктоном, – это первопища для всех организмов моря, а главный способ получения этой пищи – безвыборочная фильтрация с отделением взвеси от воды (глобальные биофильтры БФ-1 и БФ-2). Взвесь в пелагиали, превращенная в пищу, входит в жизненные циклы организмов (зоопланктон, бентос и нектон). Биологами проводились лабораторные и натурные эксперименты по скорости биофильтрации. Полученные цифры удивительны: весь объем вод Мирового океана отфильтровывается за 0.5–1 год, т. е. с геологической точки зрения мгновенно. На шельфе и в маргинальных фильтрах растет продукция планктона, поэтому скорость фильтрации здесь резко возрастает: время пребывания частиц здесь определяется сутками.

Тонкий осадочный материал не подчиняется закону Стокса, т.е. теоретически взвесь должна распространяться далеко и висеть в воде годами. Однако, перейдя в форму биогенных пеллетов, взвесь опускается с большой скоростью (до 0.5–1 км/сутки), что подтверждается нашими прямыми определениями с помощью седиментационно-геохимических ловушек. Вывод общего значения – **именно биогенный процесс (фотосинтез) переводит большую группу элементов (биогенных и биофильных) из растворенных форм во взвесь**, а далее эта растительная взвесь используется фильтраторами зоопланктона и бентоса, возникают трофические группировки организмов моря, элементы становятся частью пеллетного потока. Контейнерный транспорт осадочного вещества в пеллетах, объединенных внешней оболочкой,

определяет также проникновение органического вещества на большие глубины (защита от окисления и воздействия микробов). Пеллетный вертикальный транспорт осадочного вещества подтвержден и количественно охарактеризован по потокам, собранными ловушками, а также по фильтрации и данными по вертикальным потокам (абсолютным массам).

Особенно важен микроконтейнерный механизм для частиц тонких (коллоиды и наночастицы), которые в силу малых размеров могли бы существовать в виде облаков тонкого материала. Еще один вывод – принудительное осаждение тонких (мельче 0.05 мм) частиц фильтраторами, а в ряде случаев многократная фильтрация при осаждении глубинным зоопланктоном. Значительная часть микроконтейнеров на больших глубинах разгружается, их содержимое рассеивается («шрапнельный эффект), частицы теряют защиту, растворяются. **Этот процесс рециклинга биогенных элементов на вертикальных разрезах детально изучен также гидрохимиками** при наших совместных биогеохимических исследованиях взвеси и вертикальных потоков вещества.

Еще один вывод касается того, что биогенные факторы работают как бионасосы (фито) и как биофильтры (зоопланктон и бентос). Фитопланктон концентрирует растворенные формы вещества в плазму и панцири, а зоопланктон далее в пеллеты. Это определяет вертикальные потоки осадочного вещества на глубинах. Осаждение идет не частица за частицей, а принудительно. Таким образом, несмотря на большие потери, органическое вещество достигает донных осадков – потери в пелагиали в ходе осаждения достигают 99 %. Фильтрация планктона дополняется на дне еще фильтрацией организмами бентоса, а также работой организмов – собирателей, илоедов и др.

В аридных зонах терригенная часть взвеси и донных осадков – аэрозольная, что установлено прямыми исследованиями. Важные детали по осадочному веществу в геосферах будут приведены в докладах сотрудников ИО РАН [14, 15]. В местах выходов эндогенного вещества – осадки рудные, гидротермально-осадочные [20–22].

Проведенные за последние десятилетия исследования по седиментологии и геохимии показали, что положения традиционной геохимии литогенеза противоречат реальным фактам.

Несмотря на многолетние исследования, и отраженный в публикациях обширный новый материал, – старые представления о ходе современной седиментации еще сохраняются во всех отечественных учебных пособиях. Это тянет геологическую науку назад, особенно в сопоставлении с уровнем зарубежной науки и полученными в России данными по седиментологии и геохимии современных процессов.

Литература

1. *Лисицын А. П.* Атмосферная и водная взвесь как исходный материал для образования морских осадков / Тр. ИО РАН СССР, 1955. Т. 13. С. 16–22.

2. *Лисицын А. П.* Методы сбора и исследования водной взвеси для геологических целей / Тр. ИО РАН СССР, 1956. Т. 19. С. 204–230.

3. *Лисицын А. П.* Методика изучения взвеси с геологическими целями / Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1956. Т. 19. С. 204–230.

4. *Лисицын А. П.* Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы Мирового океана / Геология и геофизика, 2004. Т. 45, № 1. С. 15–48.

5. *Кравчишина М. Д.* Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав. М.: Научный мир. 2009. 264 с.

6. *Кравчишина М. Д., Мицкевич И. Н., Веслополова Е. Ф.* и др. Взаимосвязь взвеси и микроорганизмов в водах Белого моря / Океанология, 2008. Т. 48, № 6. С. 900–917.

7. *Гордеев В. В., Лисицын А. П.* Средний химический состав взвесей рек Мира и питание океанов речным осадочным материалом / Докл. АН СССР, 1978. Т. 238, № 1. С. 225–228.

8. *Гордеев В. В.* Геохимия системы река-море. М.: И.П. Матушкина И.И., 2012. 452 с.

9. *Лисицын А. П.* Маргинальный фильтр океанов / Океанология, 1994. Т. 34, № 6. С. 735–747.

10. *Лисицын А. П.* Лавинная седиментация и перерывы в осадкообразовании в морях и океанах. М.: Наука, 1988. 309 с.

11. *Лисицын А. П.* Закономерности осадкообразования в областях быстрого и сверхбыстрого осадконакопления (лавинной седиментации) в связи с образованием нефти и газа в Мировом океане / Геология и геофизика, 2009. Т. 50, № 4. С. 373–400.

12. *Лисицын А. П.* Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия. М., Наука, 1978. 392 с.

13. *Lisitzin A. P.* Sedimentation in the World Ocean. Tulsa: SEPM Spec. Bull., 1972. № 17. 128 pp.

14. *Лисицын А. П.* Морские ледовые отложения полярных областей и эпох оледенения и их значение для палеогеографии // Тр. XIX Междунар. географ. конгресса в Стокгольме, 1960. – М.: АН СССР, 1961. С. 33–43.

15. *Лисицын А. П.* Аридная седиментация в Мировом океане, рассеянное осадочное вещество атмосферы / Геология и геофизика, 2011. Т. 52, № 10. С. 1398–1439.

16. *Lisitsin A. P.* Oceanic Sedimentation. Lithology and Geochemistry. Washington, D.C.: Amer. Geoph. Union, 1996. 400 pp.

17. *Лисицын А. П.* Новый тип седиментогенеза в Арктике – ледовой морской, новые подходы к исследованию процессов / Геология и геофизика, 2010. Т. 51, № 1. С. 18–60.

18. *Лисицын А. П.* О типах морских отложений, связанных с деятельностью льдов / ДАН СССР, 1958. Т. 118. № 2. С. 373–376.

19. *Лисицын А. П.* Потоки вещества и энергии во внешних и внутренних сферах Земли // Глобальные изменения природной среды. Новосибирск: СО РАН, филиал ГЕО, 2006. С. 163–249.

20. *Лисицын А. П.* Тектоника и рудообразование в океанах // Гидродинамический анализ и закономерности формирования и размещения полезных ископаемых. Л.: ВСЕГЕИ, 1987. С. 32–55.

21. *Лисицын А. П.* Гидротермальные системы Мирового океана. Поставка эндогенного вещества // Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики. М.: Наука, 1993. С. 147–245.

22. *Лисицын А. П.* Геология Мирового океана в третьем тысячелетии – новые подходы достижения и перспективы // Новые идеи в океанологии. М.: Наука, 2004. Т. 2. С. 7–67.

Новые данные о микро- и наночастицах в реках и на границе река–море (на примере Северной Двины, бассейн Белого моря)

В. В. Гордеев[1], О. С. Покровский [2, 3]

[1] Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН, Москва

[2] Лаборатория георесурсов и окружающей среды (GET), Университет Тулузы, Франция

[3] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск

gordeev@ocean.ru, oleg@get.obs-mip.fr

Принято считать, что к взвешенным относятся частицы, которые задерживаются при фильтрации воды через ультрафильтры с размером пор 0.22–0.45 мкм, а то, что прошло через фильтр – относится в общей растворенной форме. Разделение взвешенной, коллоидной и истинно растворенной форм в зависимости от размеров составляющих их частиц показано на рис. [2] Ясно видно, что основная масса взвеси – это частицы микронного и субмикронного размера (за исключением частиц песчаной размерности). Вся коллоидная фракция полностью относится к частицам в диапазоне 1–100 нм, а истинно растворенная часть (менее 1 нм) это уже частицы молекулярного типа. **Таким образом, почти всю взвесь, а также коллоиды и истинно растворенные формы можно называть микро- и наночастицами.** Подчеркнем, что из-за больших методических трудностей изучение коллоидной и истинно растворенной форм элементов началось сравнительно недавно, а разделение шло только на взвешенную и общую растворенную формы.

Начиная с 2000 г. по настоящее время, под руководством акад. А. П. Лисицына выполняются системные многодисциплинарные исследования бассейна Белого моря. В 2013 г. вышел из печати уже 3-й том крупной коллективной монографии «Система Белого моря», готовится к печати заключительный 4-й том, который будет посвящен результатам изучения донных осадков моря. Важнейшей особенностью исследований по данной программе является не только охват всех основных геосфер Земли, но и включение временной развертки событий. За более чем 12 лет проведено более 40 морских и сухопутных экспедиций во все сезоны года, включая зимний, что позволило получить новые, иногда неожиданные результаты.

В докладе приводятся данные о поведении взвешенных, коллоидных и истинно растворенных форм многих микроэлементов в Северной Двине и зоне смешения речных вод с водами Белого моря. Большая часть представляемых материалов была опубликована в двух крупных работах авторов доклада с соавторами [1, 3].

Чаще других изучалось в разных эстуариях поведение **железа**. Поведение растворенного железа в МФ (маргинальном фильтре) Северной Двины в разные годы и сезоны мало отличается от поведения его в других реках Мира – концентрации экспоненциально снижаются с ростом солености, т. е. Fe всегда неконсервативно. Уже на начальных стадиях смешения вод начинается переход (флоккуляция) растворенного железа во взвешенное, а, точнее, формирование главным образом его коллоидной фракции в ассоциации с коллоидной фракцией РОУ (растворенного органического углерода), и этот процесс продолжается с увеличением солености, постепенно затухая при солености более 15–20 ‰. При этом происходит захват ряда микроэлементов, для которых аморфные Fe-органические флоккулы являются важным носителем.

Полученные в экспедициях по программе «Система Белого моря» оценки потерь $Fe_{раств.}$ в МФ Се-

верной Двины оказались разными в разные сезоны. Так в период зимней межени потери составляют около четверти от исходного потока, в период весеннего половодья потери заметно увеличиваются – до 70–87 %, в конце лета и осенью (октябрь) они снижаются до 60–65%. Такие потери вполне ожидаемы. В зимний период подавлены биогеохимические процессы и минимальна доля коллоидной формы железа. Тем не менее, к консервативному типу поведение $Fe_{раств}$. нельзя отнести даже в зимний период. Весной на пике половодья роль коллоидов становится наибольшей [3], что в результате приводит к высоким потерям $Fe_{раств}$ в зоне смешения речных и морских вод. Осенью активность всех процессов снижается, становятся меньше и потери $Fe_{раств.}$, хотя их уровень остается достаточно высоким (≥ 60 %). Для **растворенного Mn** типичным в МФ Северной Двины было неконсервативное поведение с повышением концентрации на ранних стадиях смешения пресных и соленых вод за счет десорбции со взвеси с последующим линейным снижением в сторону моря, тогда как для других микроэлементов, таких как **Cu, Zn, Ni**, имел место консервативный тип распределения. Полученные данные позволили существенно уточнить потери металлов в переходной зоне река/море, новые оценки оказались существенно ниже тех, которые ранее делались на основе измерений только в один сезон с наибольшими за год потерями. Учет сезонных изменений в поведении взвеси в эстуарии Северной Двины также привел к снижению оценок потерь взвешенного осадочного материала и уточнению объемов его выноса в открытое море.

Таким образом, такие интегральные параметры геохимического поведения растворенных и взвешенных веществ, как их потери в зоне МФ Северной Двины, показывают, что некоторые характерные особенности бассейна Северной Двины и всего Белого моря (высокая увлажненность, очень низкая мутность речных вод, высокое содержание в них органического вещества, не столь высокая биологическая активность, как в эстуариях других климатических зон и т. д.) являются, вероятнее всего, причинами менее активного воздействия седиментационных и биогеохимических процессов на речное осадочное вещество, что и приводит к существенно более низким потерям, чем в эстуариях рек умеренной и тропической климатических зон.

Подобный подход к отбору проб речной и эстуарной воды в основные сезоны года, специально разработанная методика разделения взвешенной, коллоидной и истинно растворенной фракций с помощью диализа in situ и применение высокочувствительного метода анализа фракций ICP-MS Agilent-7500 и Element XR IXCP-MS (анализы выполнялись во Франции) позволили впервые получить данные о поведении указанных фракций нескольких десятков элементов во всем диапазоне солености от реки к морю [3]. В зависимости от типа распределения в переходной зоне река/море все элементы были разбиты на следующие группы:

1. Элементы консервативного поведения с сильным (до 10 раз и более) возрастанием концентраций в сторону моря как общей растворенной, так и истинно растворенной фракций: Li, B, Na, Mg, K, Ca, Sr, Rb, Cs, Mo, U;

2. Элементы квазиконсервативного поведения и небольшим или умеренным (до трехкратного) ростом концентраций: V, As, Cr, Sb;

3. Элементы консервативного поведения с сильным снижением концентраций (больше трехкратного) в сторону моря – РОУ, Si, Mn (в марте);

4. Элементы консервативного поведения со слабым (менее двукратного) снижением концентраций: Ni, Cr, As, Co (все только в марте), Cu, Zn, Ga, Ge, Y, тяжелые РЗЭ (Gd–Yb);

5. Элементы неконсервативного поведения с флоккуляцией при низкой солености и значительными потерями в зоне МФ – Fe, Ti, Al, Zr, Hf, легкие РЗЭ (La– Eu);

6. Элементы неконсервативного поведения с пиком концентраций в диапазоне солености 2–5 ‰ (Ba, Mn) и 10–15 ‰ (Cd, Zn, Pb).

Следует отметить, что некоторые элементы попадают в разные группы в разные сезоны (основная причина данного факта связана с величиной и типом коллоидной фракции рассматривается ниже).

Основной вывод из представленных результатов состоит в том, что практически все рассмотренные элементы в общей растворенной форме в зоне смешения вод Северной Двины и Белого моря демонстрируют «классическое» поведение и разбиваются на группы вполне ожидаемые. **При этом для всех элементов неконсервативного поведения общей растворенной формы характерно именно консервативное поведение их истинно растворенной формы, что имеет важное значение для их геохимии.**

Еще более интересные и совершенно новые данные получены при анализе коллоидной фракции элементов (эта фракция была разделена с помощью разных диализных мембран на 3 части – 1, 10 (коллоиды с низким молекулярным весом) и 50KDa < 0,22 мкм (коллоиды с высоким молекулярным весом).

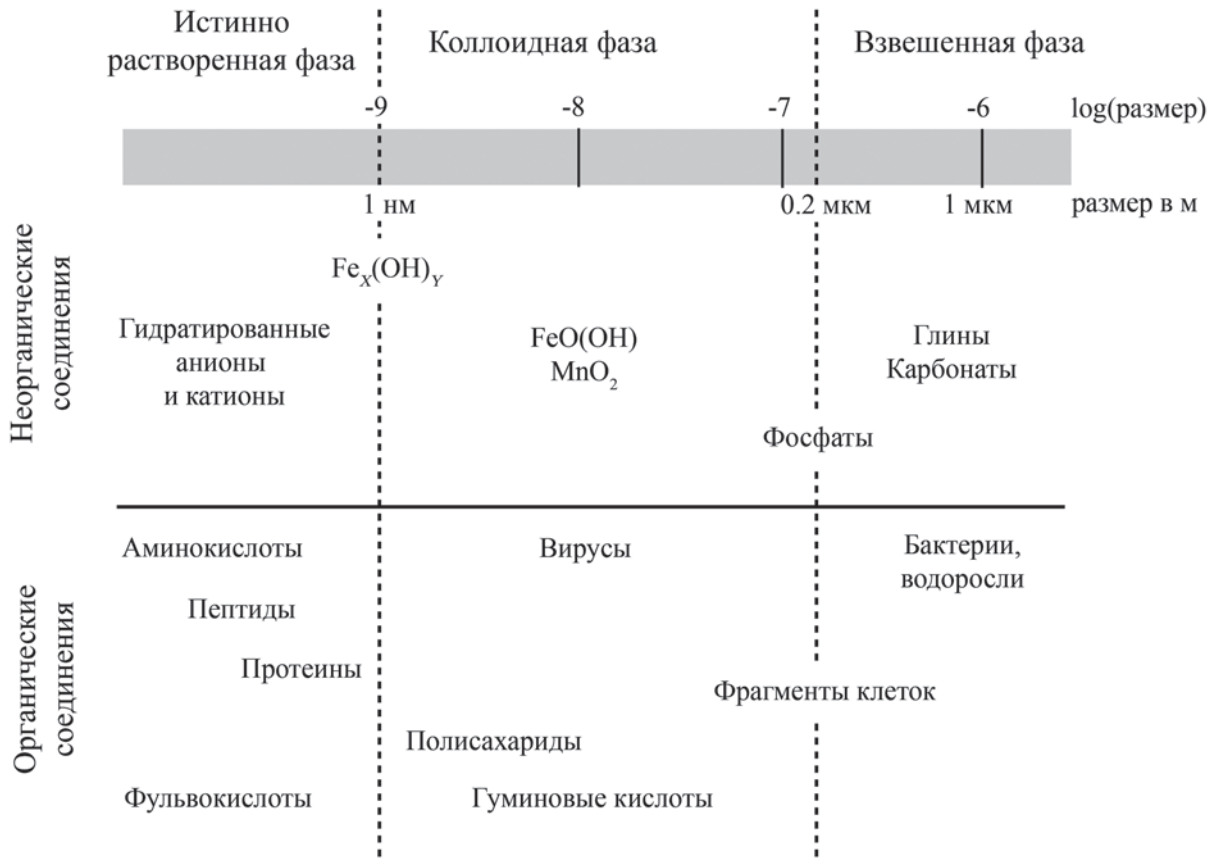
Выделяется 3 группы элементов по величине доли коллоидов:

1) От менее 10 до 20% – **Li, Mo, K, Si, Ca, Sr, Rb, Mg, B, Mo, Ba, Cs, P, U**

2) 20–40 % – **Sb, Mn, Zn, As, V, Y, Ni, Cd, Co, Cr, Ga, DOC, Cu**

3) 40–80 % – **Ti, Al, Hf, Pb, Zr,Yb, Dy, La, Er, Gd, Th, Ce, Pr, Nd, Fe**

С ростом солености доля коллоидной фракции снижается для всех элементов, но в разной степени.



Распределение минеральных и органических коллоидов как функция размеров в водных системах [2]

Наиболее сильное снижение имело место для наименее растворимых 3-х и 4-х валентных гидролизатов – Al, Fe, Ni, Zr. Для этих металлов коллоидная фракция снижается от 80–90 % в речной воде до 10–20 % при солености 15–20 ‰. Особенно резкое падение наблюдается для Fe во все сезоны года. Как и для РОУ, оно особенно сильно выражено летом и минимально в период льдообразования. Также значительно снижается доля коллоидной фракции для Mn и Pb при низкой солености. Напротив, в случае Cu и Ni снижение коллоидов намного меньше, не более 10 % во всем диапазоне солености. Снижение коллоидной фракции с ростом солености демонстрируют и другие элементы – V, Cr, As, Sb, REE и т. д.

Снижение коллоидной фракции сопровождается ростом истинно растворенной формы. Например, концентрация истинно растворенного Fe возрастает в пять раз. Флоккуляция коллоидов интенсивнее летом, что согласуется с высокой биоактивностью и фотодеградацией. Увеличение концентраций этих форм элементов за счет распада коллоидов означает, что они будут с большей легкостью проникать в открытые морские воды, поскольку даже элементы неконсервативного типа поведения в истинно растворенной форме ведут себя консервативно, т. е. без потерь в зоне МФ. А это означает, что **глобальное потепление климата в высоких широтах приведет к интенсификации процесса распада коллоидов и накоплению элементов в истинно растворенной форме с соответствующими последствиями для экосистем**.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-05-91055-НЦНИ, гранта НШ-2493.2014.5 и проекта «Микро- и наночастицы» Отделения наук о Земле РАН.

Литература

1. *Гордеев В. В., Филиппов А. С., Кравчишина М. Д.* и др. Особенности геохимии речного стока в Белое море В кн.: Система Белого моря. Т. II. Водная толща и взаимодействующие с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера. М.: Научный мир, 2012. С. 225–308.

2. *Buffle J., Leppard G. G.* Characterization of aquatic colloids and macromolecules: 1. Structure and behavior of colloidal material // Environ. Sci. Technol. 1995. V. 29. P. 2169–2175.

3. *Pokrovsky O. S., Shirokova L. S., Viers J.* et al. Transformation of C_{org}., trace element, and organo-mineral colloids in the mixing zone of the largest European Arctic river // Ocean Sci. Discuss. 2013. V.10. P. 1–58.

Оценка роли живого вещества в геохимии океана

Л. Л. Демина
Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва
l_demina@mail.ru

Живое вещество океана характеризуется рядом важных геохимических функций, главнейшими из которых служит трансформация химического состава морской воды и концентрирование химических элементов [1]. Известно, что концентрации макроионов морской воды (Cl, Na, K, Mg, Ca и Sr) практически не изменяются в пределах толщи вод открытого океана, тогда как концентрации микроэлементов в воде варьируют в зависимости от глубины, местоположения и сезона вследствие их вовлечения в биологические циклы и/или адсорбционного удаления с помощью микрочастиц. В микроэлементном составе карбонатных и кремневых биоминералов отражаются геологические процессы, влияющие на гидрохимию, циркуляцию вод и биологическую эволюцию океана.

В данном сообщении приведены количественные оценки и рассмотрены геохимические последствия включения микроэлементов в биологические циклы на разных стадиях геохимической миграции – от зоны смешения речных и морских вод т.е. от маргинального фильтра [11] до глубоководных частей океана, включая гидротермальные области. Для сравнения интенсивности процессов биоаккумуляции в геохимически разных районах океана предложен методический подход – оценка биоаккумуляционного потенциала, который учитывает не только содержание микроэлементов в биоте, но и ее биомассу; этот подход основан на главном отличительном свойстве живого вещества – продуцирование биомассы.

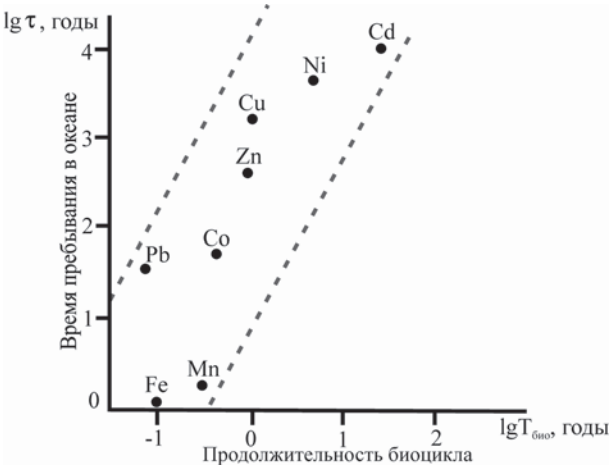
В результате обобщения многолетних исследований впервые сделана количественная оценка роли живого вещества в миграции и накоплении микроэлементов в различных районах океана. Показано, что преимущественное нахождение микроэлементов в геохимически подвижных формах обусловлено как прямым, так и опосредованным влиянием процессов биопродуцирования.

В маргинальном фильтре океана происходит интенсивная биоаккумуляция микроэлементов, при которой они многократно утилизируются биомассой биосообществ, фиксируются в биоминеральных скелетах и частично выбывают из дальнейшей миграции. Расчеты суммарного биологического поглощения микроэлементов и их массы в растворенной и взвешенной формах в воде показали, что биосообщества способны в течение года неоднократно (от 3 до 10 раз) переработать Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb и As. Важнейшую роль в биоседиментации играют планктонные сообщества, причем фитопланктон ежегодно задерживает около 95 % от общей массы микроэлементов, поглощаемых биотой. Двустворчатые моллюски (в расчете на целый организм) захватывают в десятки раз меньшие (по сравнению с фитопланктоном) массы микроэлементов, и еще на порядок меньшие массы задерживаются макрофитами. Этот порядок биопоглощения металлов соответствует биомассам доминирующих таксонов в прибрежных зонах. Отметим, что полученные автором оценки являются заниженными вследствие отсутствия достоверных данных по накоплению микроэлементов бактериальными сообществами прибрежных зон.

Автором впервые для микроэлементов оценена роль карбонатных раковин наиболее массовых представителей мидий *Mytilus spp.* в биоседиментации микроэлементов на литорали Черного, Балтийского и Белого морей (n = 248). Расчеты содержания микроэлементов на целый организм мидий с учетом средней весовой доли (сухой вес) раковин (90 %) и мягких тканей (10 %) со средней длиной раковин (35±15) мм показали следующее. В карбонатных раковинах сосредоточена преобладающая масса (от 60 до 92 %) Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, As, Se, Pb. Практически поровну (44–55 %) между массой раковин и мягких тканей распределены Zn, Hg и Co, в то время как преимущественно с мягкими тканями связаны лишь Ag и Cd. Отсюда можно предположить, что накопление и биоседиментация большинства исследованных микроэлементов в сообществах двустворчатых моллюсков происходит в значительной мере за счет процессов биоминерализации [3].

В океане вовлечение микроэлементов в биологические циклы фитопланктона приводит к важному геохимическому последствию – многократному ускорению миграции микроэлементов. Время биоциклов $\mathbf{T_{био}}$ в исследованной группе микроэлементов варьирует от ≤ 1 года (Fe, Mn, Co, Pb) до 100 лет (Cd). Время пребывания микроэлементов **ф** в океане изменяется в пределах от 10 (Mn, Fe) до >1000 (Ni, Cu, Cd) лет. Наибольшее ускорение миграции (свыше 100 раз), по нашим данным, выявлено для токсичных металлов (Pb, Zn, Cu, Cd), что имеет важное экологическое значение [8]. В группе металлов отмечается следующая тенденция: чем короче биоцикл, тем меньше время пребывания металла в океане (см. таблицу).

Результаты исследования микроэлементов в экосистемах глубоководных гидротермальных полей океана выявили связь между физико-химическими условиями среды обитания донных организмов, а также некоторыми биотическими параметра-



Зависимость между временем пребывания **ф** металлов в океане и продолжительностью их биологического цикла $\mathbf{T_{био}}$

ми, и концентрационной функцией гидротермальной фауны [2; 4–7; 9; 10; 12; 13]. Геохимические барьерные зоны маргинального фильтра и глубоководных гидротермальных полей океана характеризуются сопоставимо высокими биомассами, которые измеряются несколькими десятками кг на квадратный метр биотопа.

Сделана сравнительная оценка биоаккумуляционного потенциала микроэлементов в доминирующих сообществах, обитающих в различных биогеохимических обстановках океана: маргинальный фильтр, эуфотическая зона и пелагиаль открытого океана, а также глубоководные гидротермальные поля. В таблице приведены сравнительные данные по массам микроэлементов, поглощаемых интегральной биомассой доминирующих сообществ на единице площади четырех биотопов океана: маргинальный фильтр (планктон, мидии, макрофиты), эуфотическая зона океана (планктон), глубоководная донная фауна фоновых районов Атлантики и гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта (САХ).

Минимальный биоаккумуляционный потенциал выявлен для глубоководной донной фауны, характеризующейся минимальной биомассой. В эуфотической зоне океана в биомассе планктона накапливаются примерно в 100 раз большее количество каждого из исследованных микроэлементов. Еще более интенсивное накопление большинства микроэлементов, от 10 до 90 раз превышающее таковое для планктона эуфотической зоны открытого океана, происходит в интегральной биомассе маргинального фильтра. Однако предельно высокая интенсивность аккумуляции металлов обнаружена нами в биомассе донной фауны высокотемпературных гидротермальных полей САХ, где накапливается от 142 (Cd) до 63060 (Fe) мг/кв. м биотопа. Биоаккумуляционный потенциал донной фауны глубоководной гидротермали САХ в 10^4–10^5 раз выше, чем глубоководной фоновой донной фауны Атлантики. Марганец, показывающий близкие с Fe концентрации в гидротермальных флюидах, обладает пониженной способностью биоаккумуляции в гидротермальных организмах, по-видимому, вследствие пониженной (по сравнению с Fe) доли его биодоступных форм в воде. Можно предположить, что в процессе миграции из гидротермальных флюидов происходит разделение Fe и Mn в воде гидротермальных биотопов [6], обусловленное, по-видимому, различиями в кинетике их окислительно-восстановительных процессов. В фауне гидротермали для каждого из микроэлементов отмечается от двух до двадцати пяти раз более высокий биоаккумуляционный потенциал по сравнению с сообществами маргинального фильтра.

Таким образом, применение биоаккумуляционного потенциала позволяет получить сравнительную оценку роли живого вещества в современных процессах биоседиментации микроэлементов. Основная причина различий в интенсивности накопления металлов в разных районах океана, обусловлена, по-видимому, не только различиями в содержании микроэлементов в разных организмах, но и различиями в величинах их биомассы. Сравнение биоаккумуляционого потенциала разных сообществ показало, что донная фауна гидротермали является новым биологическим фильтром океана.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ведущих научных школ НШ-618.2012.5 (рук. ак. А. П. Лисицын), Программы Президиума РАН № 23 «Фундаментальные проблемы океанологии: физика, геология, биология, экология».

Биоаккумуляционный потенциал сообществ, обитающих в геохимически различных областях океана (мг/м² биотопа)

Металл	Маргинальный фильтр	Эуфотическая зона	Глубоководная котловина Атлантики	Глубоководная гидротермаль САХ
Mn	470	6.3	0.092	894
Fe	9128	105	0.35	63060
Co	19.4	0.5	0.005	258
Ni	78.5	1	0.012	1092
Cu	102	6.3	0.046	4272
Zn	656	24.7	0.128	17100
As	7.8	5.7	0.005	2142
Cd	7.1	0.3	0.002	142
Pb	87	4.19	0.011	1013

Литература

1. *Вернадский В. И.* Живое вещество в химии моря. Петроград. 1923. 217 с.

2. *Демина Л. Л.* О концентрационной функции донной фауны гидротермальных областей океана // Докл. АН, 2010. Т. 430, № 1. С. 114–118.

3. *Демина Л. Л.* К оценке роли глобальных биологических фильтров в геохимической миграции микроэлементов в океане. Маргинальный фильтр океана //Докл. АН, 2011. Т. 439, № 1. С. 114–117.

4. *Демина Л. Л., Галкин С. В.* О роли абиогенных факторов в биоаккумуляции тяжелых металлов в гидротермальной фауне Срединно-Атлантического хребта // Океанология, 2008. Т. 48, № 6. С. 847–860.

5. *Демина Л. Л., Галкин С. В.* Геохимические особенности биоаккумуляции некоторых тяжелых металлов в бассейне Гуаймас (Калифорнийский залив) // Океанология, 2009. Т. 49, № 5. С. 751–761.

6. *Демина Л. Л., Галкин С. В.* Полихета Альвинелла помпеяна – супертермофил и чемпион по металлам // Природа, 2010. № 8. С. 14–21.

7. *Демина Л. Л., Галкин С. В.* Биогеохимия микроэлементов в гидротермальных экосистемах. М.: ГЕОС, 2013. 260 с.

8. *Демина Л. Л., Лисицын А. П.* Сравнительная оценка роли глобальных биологических фильтров в геохимической миграции микроэлементов в океане // Докл. АН, 2013. Т. 449, № 6. С. 710–714.

9. *Демина Л. Л., Галкин С. В., Леин А. Ю., Лисицын А. П.* Первые данные по микроэлементному составу бентосных организмов гидротермального поля 9° 50'с.ш. (Восточно-Тихоокеанское поднятие) // Докл. АН, 2007. Т. 415, № 4. С. 528–531.

10. *Демина Л. Л., Галкин С. В., Дара О. М.* Особенности накопления металлов в раковинах двустворчатых моллюсков глубоководных гидротермальных областей океана // Геохимия. 2012. № 2. С. 147–163.

11. *Лисицын А. П.* Маргинальный фильтр океанов // Океанология, 1994. Т. 34, № 5. С. 735–747.

12. *Demina L. L., Holm N. G., Galkin S. V., Lein A. Yu.* Concentration function of the deep-sea vent benthic organisms // Cahier de Biologie Marine, 2010. V. 51. P. 369–373.

13. *Demina L. L., Holm N. G., Galkin S. V., Lein A. Yu.* Some features of the trace metal biogeochemistry in the deep-sea hydrothermal vent fields (Menez Gwen, Rainbow, Broken Spur at the MAR and 9°50'N at the EPR): a synthesis // J. Marine Systems, 2013. V. 126. P. 94–105.

Количество, состав и свойства рассеянного осадочного вещества (взвеси) в мировом океане

М. Д. Кравчишина, А. П. Лисицын

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

kravchishina@ocean.ru, lisitzin@ocean.ru

Более полувека в лаборатории физико-геологических исследований ИО РАН проводится исследование рассеянного осадочного вещества в водной толще морей и океанов для геологических целей [8, 9, 11, 12]. Изучение морской взвеси дает информацию о причинно-следственных связях современного осадочного процесса (от источника вещества до осаждения в донных осадках) и является надежной основой для количественных оценок этого процесса. Для геохимиков и литологов взвесь представляет интерес как материал для образования донных осадков и как одна из форм существования химических элементов в морской воде.

В полидисперсной системе морской воды (кроме газов) принято выделять три основных компонента: растворенные, коллоидные (высокодисперсные системы или наночастицы) и взвешенные (средне- и грубодисперсные системы или микрочастицы). Взвешенные частицы наименее изучены в геохимии в силу ряда причин. 1. Они гетерогенны: включают минеральные и биогенные (фитопланктон, детрит, отчасти бактериопланктон) частицы. 2. Могут проявлять свойства некоторых коллоидов и в то же время подчиняться закону Стокса. 3. Участвуют в биогеохимических процессах в качестве первостепенного реагирующего вещества или катализатора, подвергаются безвыборочной биофильтрации организмами зоопланктона и бентоса. 4. Совершают межфазовые переходы, способны сохранять (агрегативная устойчивость) или утрачивать (коагуляция) межфазовую поверхность и поверхностную энергию. Морская взвесь – это самое крупное на Земле скопление сорбента.

По своему происхождению частицы морской взвеси бывают: 1) терригенные; 2) биогенные; 3) хемогенные; 4) вулканогенные и 5) космогенные [8]. Чаще всего их делят на два типа: минеральные и биогенные. Выделяют частицы автохтонные (продуцируемые в самом водоеме – фитопланктон и детрит) и аллохтонные (поступающие с суши).

Материалы, методы и подходы

Работа основана на батометрических пробах взвеси, собранных в экспедициях Института океа-

нологии им. П. П. Ширшова РАН в 2000–2013 гг. в морях разных климатических зон (Белом, Карском, Каспийском и Черном), в Атлантическом океане и Антарктике. Всего около 8000 проб. Горизонты отбора проб выбирали на основе данных гидрофизического зондирования. При определении количественных показателей взвеси использовали стандартные методы, основные из которых: фильтрационный (фильтрация под вакуумом через мембранные фильтры) и кондуктометрический (анализ количества и гранулометрического состава с помощью счетчика Коултера Multisizer 3 фирмы Backman Coulter) [4, 11]. Пробы взвеси подвергались химическому и минералогическому анализам по методикам, принятым в геологии для морских донных осадков и адаптированных для анализа малых навесок взвешенного вещества. Описание методик можно найти в работах [2–13].

Важным представляется разработка региональных алгоритмов расчета концентрации взвеси и хлорофилла «а» по спутниковым данным на основе многолетних натурных измерений, охватывающих всю акваторию моря или океана [5, 12]. Эта методика успешно применяется для создания региональных алгоритмов не только в открытом океане, но и в морях арктического бассейна (Белом, Баренцевом, Карском и Лаптевых), где эта задача трудноразрешима.

Натурные измерения – «точечные» в пространстве и «мгновенные» во времени – могут испытывать более сильные вариации, чем спутниковые расчетные данные, осредненные по площади (2×2 км) и во времени (сутки–месяц–год). Спутниковые данные позволяют адекватно оценить изменчивость концентрации взвеси в деятельном (биогеохимически активном) слое водной толщи [5, 12]. На основе этих данных впервые дана оценка сезонной и межгодовой изменчивости концентрации взвеси и хлорофилла «а» (пигмент – маркер фитопланктогенного (автохтонного) органического вещества) в Белом море. Сезонная изменчивость сильнее выражена в областях, подверженных интенсивному речному стоку. Относительные различия между среднегодовыми значениями в разные годы не превышают 18 % для взвеси и 8 % для хлорофилла «а» и статистически незначимы. Оценка межгодовых линейных трендов концентрации взвеси, хлорофилла «а» и ряда других характеристик показала отсутствие значимого тренда за рассматриваемый период.

Взвешенные частицы в морской воде имеют свойство рассеивать акустические волны и оптическое излучение, непосредственно воздействуя на распространение звука и света. Эти свойства частиц используются для получения пространственно-временных характеристик распределения взвеси на морской акватории с детализацией картины, недостижимой при использовании традиционных методов измерения взвеси [15].

Обсуждение результатов

По нашим подсчетам количество взвеси во всем объеме вод Мирового океана ($1.3324 \cdot 10^9$ км^3 [17]) составляет примерно 670 млрд. тонн. Все эти частицы в конечном итоге формируют донные осадки океана. Выделены наиболее биогеохимические активные взвесенесущие слои – это верхний деятельный слой и пограничная зона вода – донный осадок.

В верхнем деятельном слое океана продуцируется около 110 млрд. тонн взвешенных частиц в год, что во много раз превышает их поступление с континентов [9]. Около 70–95 % (для разных рек) взвешенных веществ речного стока осаждается в области маргинального фильтра (МФ) реки. Концентрация взвеси уменьшается экспоненциально по мере увеличения солености воды от 0.2 до 30 . Бьльшая часть взвеси (особенно в фотической зоне) представлена биогенными частицами (до 60–90 %): фитопланктон и детрит. Хлорофиллсодержащий фитопланктон (а не только детрит) обнаружен ниже фотической зоны на больших глубинах в открытом океане и в шельфовых морях. Современная пелагическая седиментация на 60–90 % обусловлена сложными биогеохимическими процессами, а не просто механическим разносом и фракционированием твердых фаз согласно гидродинамической концепции [16].

Данные по гранулометрическому составу взвеси и скорости биогеохимических процессов в зоне вода/донный осадок показали, что аномально большая биомасса микроорганизмов в пограничном жидком флоккулированном слое (над осадком) способствует агрегированию взвешенных частиц и преобразует в этом слое вещество взвеси в вещество осадка (ранняя стадия диагенеза) [7]. Это явление объясняет тот факт, что состав взвеси (гранулометрический, минеральный и химический) и поверхностного слоя донных осадков из одних и тех же акваторий, как правило, значительно различается. **Концепция «живого океана» – это одно из важнейших открытий в океанологии второй половины XX века** [10].

Средняя массовая концентрация взвеси в океане составляет около 0.5 мг/л, а в ряде шельфовых морей может превышать 1 мг/л.

Взвесь, как правило, имеет микронные и субмикронные размеры. Основу взвешенного вещества составляют две гранулометрические фракции: 1) 0.4–10 мкм – пелитовая, 2) >10 мкм – мелко- и крупноалевритовая. Песчаная фракция (отдельные частицы детрита, крупные клетки фитопланктона, фекальные пеллеты, вторичные частицы – крупные агрегаты) встречается гораздо реже. Эта фракция седиментационно неустойчива и формирует основу вертикальных потоков вещества. Деление на фракции здесь и далее проводится согласно классификации Безрукова и Лисицына для морских дон-

ных осадков [1], принятой в ИО РАН и лежащей в основе всех карт типов донных осадков в Атласе океанов ГУНК МО СССР 1974–1980 гг.

Наиболее распространенный тип взвеси – алеврито-пелитовый полидисперсный, т. к. содержание каждой из изученных фракций редко превышает 50 % (по объему). Продуктивные районы открытой части Атлантического океана, как правило, отличаются повышенным содержанием во взвеси мелкоалевритовой фракции, а олиготрофные районы – более высоким содержанием пелитовой фракции. В шельфовых морях арктической зоны повышенное содержание пелитовой фракции (≥ 70 %) маркирует траектории распространения трансформированных речных вод; содержание терригенных частиц и доля пелитовой фракции уменьшается по мере удаления от устьев рек.

Взвешенное вещество обладает значительной удельной поверхностью (до 18 тыс. $см^2$/мл), а ее частицы – высокой физико-химической и биогеохимической активностью. Значение этого фактора возрастает с увеличением доли тонкодисперсных частиц, преимущественно минеральных. По мере уменьшения медианного диаметра частиц, их удельная площадь поверхности возрастает согласно степенной зависимости (для изученных морей $R^2 = 0.9$ при $n \approx 100$), что косвенно указывает на увеличение сорбционной емкости взвешенного в воде вещества. Эти процессы усиливаются в области МФ реки (максимальное значение площади поверхности и обилия бактериопланктона установлено авторами в пределах коагуляционно-сорбционной ступени фильтра), в слое пикноклина и в нефелоидном слое в толще воды, в районах проявления гидротермальной активности и т. п.

В кристаллической фазе взвешенных в воде частиц преобладают, как правило, глинистые минералы. В шельфовых морях, подверженных интенсивному речному стоку, практически повсеместно присутствует тонкодисперсная обломочная часть минералов (кварц и полевые шпаты).

Распределение химических элементов во взвеси, также как и в донных осадках, подчиняется правилам фракций. Содержание $C_{орг}$ и большой группы микроэлементов (Al, Fe, As, Co и др.) возрастает по мере увеличения содержания пелитовой фракции во взвеси за счет адсорбции из морской воды. Во взвеси механическое фракционирование химических элементов дополняется (контролируется) биологической дифференциацией (биофильтрация, биогеохимические процессы, в т.ч. бактериальная деятельность). Распределение микроэлементов во взвеси в значительной мере определяется распределением их в биогенных объектах [2].

Распределение этих частиц в пространстве и по вертикали в водной толще далеко не хаотично, а подчиняется четырем законам зональности Безрукова–Лисицына (климатическая, тектоническая, вертикальная и циркумконтинентальная) и контролируется местными гидрологическими фронтами.

Впервые авторами показано, что взвесь не может служить критерием оценки последствий потепления климата в арктической и субарктической природной зоне. Наши данные [5, 11] и данные литературы [14] позволили заключить, что концентрация взвеси и ее состав – сравнительно консервативная характеристика, которая не подвержена значимым колебаниям за рассматриваемый период (2000–2013 гг.).

Авторы выражают благодарность В. П. Шевченко, А. А. Клювиткину, А. Н. Новигатскому, Н. В. Политовой, А. С. Филиппову за помощь в сборе материала.

Исследования поддержаны программой № 23 фундаментальных исследований Президиума РАН «Трансевропейский меридиональный морской эколого-геохимический разрез», грантом Президента РФ № НШ-2493.2014.5, грантами РФФИ № 12-05-91055-НЦНИ_а, 12-05-00210-а, 13-05-00618-а, 14-05-00769-а, 14-05-00875-а, 14-05-00223-а, проектом ОНЗ РАН № 5 «Наночастицы...».

Литература

1. *Безруков П. Л., Лисицын А. П.* Классификация осадков современных морских водоемов // Геологические исследования в Дальневосточных морях. М.: АН СССР, 1960. С. 3–14. (Тр. Ин-та океанологии. Т. XXXII).

2. *Демина Л. Л., Гордеев В. В., Галкин С. В.* и др Биогеохимия некоторых тяжелых металлов и металлоидов на разрезе эстуарий реки Оби – Карское море // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 771–784.

3. *Клювиткин А. А., Зернова В. В., Кравчишина М. Д.* и др. Распределение фитопланктона и взвеси в Атлантическом океане в октябре-ноябре 2002 г. // Комплексные исследования Мирового океана – проект «Меридиан». Ч. I. – М.: Наука, 2008. С. 270–294.

4. *Кравчишина М. Д.* Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав. – М.: Научный мир, 2009. 263 с.

5. *Кравчишина М. Д., Буренков В. И., Копелевич О. В.* и др. Новые данные о пространственно-временной изменчивости концентрации хлорофилла «а» в Белом море // Докл. РАН. 2013. Т. 448. № 3. С. 342–348.

6. К*равчишина М. Д., Дара О. М.* Минеральный состав взвеси Белого моря // Океанология. 2014. Т. 54. № 2. С. 1–14.

7. *Леин А. Ю., Кравчишина М. Д., Политова Н. В.* и др. Трансформация взвешенного органического вещества на границе вода-дно в морях Российской Арктики (по изотопным и радиоизотопным данным) // Литология и полезные ископаемые. 2012. № 2. С. 115–145.

8. *Лисицын А. П.* Атмосферная и водная взвесь как исходный материал для образования морских осадков // Тр. Ин.-та океанологии. 1955. Т. XIII. С. 16–22.

9. *Лисицын А. П.* Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 438 с.

10. *Лисицын А. П.* Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы «живого океана» // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 1. С. 15–48.

11. *Лисицын А. П., Кравчишина М. Д.* Геолого-геохимические методы исследования взвеси // Система Белого моря. Т. III. М.: Научный мир, 2013. С. 43–52.

12. *Лисицын А. П., Кравчишина М. Д., Копелевич О. В.* и др. Пространственно-временная изменчивость концентрации взвеси в деятельном слое Белого моря // Докл. РАН. 2013. Т. 453. № 4. С. 440–445.

13. *Немировская И. А., Кравчишина М. Д., Артемьев В. А., Травкина А. В.* Изменчивость взвеси и органических соединений в поверхностных водах Атлантического и Южного океанов (по материалам экспедиционных исследований в 57-й РАЭ) // Проблемы Арктики и Антарктики. 2013. № 1 (95). С. 31–43.

14. *Сергеева В. М.* Пространственно-временная изменчивость фитопланктона в морях Западной Арктики (в Чукотском море и море Бофорта). Автореф. дисс. на соискание уч. степени к. б. н. М.: ИО РАН, 2013. 24 с.

15. *Серебряный А. Н., Кравчишина М. Д., Пака В. Т., Лисицын А. П.* Временная изменчивость распределения взвеси на суточной станции в Двинском заливе Белого моря по данным ADCP – первые исследования новыми методами // Геология морей и океанов. Т. III. Матер. XX Междунар. науч. конф. – М.: ГЕОС, 2013. С. 78–82.

16. *Страхов Н. М.* Основные черты гидродинамического режима океанской водной толщи. Взвеси // Океанология. Химия океана. Т. 2. М.: Наука, 1979. С. 30–51.

17. *Charette M. A., Smith W. H. F.* The volume of Earth's ocean // Oceanography. 2010. V. 23(2). P. 112–114.

Геохимия углеводородов в седиментационных процессах в океане

И. А. Немировская

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва

nemir@ocean.ru

Рассмотрены основные закономерности поведения углеводородов (УВ) в седиментационных процессах в системе: аэрозоли – лед – вода – взвесь – донные осадки. Изучение общих тенденций преобразования УВ в водной толще в процессе седиментации и на границе вода-осадок до начальной стадии литогенеза является необходимым при исследовании состава и типа органического вещества (ОВ) донных осадков, а также в биогеохимическом, нефтегазогенетическом и экологическом аспектах. Исследование УВ было проведено в глобальном масштабе с охватом практически всех климатических зон и даже в таких малодоступных и малоизученных областях высоких широт как Арктика и Антарктида. При этом определяли не только содержание и состав УВ, но и их распределение относительно других органических соединений (ОС) – $C_{орг}$, липидов, хлорофилла, а в воде концентрации и состава взвеси [2].

Основной источник УВ – фитопланктон [2, 4]. Биологическое продуцирования УВ в океане носит глобальный характер. Оценить количество синтезируемых УВ довольно сложно. Считается, что в Мировом океане путем фотосинтеза ежегодно продуцируется от 3 до 12 млн т УВ. Наиболее реальная оценка – 12 млн т УВ в год. В основном, это УВ алифатического строения, доля полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) составляет 2.7 тыс т/год, а бенз(а)пирена – 0.025 тыс. т/год. Важно подчеркнуть, что одновременно с биосинтезом УВ с такой же интенсивностью происходят процессы разложения этой автохтонной органики. В силу этого биогенные УВ и ПАУ, постоянно присутствующие в морской среде, не только не оказывают какого-либо вредного воздействия на морские сообщества и экосистемы, но, скорее всего, способствуют поддержанию их стабильности за счет участия в сложных процессах метаболизма в море [4]. Поэтому распределение антропогенных УВ происходит на устойчивом природном фоне. УВ гидрофобны и сорбируются в геохимических барьерных зонах . Поэтому концентрирование УВ происходит на границах раздела вода/атмосфера, атмосфера/криосфера, вода/взвесь, река/море, вода/донные осадки.

Изучение аэрозолей и поверхностных вод в юго-восточной Атлантике показало, что распределение концентраций УВ обусловлено влиянием трех основных источников: терригенных – из аридных районов (пустыни и саванны), антропогенных с континента и от судоходства, а также морских. Наиболее высокие концентрации УВ в аэрозолях приурочены к зоне, находящейся под влиянием пере-

носа пыли из африканских пустынь, а наименьшие к Гвинейскому заливу, находящемуся под влиянием гумидной зоны. Наблюдаются зависимости между потоками литогенной части аэрозолей, УВ и липидами: $r_{\text{потоки}\ (\text{аэр.-УВ})} = 0.80$; $r_{\text{потоки(аэр-лип.)}} = 0.75$; $r_{\text{потоки(УВ-лип.)}} = 0.91$. Увеличение продуктивности поверхностных вод в Южном океане вызывает преимущественный рост содержания взвеси и хлорофилла «а». В наиболее судоходных акваториях возле берегов Европы, в Северном и Балтийском морях поступление нефтепродуктов вызывает резкое увеличение концентраций УВ (даже превышающих ПДК для нефтяных УВ) [2]. Поэтому Восточный шельф Атлантического океана, Северное и Балтийское моря можно отнести к зоне стабильного нефтяного загрязнения. Напротив, африканский шельф юго-восточной Атлантики – к фоновым районам (рис. 1).

При изучении снежно-ледяного покрова было установлено, что толщина снега и льда влияет на содержание взвеси и ОС во взвеси в большей степени, чем в растворенной форме. В импактных районах (устье Северной Двины) концентрирование УВ происходит в снеге и верхних слоях льда, так как основной их источник – атмосфера; в фоновых акваториях – в нижних слоях льда. Несмотря на низкие температуры, водоросли активно развиваются в однолетнем и растущем льду, особенно на границе лед/вода, где их биомасса (по хлорофиллу «а») значительно выше, чем в верхних слоях и в подледной воде. При этом под плотным слоем фирна в нижних слоях льда при больших концентрациях ОС (содержание хлорофилла увеличивалось от 0.19 в слое 0–30 см до 112 мкг/л, а УВ – от 13 до 61 мкг/л) может происходить даже образование сероводорода (бухта Ленинградская моря Лазарева, прибрежный район Антарктиды).

Процессы деструкции УВ начинаются в фотическом слое и продолжаются в нижележащих водах. Вертикальный перенос биосинтезированного ОВ, а вместе с ним и УВ из поверхностных вод в глубинные осуществляется крупной взвесью (~150 мкм), которая включает в себя агрегаты детритного материала и мезопланктона. Состав УВ в крупных взвесях (сепарационной и сестоне) различается и кардинально отличается от воды и фильтрационной взвеси. Алканы фильтрационной взвеси близки к растворенным алканам. Состав УВ сепарационной взвеси имеет смешанный автохтонно-аллохтонный характер. Напротив, в сестоне терригенные гомологи имеют подчиненное значение, так как в их составе преобладают биогенные автохтонные соединения. Биогенное осадочное вещество по мере осаждения в основной своей части растворяется, причем скорость выхода разных компонентов различается, т.е. идет сепарация исходного вещества по глубине. Поэтому состав УВ, поступающего на дно, отличается от состава исходных УВ. Большая доля антропогенных УВ во взвеси приводит к тому, что даже при значительном увеличении содержания биогенной взвеси, доля автохтонных компонентов возрас-

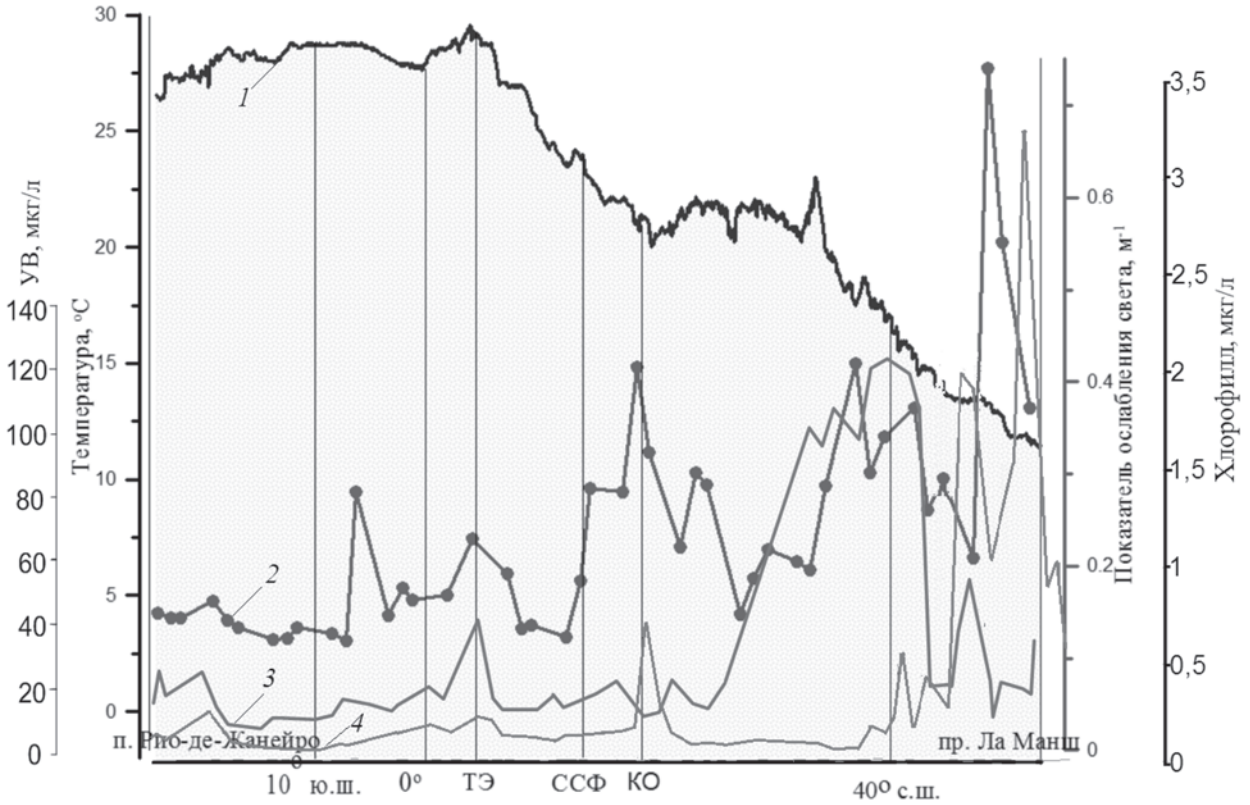


Рис. 1. Распределение в поверхностных водах в мае 2012 г. температуры (1), показателя ослабления света (2), УВ (3) и хлорофилла «а» (4) на разрезе: п. Рио-де-Жанейро – Датские проливы. ТЭ – термический экватор, ССФ – Северный субэкваториальный фронт, КО – Канарские о-ва

тает медленно. В самой фильтрационной взвеси редко доминируют автохтонные УВ, чаще всего – высокомолекулярная антропогенная группа с примесями компонентов морского происхождения. В таких условиях очень трудно определить в составе УВ аллохтонные компоненты, так как содержание (по массе) в них пелитовой фракции ничтожно. Лишь по мере выпадения всех фракций взвеси (включая мелкоалевритовую) в конечной стадии седиментации возможно фиксировать поступление на дно аллохтонных УВ, а также их состав до раннедиагенетических преобразований.

Интенсивная трансформация УВ происходит в маргинальных фильтрах рек (геохимический барьер река-море). По модели, предложенной академиком А. П. Лисицыным, этот барьер состоит из 3-х основных зон, принципиально различающихся по их седиментационным функциям. В гравитационной зоне из-за подпруживания речных вод морскими происходит осаждение песчано-алевритовых фракций, а с ними гидрофобных УВ, выносимых рекой. В физико-химической зоне с ростом солености морской воды наблюдается переход растворенных УВ во взвесь (зона флоккуляции и коагуляции, рис. 2, а). Эта зона характеризуются высокой мутностью вод и затрудненным фотосинтезом. Поэтому загрязняющие вещества, поступающие с речным стоком, не попадают в открытые района моря, и мнение о том, что основное загрязнение несут реки, явно преувеличено.

После осаждения различных соединений (в том числе УВ, рис. 2, б) с просветлением воды происходит развитие фитопланктона и возникает биологическая зона (ассимиляция и трансформация растворенных веществ минерального и органического состава) % «фитопланктонный насос» [1]. В воде концентрации УВ вновь увеличиваются (рис. 2, а). Разложение автохтонных УВ в процессе седиментации приводит к уменьшению их содержания в осадках в этой зоне маргинального фильтра (рис. 2, б). Действительно, в процессе седиментогенеза возрастает роль липидов среди других классов ОВ, а в самих липидах трансформация приводит к избирательному сохранению высокомолекулярных УВ. Приливно-отливные явления в водах разреза приводят к дополнительной изменчивости всех показателей. Поэтому не наблюдалось плавного увеличения солености и УВ.

Общая тенденция трансформации алифатических УВ в процессе седиментации ведет к исчезновению алканов, а среди них в первую очередь лабильной низкомолекулярной фракции, и возрастанию относительного содержания высокомолекулярных наиболее устойчивых алканов, а также нафтено-ароматических соединений. Гидрофобное связывание высокомолекулярных алканов, видимо, в разной степени охватывает разные фракции взвеси. Поэтому большая часть антропогенных соединений выпадает в мелководной зоне. Накопление антропогенных УВ вместе с терригенными может быть объяснено плохой сортированностью песчано-илистого материала портовых акваторий и отложений в устьевых участках рек. В отдельных акваториях в поверхностном слое донных осадков в составе УВ наблюдалось значительное содержание низкомолекулярных алканов. Относительное преобладание антропогенных и планктоногенных УВ на мелководье может быть обусловлено присутствием лишь единичных крупнодисперсных включений аллохтонного материала. Кроме того, доминирование

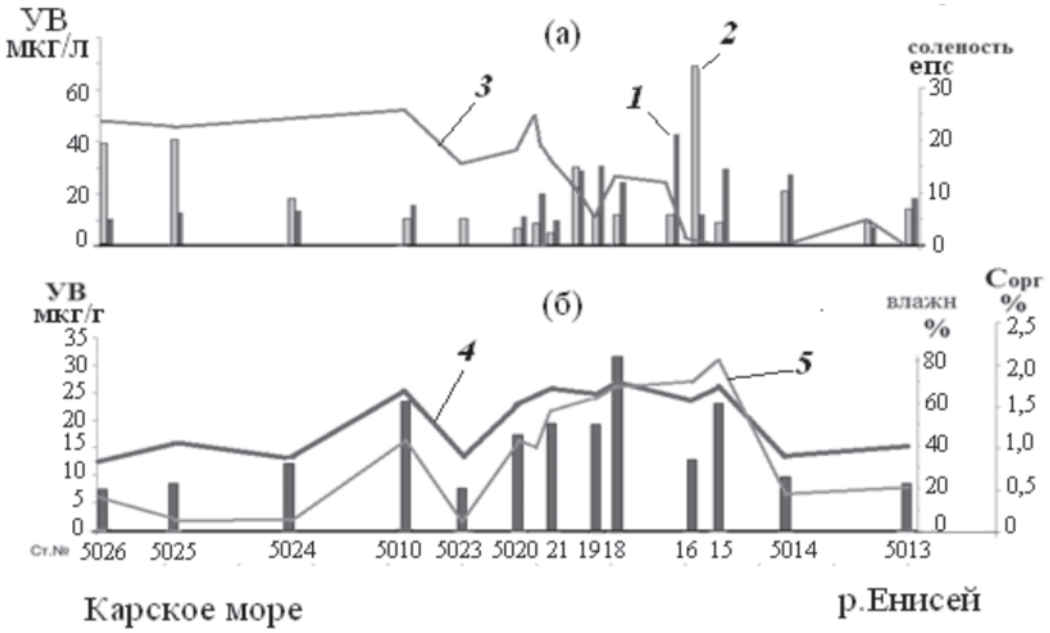


Рис. 2. Распределение на разрезе р. Енисей — Карское море: (а) в поверхностных водах концентраций УВ в растворенной (1), взвешенной (2) формах и солености (3), (б) в донных осадках концентраций УВ (столбцы), влажности (4), $C_{орг}$ (5) летом 2011 г.

низкомолекулярных алканов установлено в осадках в районах месторождений (Штокманское месторождение в Баренцевом море и Кравцовское месторождение в Балтийском море) [2]. Отсутствие явной взаимосвязи в этих акваториях между дисперсностью осадков и содержанием в них $C_{орг}$ и УВ, а также учитывая распределение молекулярных маркеров в составе УВ, позволяет предположить существование источника УВ, генетически не связанного с взвесью и седиментационными процессами. Таким источником может быть просачивание УВ из осадочной толщи и трансформация на границе вода/дно. В районах, где распространены флюидные потоки, на поверхности осадков происходит развитие нефтеокисляющих микроорганизмов [3]. Видимо, поэтому в составе алканов наряду с алканом фитопланктона н-C_{17} наблюдалось увеличение микробиального гомолога н-C_{16} [2] (рис. 2). При этом в поверхностном слое осадков, где процессы трансформации ОВ имеют большую интенсивность, доля гомолога н-C_{16} повышена по сравнению с нижележащими горизонтами осадочной толщи. Нефть в зоне сипов представляет легко подвергается микробному окислению [3].

В заключении необходимо отметить, что поведение УВ в процессах седиментогенеза определяется общими геохимическими закономерностями распределения вещества в океане, т.е. циркумконтинентальной, климатической, вертикальной и гидротермальной зональностью. Существенные различия в содержании и составе УВ в воде, взвеси и донных осадках чаще всего обусловлены интенсивной трансформацией УВ в водной толще и на границе вода/дно. Очевидно, что реконструировать исходный состав УВ донных осадков только на основе трансформационных процессов, так же как объяснять эти трансформации только расстоянием от берега – невозможно. Это связано с большими и быстро меняющимися по площади скоростями седиментации, а также близкой локализацией (часто совпадающей) различных источников УВ.

Литература

1. *Лисицын А. П.* В кн.: Океанология на старте XXI века. М.: Наука, 2008. С. 159–224.

2. *Немировская И. А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир. 2013. 432 с.

3. *Патин С. А.* Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: ВНИРО, 2008. 507 с.

4. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Chapter 4:Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo: AMAP, 2007. 87 p.

Вертикальные и горизонтальные потоки микро- и наночастиц в Белом море: 15 лет исследований

А. Н. Новигатский, А. П. Лисицын, В. П. Шевченко, А. А. Клювиткин, М. Д. Кравчишина, А. С. Филиппов, Н. В. Политова

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва

novigatsky@ocean.ru

Введение. Потоки вещества в толще вод от поверхности до дна являются прямой (инситной) основной количественной характеристикой при изучении осадкообразования, позволяют в динамике и во времени изучать процессы современной седиментации рассеянного вещества и его преобразования при прохождении через водную толщу. Возникает возможность измерять количество и состав вещества, поступающего на дно. Поток определяется количеством вещества, проходящего через единицу площади в единицу времени (мг/см^2/сутки, г/м^2/год), и соответствует абсолютной массе осадконакопления. Изучение рассеянного осадочного вещества в толще вод обеспечивается внедрением в практику исследований седиментационных ловушек разных типов, которые являются важными частями глубинных автоматических седиментационных обсерваторий – станций круглогодичного изучения водной толщи на разных глубинах. Седиментационная обсерватория – это (кроме ловушек) серия приборов для непрерывного и синхронизированного во времени изучения вертикальных потоков осадочного вещества, изменений прозрачности (мутности), определения скорости и направления течений и многих других параметров [7].

Материалы и методы. Сбор рассеянного осадочного вещества методом глубинных автоматических седиментационных обсерваторий в Белом море выполняется, начиная с 2000-го года по настоящее время, в рамках проекта «Система Белого моря» [7]. Всего было поднято 17 седиментационных обсерваторий разной комплектации с седиментационными ловушками разных систем и измерителями течений (рис. 1). За время исследований получено около 200 проб осадочного материала из седиментационных ловушек с разных горизонтов и экспозицией в пре-

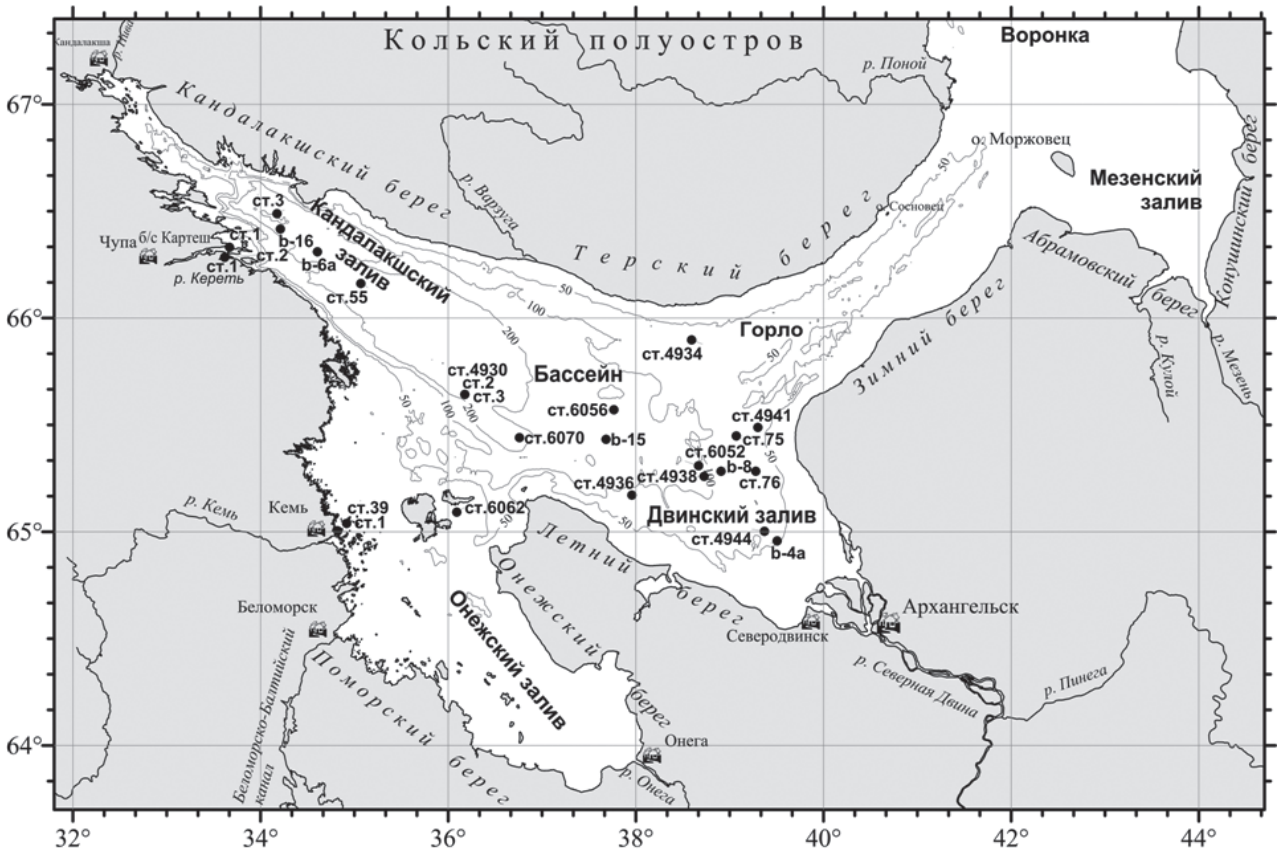


Рис. 1. Схема расположения поднятых седиментационных обсерваторий разной комплектации с седиментационными ловушками и измерителями течений

делах года (интегральные потоки). Для анализа полученного материала привлекались данные по массовой концентрации взвеси, данные гидрооптического и гидрофизического зондирования водной толщи, сведения о течениях и внутренних волнах, полученные с помощью доплеровских и механических измерителей течений.

Результаты и обсуждение. Из поднятых седиментационных обсерваторий три находились в зоне структурных фронтов Белого моря – Северного (граница Бассейн/Горло) и Южного (граница Онежский залив/Бассейн) [8]. Эти фронтальные зоны характеризовались аномально высокими значениями потоков: среднее значение для этих трех обсерваторий 2758 г/м^2/год (от 1814 до 4082 г/м^2/год). Приведенные значения мы вынесли за рамки осреднения интегральных величин потоков для всего Белого моря. Горло и Онежский залив относятся к границе (фронту) горизонтально стратифицированных структур и турбулизированных водных масс с высокой энергией приливно-отливных течений, главная же по площади часть Белого моря (Бассейн, Кандалакшский и Двинский заливы) характеризуется относительно низкой энергией приливно-отливных волн [1].

Средняя многолетняя величина потока рассеянного осадочного вещества на акватории Белого моря составляет 234 г/м^2/год, т. е. на порядок меньше, чем во фронтальных зонах. Максимальные значения (752 г/м^2/год) характерны для области маргинального фильтра Северной Двины в Двинском заливе, минимальные значения (51 г/м^2/год) типичны для глубоководной части Бассейна. Средняя многолетняя величина потока в Двинском заливе 243 г/м^2/год, что выше средних многолетних величин Бассейна (213 г/м^2/год), и связано с существенной поставкой осадочного материала речным стоком. В Кандалакшском заливе средняя многолетняя величина потока составляет 367 г/м^2/год.

Построив зависимость величины потока от глубины, используя при этом все годовые интегральные значения, можно выделить три основных области (рис. 2). **Первая область** характеризуется высокими и сверхвысокими значениями годового потока – существенно выше среднего многолетнего потока для всего моря. Это потоки в областях структурных фронтов Белого моря – Северного и Южного (границы: Бассейн/Горло и Онежский залив/Бассейн). Кроме того, к областям с высокими значениями потока мы относим области маргинальных фильтров рек Северная Двина и Кемь. **Вторая область** нами обозначена как область величин потоков непосредственно под пикноклином, которая может распространяться до придонных горизонтов. Кроме того, в эту область попали значения придонных потоков в слое 0–100 м (Двинский залив). **Тре-**

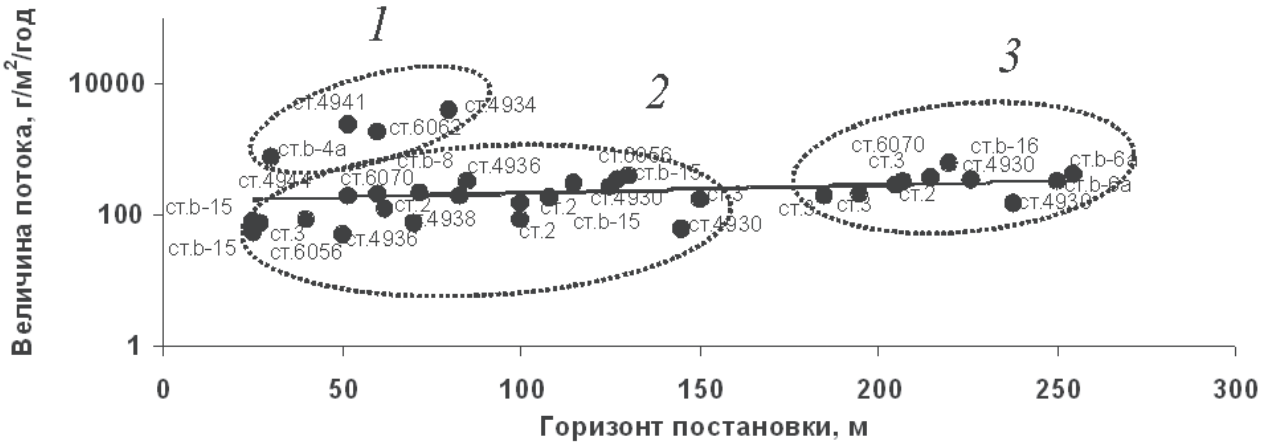


Рис. 2. Соотношение интегральных вертикальных потоков в Белом море с глубиной 0–300 м: 1 – область высоких и сверхвысоких величин потока; 2 – область величин потока под пикноклином; 3 – область придонных величин потока

тья выделенная область величин потоков является придонной, здесь сосредоточены значения наиболее глубоководных частей Белого моря (Кандалакшский залив, Бассейн и Двинский залив). На графике виден тренд увеличения величин потоков в сторону придонных горизонтов (рис. 2). Чтобы подтвердить эту закономерность мы условно разделили величины потоков на два горизонта: от 0 до 100 м, и от 100 до 300 м. Получились следующие результаты: средние многолетние величины потоков в слое 0–100 м составили 171 г/м^2/год (без фронтальных зон), а в слое 100–300 м – 275 г/м^2/год. Отчетливо видно увеличение величин потоков в придонных горизонтах, т. е. с ростом глубины более чем в полтора раза – вопреки обратному положению в других местах Мирового океана. Подобные закономерности в придонных горизонтах хорошо фиксируются в разных частях моря по повышенным объемной и массовой концентрации взвеси, а так же оптическим данным [4, 5].

Влияние придонных течений на величину вертикальных потоков рассеянного осадочного вещества. Основной вклад в динамике вод Белого моря вносят полусуточные приливные колебания уровня (рис. 3, б). Приливные колебания определяются не только полусуточным приливным неравенством, но и особенностями конфигурации Белого моря и его заливов. Инструментальные данные [9] и численное моделирование [3] показывают наличие придонных течений в Белом море, амплитуда которых при уменьшении глубин увеличивается.

Существующей пульсационной энергии течений достаточно для отрыва частиц от дна и даже для размыва участков жесткого дна в Горле [2]. Параллельно проведенные гидрооптические измерения на полигонах (в т. ч. и в Горле) с измерением течений, а также неоднократно зафиксированное увеличение концентрации взвеси в придонных горизонтах за все время исследований [4], свидетельствуют о существовании в Белом море также устойчивых придонных течений и нефелоидных слоев. Обработка данных по скорости и направлению течений за 10 месяцев в Бассейне (рис. 3, а) позволяет говорить о переносе водных масс в данном районе моря преимущественно в восточном направлении. Значения скоростей течений изменялись от 2 до 20 см/с. Вектор скорости колеблется без вращения, меняя направление на обратное, причем результирующий вектор движения зачастую стремится к нулю. В целом, наблюдаются невысокие результирующие скорости латерального движения придонных водных масс, которые в среднем (для года) составили 1.5 см/с (рис. 3, а).

Заключение. С применением новых методов (автоматические глубинные седиментационные обсерватории в сочетании с судовыми данными) установлены средние многолетние (15 лет непрерывных исследований) величины потоков осадочного вещества: для всего моря они составили 234 г/м^2/год, для Двинского залива – 243 г/м^2/год, для Бассейна – 213 г/м^2/год, для Кандалакшского залива – 367 г/м^2/год. Для водного столба 0–100 м средняя величина потока составила 171 г/м^2/год, для водного столба 100–300 м средняя величина потока составила 275 г/м^2/год (рост в придонном слое). Максимальные скорости течений в Белом море нами выявлены в Горле (скорость от 50 до 100 см/с). В глубоководной части Кандалакшского залива в придонных горизонтах значения скорости течений не превышали 10 см/с, в придонных горизонтах Двинского залива скорость достигала 25 см/с. Результирующий вектор скорости латерального движения придонных водных масс в течение года в среднем составляет 1.5 см/с. Приведенные исследования свидетельствуют о наличии устойчивых придонных течений в Белом море, приводящих к образованию нефелоидных слоев. С большими перспективами для исследований метод автоматических глубинных седиментационных обсерваторий открывает возможность для проведения круглогодичного изучения морей Россий-

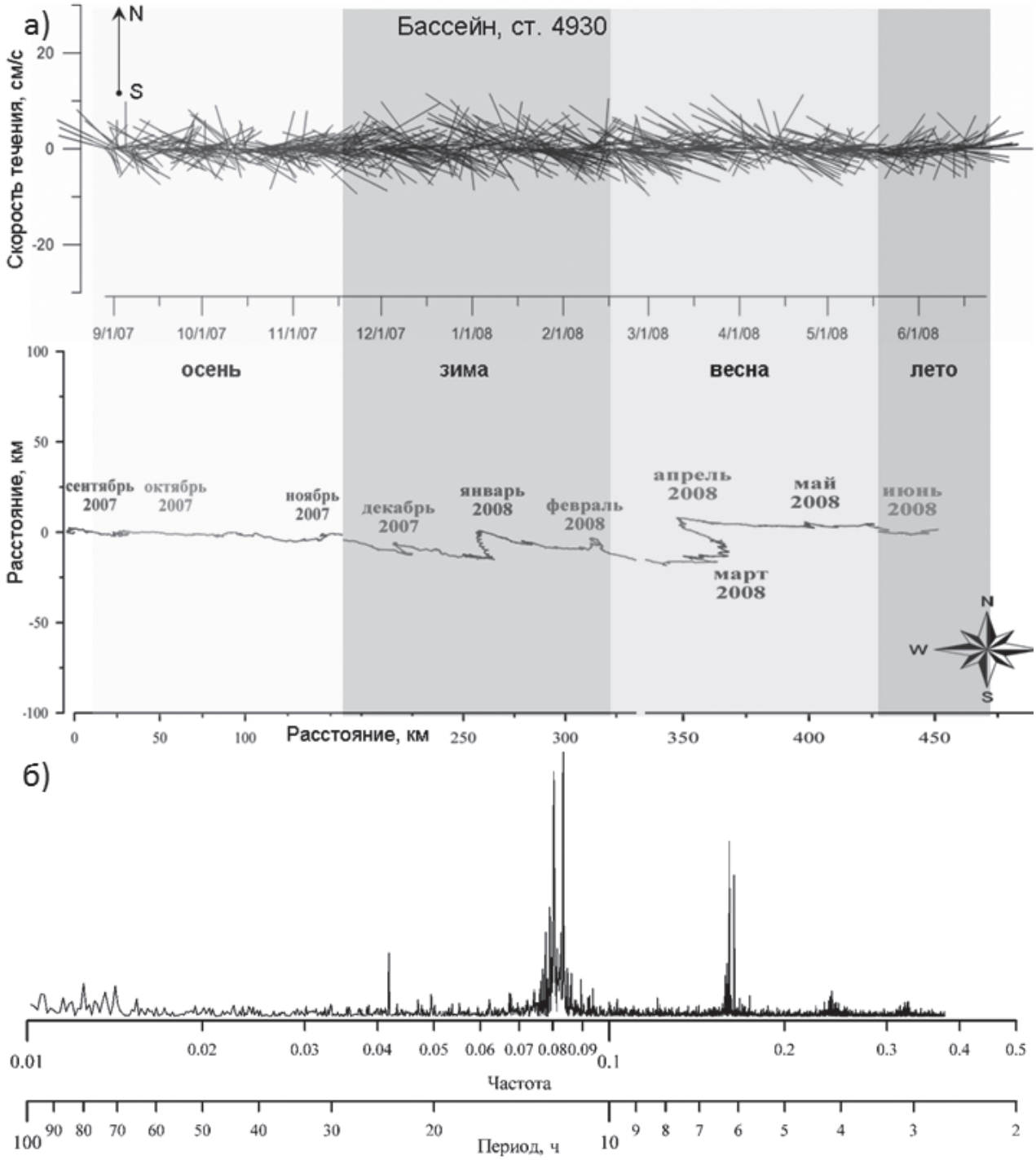


Рис. 3. Результаты круглогодичных измерений придонных течений на ст. 4930: а) верхний график показывает векторы скоростей течений, нижний график – основной перенос водных масс в течение года; б) спектр возмущений скорости течений

ской Арктики, основную часть года покрытых льдом и недоступных для исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00087, Программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 23, 10.1 и ОНЗ РАН № 5 Микро- и наночастицы в Мировом океане (рук. ак. А.П. Лисицын), гранта ведущих научных школ НШ-618.2012.5.

Литература

1. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. 2. Белое море. Л.: Гидрометеоиздат. 1991. 240 с.

2. *Каган Б. А., Романенков Д. А.* Влияние гидродинамических свойств морского дна на динамику приливов в прямоугольном бассейне // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2006. Т. 42. № 6. С. 843–851.

3. *Каган Б. А., Тимофеев А. А.* О диссипации бароклинной приливной энергии и диапикническом перемешивании в Белом море // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2011. Т. 47. № 5. С. 693–700.

4. *Копелевич О. В.* и др. Оптические методы в океанологии и морской геологии // Новые идеи в океанологии. Т. 1. М.: Наука, 2004. С. 118–167.

5. *Кравчишина М. Д.* Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав. – М.: Научный мир. 2009. 264 с.

6. *Лисицын А. П.* Потоки вещества и энергии во внешних и внутренних оболочках Земли // Глобальные изменения. Новосибирск: Наука. 2001. С. 163–248.

7. *Лисицын А. П.* и др. Развитие четырехмерной океанологии и создание основ комплексного мониторинга морских экосистем. М.: Научный мир. 2010. 630 с.

8. *Пантюлин А. Н.* Динамика, структура и водные массы. // Система Белого моря. Т. 2. М.: Научный мир. 2012. С. 309–379.

9. *Серебряный А. Н.* и др. Исследования с помощью ADCP течений и внутренних волн в Белом море. // Мат-лы XVIII Междунар. конф. Т. III. М.: ГЕОС. 2009. С. 245–250.

Вертикальные потоки осадочного вещества в Каспийском море: первые прямые непрерывные определения

В. Н. Лукашин

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва

lukashin@ocean.ru

Изучение вертикальных потоков вещества является приоритетной задачей при исследовании процессов седиментации в океанах, морях и внутриконтинентальных бассейнах, так как поток служит основной количественной характеристикой, определяющей темпы поступления осадочного материала на дно и степень преобразования его при прохождении водной толщи. Терригенные нано- и микрочастицы, поступающие в бассейны седиментации с речным стоком и через атмосферу, находятся в морской воде во взвешенном состоянии и не могут самостоятельно осаждаться в морских динамических условиях (ветер, волны, течения). И только в условиях «живого океана» при работе биологического насоса терригенная взвесь может погружаться и достигать дна [7, 8]. Осаждение терригенных частиц происходит при взаимодействии с биогенным веществом. Они агрегируются с биогенными компонентами взвеси, при фильтрации воды зоопланктоном включаются в состав фекальных пеллет и других пищевых комков, налипают на слизистые поверхности аморфных детритных и желеобразных биогенных частиц («морской снег») [2]. Именно процессы агрегирования минеральных нано- и микрочастиц частиц с биогенными компонентами взвеси обеспечивают осаждение (поток) тонкого терригенного вещества в составе крупных биогенных агрегатов, которые сравнительно быстро достигают морского дна. Вертикальные потоки вещества выражаются в единицах массы вещества, проходящей через единицу площади столба воды в единицу времени (обычно в мг/м^2/сут) и изучаются разными методами – изотопными, расчетными с использованием математического моделирования и прямым с помощью седиментационных ловушек, дающим наиболее точные результаты [3].

Изучение потоков вещества в Каспийском море проводится в течение пяти лет. Материал для исследования потоков вещества был собран на глубоководных станциях-обсерваториях, оборудованных одностаканными (МСЛ) [4] и 12-и стаканными седиментационными ловушками, измерителями течений и температуры (рис. 1, а). Одностаканные ловушки используются для сбора суммарного осаждающегося материала в течение экспозиции, а 12-и стаканные – для помесячного сбора (исследования сезонной изменчивости). Станции ставятся под слой скачка плотности для предотвращения влияния на них ветровых течений и волнения. Использование таких станций-обсерваторий позволяет решать приоритетные задачи изучения осадочно-геохимических процессов в 4D системе для рассеянного осадочного материала в толще вод от поверхности до дна и впервые непрерывно во времени (от дней до месяцев–лет–десятилетий). Эти обсерватории выставлялись на транскаспийском разрезе (рис. 1, б), начиная с 2009 г. Они ежегодно снимаются для получения собранного материала и вновь выставляются. К настоящему времени в Каспийском море было поставлено 25 станций-обсерваторий с седиментационными ловушками и измерителями течений: 5 потеряны, 18 поднято, 2 стоят. Материал станций частично обработан, получены значения потоков для одностаканных и 12-стаканных ловушек, а также определен вещественный, минеральный и химический состав осаждающегося вещества. Веществен-

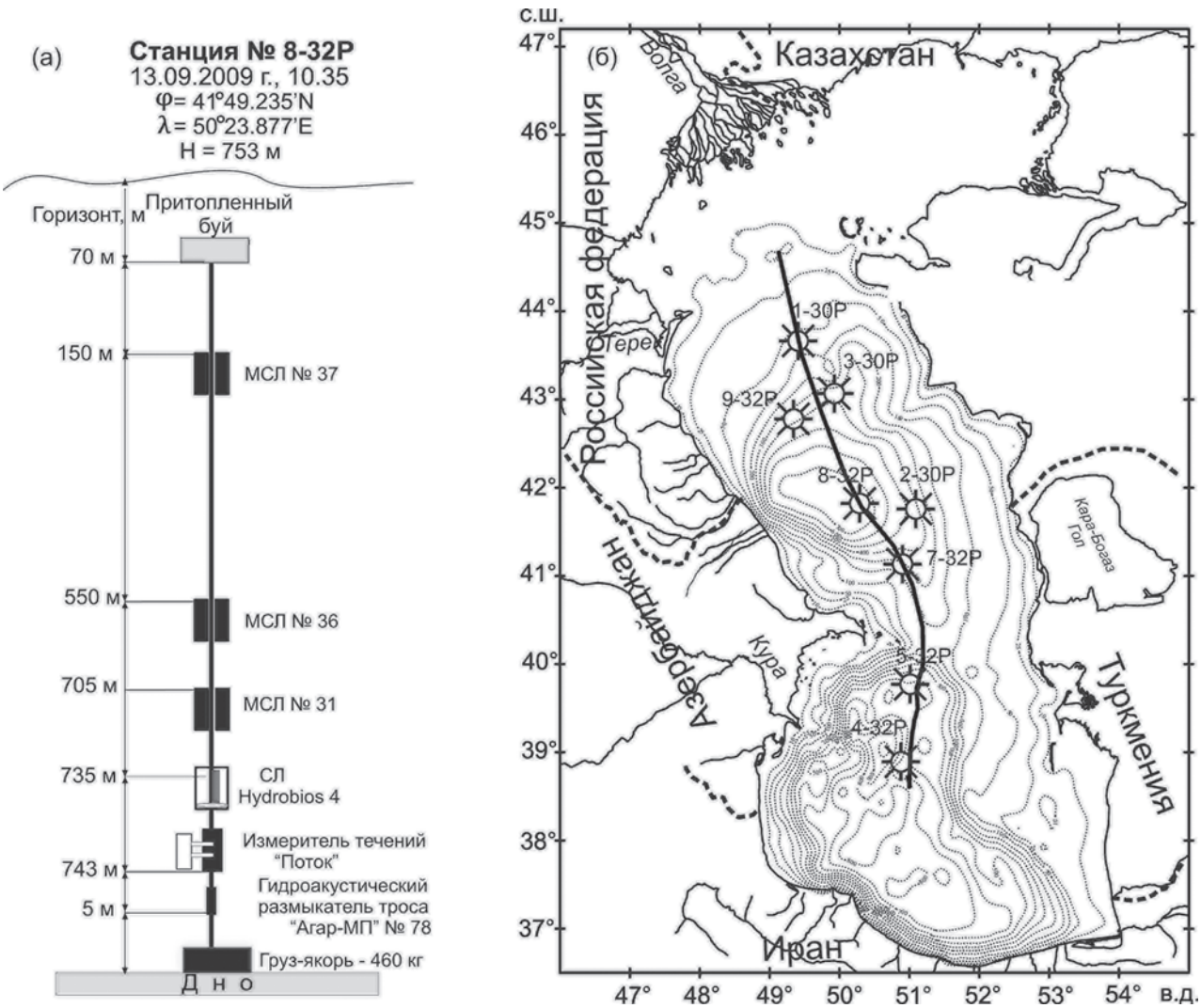


Рис. 1. Схема станции-обсерватории 8-32Р в Дербентской впадине (а), расположение станций на транскаспийском разрезе 2009–2010 гг.(в последующие годы станции располагались примерно в тех же местах)

ный состав полученного материала определялся в камере Богорова под микроскопом, минеральный состав – рентген-дифрактометрическим методом, химический состав анализировался фотометрическим и кулонометрическим методами, а также с использование ICP MS.

Для Каспийского моря были получены первые результаты по исследованию вертикальных потоков осадочного вещества. Установлено, что распределение потоков вещества на транскаспийском разрезе подчиняется «циркумконтинентальному» типу зональности, характеризующемуся уменьшением величин потоков с удалением от источников осадочного материала. В Каспийском море идет нормальный осадочный процесс с закономерным распределением и темпами осаждения поступающего в море терригенного вещества. Этот процесс нарушается на северном континентальном склоне и склонах Апшеронского порога (рис. 2) в результате воздействия контурного течения на неустойчивый верхний слой донных осадков и частичного перехода их во взвешенное состояние с образованием придонного нефелоидного слоя. Глубинное контурное течение, открытое в наших экспедициях, усиливается зимой в результате каскадинга шельфовых вод [1, 6], скорости течения зимой достигают 40 см/с в 10 м от дна. Это течение является агентом перераспределения осадочного материала, а высокие вертикальные потоки вещества над склонами указывают на переотложение осадков.

Вещество, осажденное в седиментационных ловушках, состоит из биогенных агрегатов – аморфных детритных комков, фекальных пеллет зоопланктона, которые включают в себя дисперсные терригенные частицы, а также скелетов диатомовых и других биогенных частиц. Исследование минерального состава показало, что кристаллическая часть осадка составляет от 45 до 76 %. Она представлена обломочными, глинистыми и карбонатными минералами. Сумма обломочных минералов варьирует от 41 до 62 %, отношение кварц/полевые шпаты – около 1. Сумма глинистых минералов составляет 21–35 %, в их составе преобладает иллит. В карбонатной части обнаружены кальцит (преобладает),

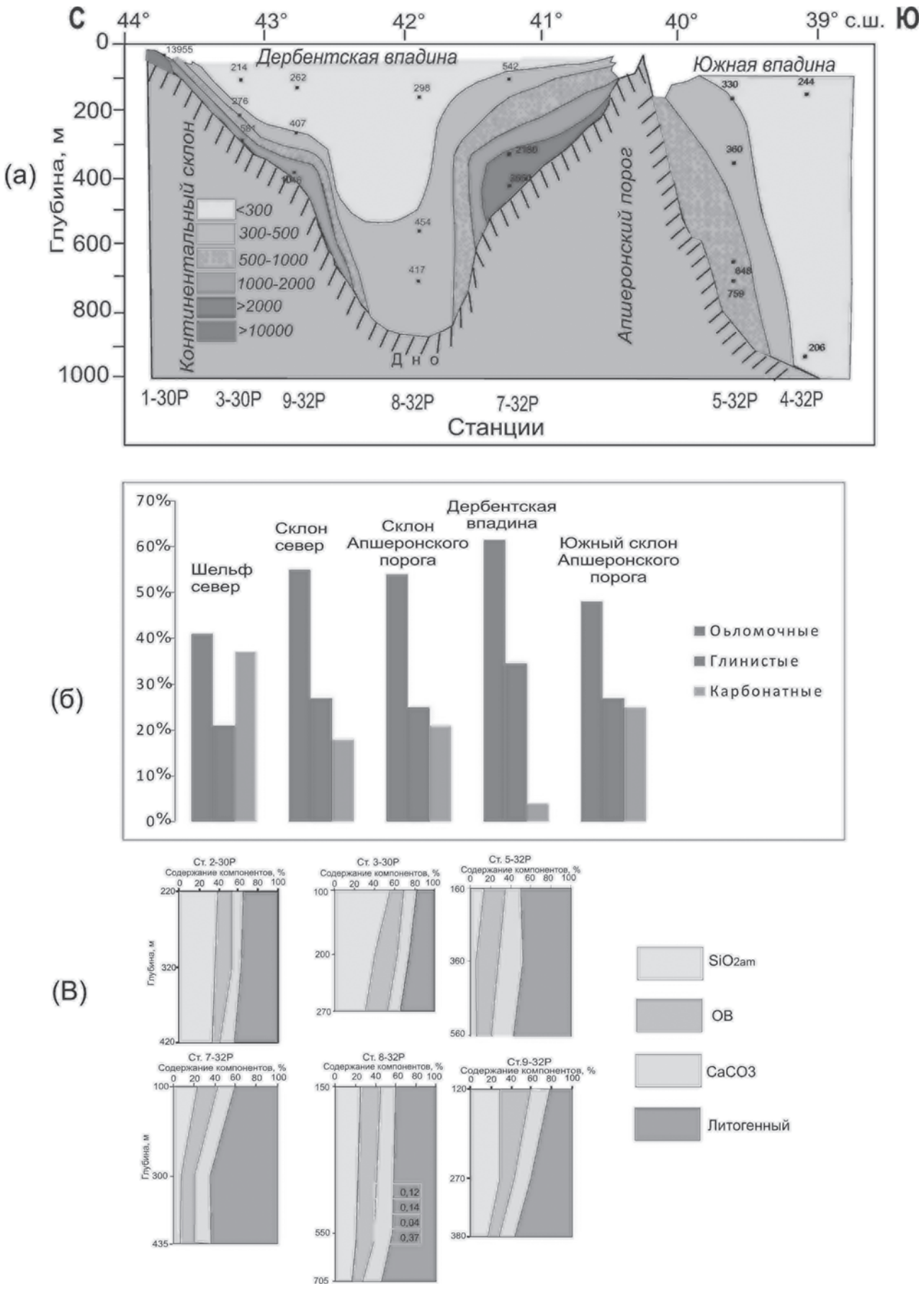


Рис. 2. Распределение потоков вещества на транскаспийском разрезе, мг/м^2/сут (а). Распределение сумм обломочных, глинистых и карбонатных минералов в осаждающемся веществе, % от кристаллической части (б). Изменение с глубиной содержаний основных компонентов осаждающегося вещества, по данным химических анализов, % (в)

Mg-кальцит, арагонит, доломит и родохрозит, сумма карбонатов составляет 4–29 % [5]. На рис. 2, б показано распределение обломочных, глинистых и карбонатных минералов в осаждающемся веществе в море над шельфом, склонами и в центре Дербентской впадины, а также над южным склоном Апшеронского порога. Видно, что соотношения ассоциаций значительно различаются. И только над северным и южным склонами Дербентской впадины распределение их одинаково. Над склонами осаждается одинаковый осадочный материал, что свидетельствует об усреднении осадочного материала в результате ресуспензии и переотложения под влиянием глубинного контурного течения. Анализ вещества на основные взвесеобразующие химические элементы позволил установить состав осадочного материала, исходя из того, что Al представляют литогенную часть, $Si_{ам}$ – биогенную кремнистую (скелеты диатомовых), $C_{орг}$ – органическое вещество, а $C_{карб}$ – карбонатную часть осадков. **Главная тенденция – уменьшение с глубиной содержаний биогенных компонент и рост терригенных** (рис. 2, в). Это отмечается на всех станциях. Особенно заметно уменьшение кремнистой компоненты, что соответствует уменьшению с глубиной потоков скелетов диатомовых [5]. Исследование микроэлементов показало концентрирование ряда их относительно земной коры. Mn, Mo, Sb концентрируются более чем в 20 раз, Ba, P, Cr, Cu концентрируются менее чем в10 раз, остальные – менее чем в 3 раза. Исследование корреляционных связей показывает высокие коэффициенты корреляции (более 0.6) между элементами-гидролизатами.

Внутригодовое распределение потоков осадочного материала характеризуется сезонной изменчивостью, выражающейся в том, что высокие потоки отмечаются в периоды максимальной биологической активности (весной и осенью) [5]. Это указывает, что главная роль в транспортировке материала сквозь водную толщу принадлежит морской биоте, ее детриту и продуктам метаболизма, что подтверждено составом оседающих частиц. Над склонами потоки максимальны зимой, что обусловлено зимней интенсификацией глубинных течений.

Исследование поддержано Президиумом РАН (программа № 23) и Отделением наук о Земле РАН (проект «Наночастицы...»), НШ-618.2012.5, а также РФФИ (грант № 11-05-00456-а).

Литература

1. *Косарев А.Н.* Гидрология Каспийского и Аральского морей. М.: МГУ, 1975. 272 с.

2. *Лисицын А.П.* Потоки вещества и энергии и их биогеохимическое значение // Биогеохимия океана. М.: Наука, 1983. С. 201–274.

3. *Лисицын А.П.* Потоки вещества и энергии во внешних и внутренних сферах Земли // Глобальные изменения. – Новосибирск: Наука, 2001. С. 163–248.

4. *Лукашин В.Н., Клювиткин А.А., Лисицын А.П., Новигатский А.Н.* Малая седиментационная ловушка МСЛ-110 // Океанология. 2011. Т. 51. № 4. С. 746–750.

5. *Лукашин В.Н. , Лисицын А.П., Новигатский А.Н., Мусаева Э.И., Дара О.М.* Вертикальные потоки вещества в Каспийском море // Матер VII Всерос. литол. совещания. (Новосибирск, 28–31 октября 2013 г.). Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. Т. II. С. 197–202.

6. *Тужилкин В.С., Гончаров А.В.* О вентиляции глубинных вод Каспийского моря // Труды ГОИН. 2008. Вып. 211. С. 43–64.

7. *Honjo S., Manganini S.J., Krishfield R.A., Francois R.* Particulate organic carbon fluxes to the ocean interior and factors controlling the biological pump: A synthesis of global sediment trap programs since 1983 // Progress in Oceanography. 2008. V. 76. P. 217–285.

8. *Lisitzin A.*P. Sediment fluxes , natural filtration and sedimentary systems of a «Living Ocean» // Russian Geology and Geophysics. Special Issue. Novosibirsk: SB RAS, 2004. V. 45. P. 12–43.

Отложения верховых болот как природный архив поступления тяжелых металлов из атмосферы (на примере Иласского болота, Архангельская область)

Н. В. Политова[1], В. П. Шевченко[1], О. Л. Кузнецов[2],
О. С. Покровский[3, 4], С. А. Кутенков[2]

[1] Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва
[2] Институт биологии КарНЦ РАН, Петрозаводск
[3] Лаборатория георесурсов и окружающей среды (GET), Университет Тулузы, Франция
[4] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск
politova@ocean.ru, vshevch@ocean.ru, kuznetsov@krc.karelia.ru,
oleg@get.obs-mip.fr, effort@krc.karelia.ru

Введение. В ряде работ [9, 10, 12, 13] показано, что Pb, Cd, Sb, As, Hg, поступающие на верховые болота из атмосферы (как с атмосферными осадками, так и в результате сухого осаждения), в основном связываются сфагновым торфом, обладающим высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам, и остаются в том слое, в который они поступили, в то время как Zn может активно мигрировать по разрезу. Промежуточное положение по степени связывания с торфом занимают Cu и Ni. Наиболее высокие содержания Pb, Sb, As, Zn отмечены в слоях, образовавшихся в 50-е годы XX века [10, 12]. Основным источником загрязнения атмосферы тяжелыми металлами в те годы являлось сжигание каменного угля и этилированного бензина [8, 14].

Элементный состав торфяных залежей Карелии стал активно изучаться Лабораторией болотных экосистем Института биологии Карельского НЦ РАН в 1980–1990-е гг. [3, 4]. Исследования показали четкие различия содержания многих химических элементов в торфяных залежах болот разных типов (от верховых до низинных), а также значительное влияние на концентрации элементов геолого-геоморфологических характеристик болот. В Архангельской области исследования элементного состава болотных отложений с применением современных методов начаты нами в рамках проекта «Система Белого моря» (руководитель – академик А. П. Лисицын) [2, 6, 7].

Материалы и методы. В данной работе был изучен элементный состав отложений Иласского верхового болота, расположенного в 20 км к юго-востоку от Архангельска (рис. 1) [7]. Керн длиной 325 см был отобран 8 июня 2010 г. на гряде в центральной части болота русским торфяным буром, изготовленным из нержавеющей стали, и разрезан на слои толщиной в основном 10 см. Пробы упаковывали в полиэтиленовые пакеты и до обработки хранили в холодильнике.

Химические анализы выполняли после высушивания торфа при температуре 35–40 °C. После разложения растертых проб смесью сильных кислот (HNO_3 и HF) и перекиси водорода H_2O_2 в тефлоновых сосудах с помощью микроволновой установки «Mars» элементный состав определили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Измерения производились на масс-спектрометре Agilent 7500. Для выявления вклада литогенного или иного (антропогенного или биогенного) источника формирования микроэлементного состава был рассчитан коэффициент обогащения (КО) относительно среднего состава континентальной земной коры по формуле:

$$КО = (Эл/Sc)проба/(Эл/Sc)з.к.,$$

где Эл и Sc содержание химического элемента и скандия в пробе донных отложений и в верхней части континентальной земной коры [11].

Результаты и их обсуждение. Моховая дернина, состоящая из живого сфагнового мха (в основном *Sphagnum fuscum*), имеет толщину примерно 10 см, и возраст её составляет примерно 10 лет. Верхние 50 см торфяной залежи сложены сфагновым торфом, характерным для гряд (фускум-торф со степенью разложения 5–15 %). Нижележащий пласт 50–195 см представляет собой чередование тонких слоев сфагнового мочажинного, фускум и сфагнового комплексного верховых торфов со степенью разложения 15–20 %, что свидетельствует о неоднократном изменении условий увлажнения биотопа и смене грядовых сообществ мочажинными. Почти вся нижняя часть торфяной залежи (195–310 см) сложена шейхцериево-сфагновым верховым торфом со степенью разложения 25–30 %, отложившимся в условиях сильно обводненной мочажины. Тонкий придонный слой залежи (310–320 см) сложен переходным древесно-травяным торфом, а подстилающий его слой на глубине 320–325 см состоит из сильно разложенного (45 %) древесно-травяного переходного торфа с примесью песка.

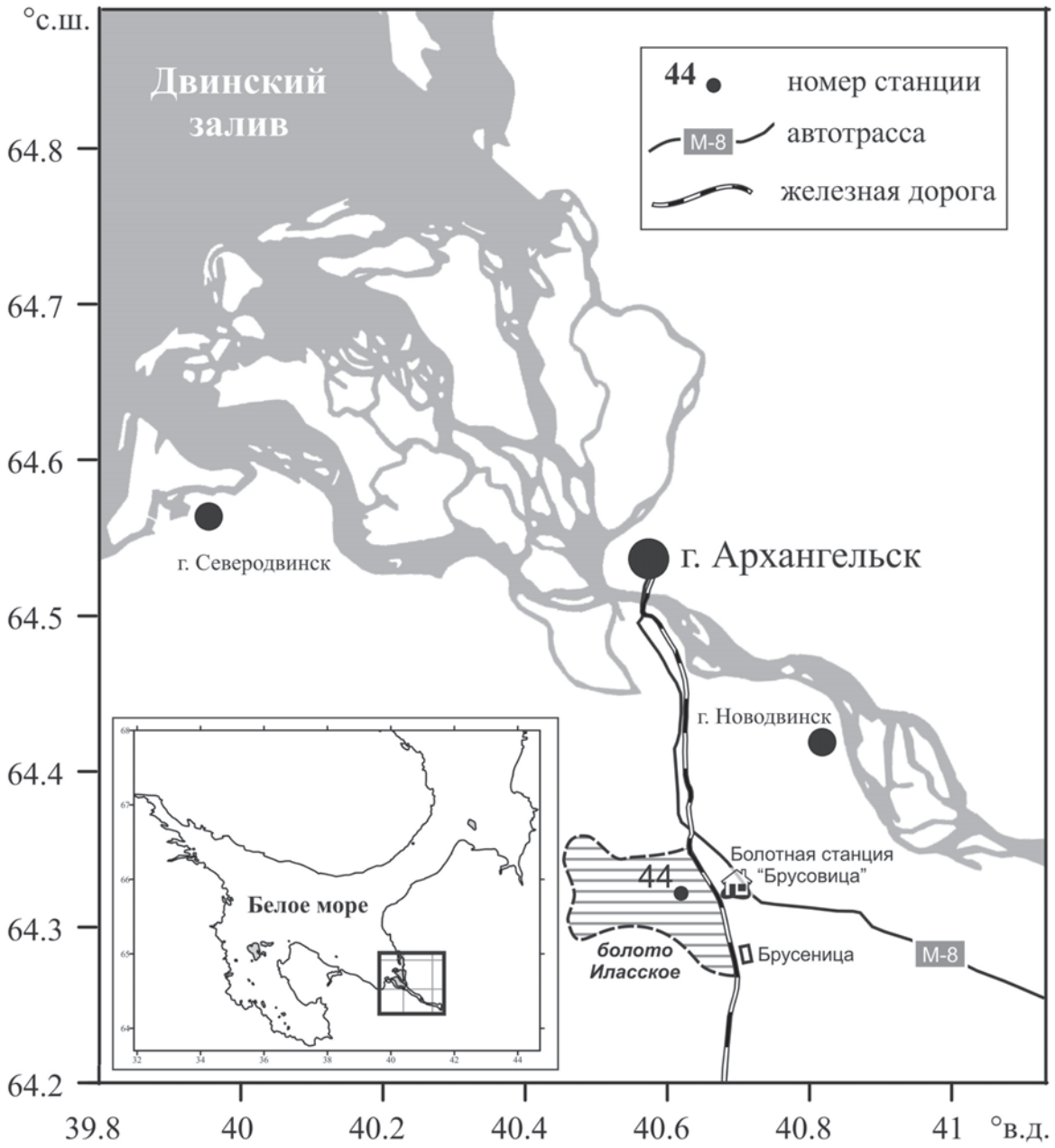


Рис. 1. Схема расположения на Иласском болоте станции 44, на которой выполнены исследования

Средняя скорость накопления торфа в верхней части разреза, определенная по изотопу ^{210}Pb, в последние 100 лет в среднем составляла 0.17 см/год, и возраст торфа на глубине 20 см составляет около 100 лет [7].

Коэффициенты обогащения для большинства элементов меньше 10, что говорит об их, в основном, литогенном источнике. Живой сфагновый мох и сравнительно молодой торф в районе исследований значительно обогащен Zn, Sb, Pb, Cd относительно среднего состава континентальной земной коры [11] (рис. 2). В первую очередь, обогащение этими элементами можно объяснить их высокой способностью к биоаккумуляции [4], дополнительное обогащение происходит за счет значительного поступления этих тяжелых металлов из атмосферы, переносимых по воздуху от антропогенных источников. Аналогичное обогащение слоев изученных болотных и озерных отложений, датируемых XIX–XX веками, отмечено в большинстве пунктов Северной Европы и Сибири [1, 10, 12, 13], что является результатом дальнего атмосферного переноса этих элементов-токсикантов от антропогенных и природных источников. В верхних 20 см разреза наблюдается снижение коэффициента обогащения свинцом, что связано со снижением его антропогенной эмиссии в последние 30–40 лет. Существенного загрязнения торфа Иласского тяжелыми металлами за счет Архангельской агломерации не выявлено.

Выводы. Содержание большинства химических элементов в торфе Иласского верхового болота определяется вкладом литогенного и биогенного ис-

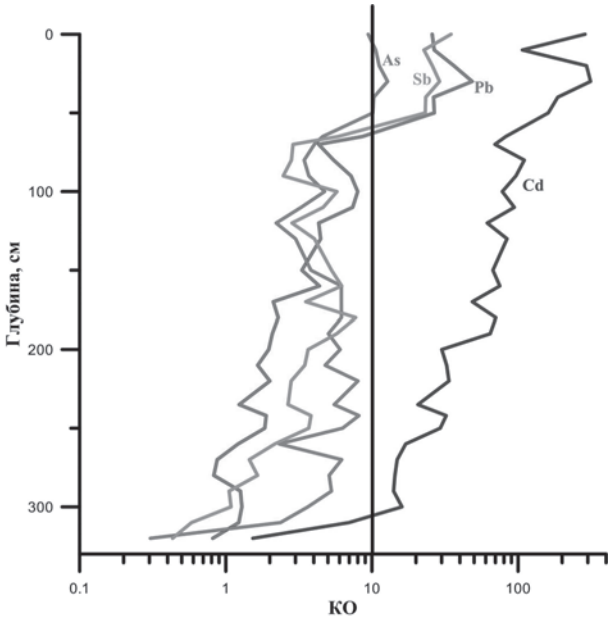


Рис. 2. Коэффициенты обогащения отложений Иласского болота относительно среднего состава земной коры

точников; содержание токсичных металлов находится на фоновом уровне. Только для сурьмы, свинца и кадмия удалось выявить повышение их обогащения с начала активного развития промышленности в Европе до начала XXI века, они поступали в болото за счет дальнего воздушного переноса и осаждения из атмосферы.

Благодарности. *Авторы признательны академику А. П. Лисицыну за поддержку. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-05-00059-а), гранта НШ-2493.2014.5, Программы фундаментальных исследований № 23 Президиума РАН (проект «Трансевропейский меридиональный морской эколого-геохимический разрез»), Отделения наук о Земле РАН (проект «Микро- и наночастицы...») в рамках проекта BIO-GEO-CLIM.*

Литература

1. *Гавшин В. М., Сухоруков Ф. В., Будашкина В. В.* и др. Свидетельства фракционирования химических элементов в атмосфере Западной Сибири по данным исследования верхового торфяника // Геохимия, 2003. № 12. С. 1337–1344.

2. *Лисицын А. П.* Процессы в водосборе Белого моря: подготовка, транспортировка и отложение осадочного материала, потоки вещества, концепция «живого водосбора» // Система Белого моря. Т. I. Природная среда водосбора Белого моря. М.: Научный мир, 2010. С. 353–445.

3. *Максимов А. И.* Макро- и микроэлементный состав торфяных залежей Заонежского полуострова (на примере болот Замошье и Боярщина) // Острова Кижского архипелага. Биогеографическая характеристика. Петрозаводск, 1999. С. 55–62. (Тр. Кар. НЦ РАН. Сер. «Биогеография Карелии». Вып. 1).

4. *Максимов А. И., Егорова Г. Ф., Степаненкова В. А., Ширяева Т. А.* Геохимическая характеристика торфяных залежей // Методы исследований болотных экосистем таежной зоны. Л.: Наука, 1991. С. 97–110.

5. *Перельман А. И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.

6. *Шевченко В. П., Алиев Р. А., Бобров В. А.* и др. Эоловый материал в природных архивах // Система Белого моря. Т. II. Водная толща и взаимодействующие с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера. М.: Научный мир, 2012. С. 70–107.

7. *Шевченко В. П., Алиев Р. А., Денисенков В. П.* и др. Многоэлементный состав и радиоактивность отложений Иласского болота (Архангельская область) // Вестник Архангельского гос. техн. ун-та. Сер. «Прикладная геоэкология», 2008. Вып. 75. С. 67–84.

8. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 656 с.

9. *Cloy J. M., Farmer J. C., Graham M. C.* et al. Historical records of atmospheric Pb deposition in four Scottish ombrotrophic peat bogs: An isotopic comparison with other records from Western Europe and Greenland // Global Biogeochemical Cycles, 2008. V. 22. GB2016, doi:1029/2007GB003059.

10. *Rausch N., Nieminen T., Ukonmaanaho L.* et al. Comparison of atmospheric deposition of copper, nickel, cobalt, zinc, and cadmium recorded by Finnish peat cores with monitoring data and emission records / Environ. Sci. Technol., 2005. V. 39. P. 5989–5998.

11. *Rudnick R. L., Gao S.* Composition of the continental crust // Treatise on Geochemistry. V. 3: The crust. Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 1–64.

12. *Shotyk W., Goodsite M. E., Roos-Barraclough F.* et al. Anthropogenic contributions to atmospheric Hg, Pb, and As accumulation recorded by peat cores from southern Greenland and Denmark dated using the ^{14}C «bomb pulse curve» // Geochim. Cosmochim. Acta, 2003. V. 67. P. 3991–4011.

13. *Shotyk W., Krachler M., Chen B.* Antimony in recent, ombrotrophic peat from Switzerland and Scotland: Comparison with natural background values (5,320 to 8,020 ^{14}C yr BP) and implications fort he global Sb cycle / Global Biogeochemical Cycles, 2004. V. 18. GB1016, doi:10.1029/2003GB002113.

14. *Steinnes E., Friedland A. J.* Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge // Environ. Reviews, 2006. V. 14. P. 169–186.

Микро- и наночастицы в аэрозолях, снеге и льдах Арктики

В. П. Шевченко
Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва
vshevch@ocean.ru

Мы живем в окружении мириадов микро- и наночастиц. Они существуют в космосе, атмосфере, гидросфере, горных породах и магмах, также существуют и техногенные наночастицы [1]. Изучение микро- и наночастиц в океане и в атмосфере над ним впервые было начато А. П. Лисицыным в середине 50-х годов XX века [6].

В 1991–2013 гг. сотрудники Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН совместно с коллегами из многих российских и зарубежных организаций проводили специальные исследования аэрозолей, снега и льдов Арктики и их влияния на состояние окружающей среды и процессы морского осадконакопления [9, 10, 14, 16, 17, 21]. Интерес к этому региону связан с тем, что Арктика оказывает огромное влияние на природную среду Земли. Очень хрупкое равновесие между ее физическими, химическими и экологическими параметрами делает Арктику индикатором глобальных изменений.

В ходе аэрозольных исследований нами изучается гранулометрический состав аэрозолей в диапазоне от 0.005 до 10 мкм с помощью счетчиков разных видов, вещественный состав (микроскопия), минеральный состав, элементный состав (нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный, рентгено-флуоресцентный анализы, ICP-MS), изотопный состав углерода, концентрации ^{7}Be, обратные траектории переноса воздушных масс и ледового дрейфа, загрязнения (тяжелые металлы, углеводороды и др.) [4, 9, 11, 12, 14, 16].

Исследование многоэлементного состава растений атмотрофов на суше (лишайников и мхов) и кернов торфяников верховых болот выполняются с целью оценки потоков вещества из атмосферы (включая экотоксиканты) [14, 15, 18]. Наряду с всесторонним изучением эолового материала из атмосферы, крайне необходимы также систематические исследования литологии и геохимии снежного покрова (в Центральной Арктике он удерживается 9–10 мес.). Это замечательный естественный коллектор эолового материала [2, 3, 21, 22]. Оказалось, что обычно концентрация эолового вещества в снеге больше, чем в морской воде.

В ходе этих исследований использованы новые подходы и методы с максимальным привлечением современных дистанционных методов (спутники), методов изучения микро- и наночастиц, природных самописцев на суше (в бассейне водосбора), в толще вод и донных осадков. Исследование ведется на количественном уровне с определением потоков вещества в мг м$^{-2}$ год$^{-1}$ в четырехмерной системе (три координаты в пространстве и время), т. е. системно.

Выполнена оценка эоловой поставки биогенных элементов и Fe в Арктику и с дрейфующими льдами, их влияния на продуктивность микроводорослей. Исследуются на количественном уровне вертикальные потоки осадочного вещества (краткосрочные и длительные постановки седиментационных ловушек с дрейфующих льдин и круглогодичные постановки ловушек со сменными стаканами), что впервые дает надежные инситные данные о ходе процессов осадкообразования в Арктике.

Применение нескольких взаимно дополняющих методов исследования аэрозолей и снега на поверхности льдов и в снежницах позволило использовать эти природные самописцы для определения количественного содержание (мг/л) и потоков (мг м$^{-2}$ год$^{-1}$) аэрозольного материала в Арктике вплоть до Северного полюса, причем не только гранулометрический, минеральный и химический состав, но и впервые определить потоки отдельных видов загрязнений и районы их поступления и разгрузки [4, 10–12, 14, 16]. Открыты и применены многочисленные новые маркеры аэрозольного материала, использование которых позволяет маркировать как области его захвата с поверхности, так и траектории переноса и участки отложения на лед и разгрузки при таянии льдов (депоцентры).

Уникальной особенностью эолового осадочного материала в Арктике является то, что главная его поставка и разгрузка идут не летом, а зимой, когда поверхность ближних питающих провинций скрыта слоем снега и скована льдом. Поэтому главное значение зимой приобретают аэрозоли и загрязнения дальнего и сверхдальнего происхождения – об этом свидетельствуют многочисленные маркеры (минералы, отношения химических элементов и загрязнений, биомаркеры) [7, 9, 14, 16, 21]. Осаждение аэрозолей в Арктике чаще идет не на водную поверхность, как в других зонах, а на поверхность льдов. В зоне паковых льдов круглогодичная аккумуляция эолового материала на льдах идет на протяжении 3–15 лет. Разгрузка аэрозолей паковых льдов идет в местах таяния этих льдов – в северной части Гренландского моря – именно здесь выявляется наиболь-

шее их поступление в донные осадки (криодепоцентры) [10].

Прямые определения показывают, что вклад аэрозолей в формирование осадочного материала в Арктике близок к вкладу речного осадочного вещества (за пределами маргинальных фильтров рек) [14, 16]. Это принципиально важно, поскольку ранее эоловый материал в Арктике не принимался в расчет. Для многих элементов (Pb, Sb, Se, V и др.) аэрозольный источник – главный. В целом для Северного Ледовитого океана (пелагиаль) вклад аэрозолей в осадкообразование составляет по нашим данным примерно 10–15 %. Велика роль эолового материала также в поставке органического вещества и биогенных элементов в Арктику.

В период весеннего половодья в составе микро- и наночастиц и растворенной фракции речного стока преобладает вещество, бывшее ранее в снежном покрове [13, 24, 25]. Исследование влияния процессов снеготаяния на геохимию речного стока проводится нами в водосборном бассейне Белого моря [5, 15].

Морской лед всегда содержит некоторое количество взвешенных веществ (криозолей), но визуально загрязнение льда отмечается при содержании взвеси более 10 мг/л. За последние 25 лет были проведены специальные исследования количества и состава криозолей как на поверхности льда, так и в кернах бурения льдин [8, 10, 20–23, 26]. С 1995 г. мы подключились к исследованию криозолей Центральной Арктики и проводим такие исследования совместно с немецкими коллегами с борта НИС «Поляpштерн». Проводятся сравнительные исследования морского льда и осадочного материала на дрейфующих льдах («грязного льда») – изучение гранулометрического, минерального, химического состава осадочного материала, состава микроводорослей и их остатков, изучение кернов льда на дрейфующих льдинах и сопоставление результатов наших работ с данными по льдам на островах. Показано, что наибольшие количества осадочного вещества приурочены, как правило, к верхним слоям ледовой толщи. Верхние слои образуются при первичном замерзании льда, т. е. в начале дрейфа ледового поля, нижние самые молодые. Вторым важным компонентом осадочного вещества верхнего слоя льдов является эоловый материал, накапливающийся в снеге. Летом снег стаивает почти полностью, отдавая осадочный материал в озера-снежницы, где он смешивается с осадочным веществом талого льда. На их дне в понижениях идет смешение осадочного вещества ранних этапов существования льда (криогенного) и эолового материала снега. Образуются пятна и полосы криогенно-эолового вещества («грязный лед»). Кроме осадочного вещества, захваченного при образовании льда, в арктические моря и Центральную Арктику поступает осадочный материал в составе речного льда, выносимого в море во время весеннего паводка, и айсбергов, откалывающихся от ледников на суше.

Осадочный материал во льдах дельты Северной Двины регулярно изучается нами, начиная с 2003 г. [19]. Концентрация криозолей в речном льду здесь варьирует в большом диапазоне – от 1 до более 50 мг/л. При этом обычно значительно более высокие концентрации частиц отмечаются в верхних частях кернов, лед в которых образовался из перекристаллизованного снега.

В августе–сентябре 2001 г. с борта НИС «Поляpштерн» в районе хребта Гаккеля нами было обнаружено аномально большое количество айсбергов, 6 из них было обследовано с помощью вертолета [17]. На этих айсбергах отобран осадочный материал пелитовой, алевритовой и песчаной фракций. На трех айсбергах были обнаружены обломки горных пород. Результаты исследований показывают, что наиболее вероятным источников этих айсбергов является архипелаг Северная Земля.

Весь осадочный материал, включая загрязняющие вещества, в конечном счете, фиксируется в толще донных осадков – уникальном природном самописце. Это не только подчеркивает необходимость одновременного изучения нановещества атмосферы, криосферы, литосферы и седиментосферы, но и дает замечательную возможность изучения вещества в этих геосферах во времени, т.е. открывает век четырехмерных (4-D) исследований природной среды и климата [10].

Автор благодарен коллегам, принимавшим участие в совместных исследованиях аэрозолей, снега и льда Арктики, и академику А. П. Лисицыну за поддержку и ценные советы.

Исследования проводились при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа № 23 фундаментальных исследований, проект «Трансевропейский меридиональный морской эколого-геохимический разрез»), Отделения наук о Земле РАН (проект «Микро- и наночастицы ...»), РФФИ (гранты №№ 12-05-91055-НЦНИ и 14-05-00059), гранта поддержки ведущих научных школ НШ-2493.2014.5.

Литература

1. *Богатиков О. А.* Неорганические наночастицы в природе / Вестник РАН, 2003. Т. 73, № 5. С. 426–428.

2. *Бояркина А. П., Байковский В. В., Васильев Н. В.* и др. Аэрозоли в природных планшетах Сибири. Томск: Изд-во ТГУ, 1993. 157 с.

3. *Василенко В. Н., Назаров И. М., Фридман Ш. Д.* Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. 181 с.

4. *Виноградова А. А., Пономарева Т. Я.* Атмосферный перенос антропогенных примесей в арктические районы России (1986–2010 гг.) / Оптика ат-

мосферы и океана, 2012. Т. 25, № 6. С. 475–483.

5. *Кащенко В. Ю., Шевченко В. П., Лещев А. В.* и др. Количественное распределение и вещественный состав нерастворимых частиц в снежном покрове Архангельской области в конце зимы // Геология морей и океанов: Матер. XX Междун. научной конф. (Школы) по морской геологии (Москва, 18–22 ноября 2013). Т. III. М.: ГЕОС, 2013. С. 26–30.

6. *Лисицын А. П.* Атмосферная и водная взвесь как исходный материал для образования морских осадков / Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1955. Т. 13. С. 16–22.

7. *Лисицын А. П.* Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия. М.: Наука, 1978. 392 с.

8. *Лисицын А. П.* Ледовая седиментация в Мировом океане. М.: Наука, 1994. 448 с.

9. *Лисицын А. П.* Нерешенные проблемы океанологии Арктики // Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научный мир, 2001. С. 31–74.

10. *Лисицын А. П.* Новый тип седиментогенеза в Арктике – ледовый морской, новые подходы к исследованию процессов / Геология и геофизика, 2010. Т. 51, № 1. С. 18–60.

11. *Немировская И. А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.

12. *Немировская И. А., Шевченко В. П., Новигатский А. Н., Филиппов А. С.* Содержание и состав взвеси и органических соединений в снежно-ледяном покрове Белого моря / Арктика и Антарктика. М.: Наука, 2008. Вып. 6 (40). С. 108–122.

13. *Савичев О. Г., Иванов А. О.* Атмосферные выпадения в бассейне средней Оби и их влияние на гидрохимический сток рек / Известия РАН. Серия географическая, 2010, № 1. С. 63–70.

14. *Шевченко В. П.* Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике. М.: Наука, 2006. 226 с.

15. *Шевченко В. П., Алиев Р. А., Бобров В. А.* и др. Эоловый материал в природных архивах // Система Белого моря. Т. II. Водная толща и взаимодействующие с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера. М.: Научный мир, 2012. С. 70–107.

16. *Шевченко В. П., Лисицын А. П., Виноградова А. А.* и др. Аэрозоли Арктики – результаты десятилетних исследований / Оптика атмосферы и океана, 2000. Т. 13, № 6–7. С. 551–576.

17. *Шевченко В. П., Лисицын А. П., Харин Г. С.* и др. Перенос осадочного материала в Центральной Арктике айсбергами // Геология морей и океанов: Тез. докл. XV Междунар. Школы морской геологии (Москва, 17–21 ноября 2003). Т. I. М.: ГЕОС, 2003. С. 63–64.

18. *Шевченко В. П., Покровский О. С., Стародымова Д. П.* и др. Геохимия эпигейных лишайников водосборного бассейна Белого моря / Доклады Академии наук, 2013. Т. 450, № 1. С. 87–93.

19. *Шевченко В. П., Филиппов А. С., Новигатский А. Н.* и др. Рассеянное осадочное вещество пресноводных и морских льдов // Система Белого моря. Т. II. Водная толща и взаимодействующие с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера. М.: Научный мир, 2012. С. 169–200.

20. *Dethleff D., Kuhlmann G.* Fram Strait sea-ice sediment provinces based on silt and clay compositions identify Siberian Kara and Laptev seas as main source regions / Polar Research, 2010. V. 29, № 3. P. 265–282.

21. *Lisitzin A. P.* Sea-ice and Iceberg Sedimentation in the Ocean: Recent and Past. – Berlin: Springer, 2002. 563 p.

22. *Mullen R. E., Darby D. A., Clark D. L.* Significance of atmospheric dust and ice rafting for Arctic Ocean sediment / Bull. Geol. Soc. Amer., 1972. V. 83. P. 205–212.

23. *Nьrnberg D., Wollenburg I., Dethleff D.* et al. Sediments in Arctic sea ice – entrainment, transport and release / Marine Geology. 1994. V. 119. P. 185–214.

24. *Pokrovsky O. S., Viers J., Duprй B.* et al. Biogeochemistry of carbon, major and trace elements in watersheds of northern Eurasia drained to the Arctic Ocean: The change of fluxes, sources and mechanisms under the climate warming prospective / Comptes Rendus Geoscience, 2012. V. 344. P. 663–677.

25. *Rember R. D., Trefry J. H.* Increased concentrations of dissolved trace metals and organic carbon during snowmelt in rivers of the Alaskan Arctic / Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004. V. 68, № 3. P. 477–489.

26. *Stein R., Macdonald R. W.* (eds.). The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean. Berlin: Springer, 2004. 363 p.

Становление новой геохимии и седиментологии, взаимодействие внутренних и внешних геосфер в осадочном процессе: современный подход, этапы развития

А. П. Лисицын
Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва
Lisitzin@ocean.ru

Как показано во вступительном докладе автора этих строк и серии докладов сотрудников ИО РАН, за последние 60 лет получены принципиально новые материалы, разработаны новые методы и приборы, которые применены в изучении природных лабораторий в морей и океанов. Более того, удалось начать изучение седиментологии и геохимии (биогеохимии) осадочного вещества во всех геосферах Земли (внешних и внутренних оболочках планеты).

Впервые в истории это направление науки оказалось в центре внимания многих исследователей, получен фактический материал, в сотни и тысячи раз превышающий все, что было сделано в этой области ранее.

Важно проследить, насколько убедительны эти факты и толкование процессов и явлений, как их можно проверить независимыми методами и применить в повседневной работе геологу? Как удалось объединить процессы, разные по масштабам (от локальных до глобальных), с процессами во времени (от мгновенных до интервалов в миллионы лет в кернах бурения, т. е. от современных до верхнеюрского возраста)?

Серия докладов сотрудников ИО РАН должна впервые осветить ход осадочных процессов и геохимии внешних и внутренних геосфер. В верхнем деятельном слое материал внешних геосфер океана дополняется смешением с океанским (биоаутигенным), а по мере приближения к дну часто и с большими количествами эндогенного вещества (в других тектонически обусловленных местах эндогенный источник не прослеживается). Как развивались эти исследования за последние бурные десятилетия на разных этапах, как удавалось все глубже проникнуть в понимание процессов и явлений с применением самых новых методов исследований? Наконец, как это новое понимание развивалось и обосновывалось все новыми ранее неизвестными фактами и маркерами, какие этапы удается наметить, исходя из личного опыта 65 лет работ автора в морях и океанах.

Этап 1 (1949–1955). Глобальные исследования донных осадков во всех частях морей и океанов и на всех глубинах вплоть до 11 км были впервые начаты в 1949 г. Институтом океанологии АН СССР в первом рейсе НИС «Витязь». Полученные материалы обобщались на уникальной серии литологических и геохимических карт, а также карт минерального состава осадков поверхностного слоя. Эти первые надежные материалы по всему Мировому океану, собранные и обработанные по единым методикам, были обобщены в серии Атласов Мирового океана, как в целом, так и по отдельным океанам и морям, а также в большей серии статей, сводной коллективной монографии «Тихий океан» из 11 томов. Эти работы продолжены монографией «Морская геология Атлантического океана» (12 томов и 13 цветных карт), Атлас Антарктики (т. 1, 2) и другой коллективной монографией «Океанология» из 10 томов, монографией «Мировой океан» (т. 1, 2).

Впервые были выделены климатические (природные вещественно-генетические) типы донных осадков, глобальные зоны (пояса) морских ледовых осадков, а также три глобальные пояса кремнистых осадков, обширные области биогенных карбонатных осадков. *Синтез полученных данных (многие тысячи проб) показал, что распределение донных осадков в Мировом океане подчиняется четырем законам зональности: 1 – климатической (природной); 2 – вертикальной; 3 – циркумконтинентальной; 4 – тектоно-магматической* [1–4]. Детальное изучение причин зонального распределения и хода осадочных процессов в океане и в его отдельных морях стало началом системного подхода работ по единой многолетней программе и методике.

Этап 2 (1955–совр.). На этом этапе кроме отложений на дне Мирового океана было начато изучение рассеянного осадочного материала (взвеси и растворов) в толще вод, его изменения по широтным зонам, с глубиной, расстоянием от берега и др. [5, 6]

Главная трудность – крайне низкие концентрации рассеянной формы осадочного вещества. Так среднее для пелагиали, как удалось установить, составляет 0.1–1.0 мг/л, а в прибрежных районах десятки миллиграммов на литр с лавинными значениями, достигающими тысяч мг/л. Среднее для рек Мира составляет 460–500 мг/л.

Методические трудности удалось преодолеть, и в настоящее время мы располагаем, по крайней

мере, пятью независимыми методами изучения рассеянного осадочного вещества в океане. Это спутниковые – для поверхностных слоев всего Мирового океана с верификацией (калибровкой), ультрафильтрацией (методом ультрафильтрации в настоящее время получено более 20 тыс. проб). Это также методы гидрооптики в сочетании с фильтрацией и спутниками; горизонтальное и вертикальное оптическое и акустические зондирования; сепарация с выделением взвеси из сотен и тысяч тонн морской воды, седиментационно-геохимические глубинные ловушки, позволяющие в автоматическом режиме изучать осаждение в толще вод во времени (от часов-суток до месяцев-десятилетий). Наконец, это наиболее современный комплекс седиментационно-геохимических глубинных и придонных обсерваторий (с включением нового обширного комплекса работ). *В конечном счете, это переход от мозаичных отрывочных рейсовых работ прошлого к непрерывным автоматизированным пространственно-временным исследованиям с охватом целых океанов* [7, 8].

Эти работы открыли новое направление системных исследований осадочного процесса в ходе взаимодействия живого и неживого в формировании биокосного осадочного вещества. Одновременно с изучением рассеянных форм, изучением его концентрированной формы – донных осадков, впервые в одной и той же точке, на той же глубине и в одно и то же время удается получить необходимый материал по физике, химии, биологии и, более того, сравнить в ряде мест поступление эндогенного вещества в его сопоставлении с экзогенным. Это резко повысило ценность наблюдений, позволило связать седиментацию и геохимию с другими процессами, влияющими на количество и состав осадочного вещества [9].

Начался этап системных исследований (океан как единая система с закономерным взаимодействием ее отдельных частей) – системной седиментологии, геохимии и биогеохимии, минералогии.

Установлено поступление вещества не только из рек (как считалось ранее). Почти на порядок больше роль биогенной компоненты, а также осадочного вещества из других геосфер внешних и внутренних – (атмосферы, морских льдов, снега, биоты, антропосферы, а также с эндогенным потоком вещества) [10–15].

Удалось проследить процессы возникновения осадочного вещества и его сложных преобразований в толще вод под влиянием кислородной (или сероводородной) среды, во взаимодействии с организмами (от микроорганизмов и вирусов до планктона, бентоса и нектона) по пути к донным осадкам.

Изучение рассеянного вещества сделало осадочные процессы зримыми, их можно видеть, оценивать числом и мерой, в четырех измерениях (4Д).

Удалось разработать целую сеть новых более совершенных приборов и методов изучения рассеянного осадочного вещества во всех семи внешних и одной внутренней геосферах (7+1). Внешние – это аэро-, крио-, гидро- (пресноводная – реки), гидро- (солоноводная), био-, седименто- и антропосферы.

Были также начаты пространственно-временные геохимические исследования не только рейсовые, но и с постановкой подводных автоматических обсерваторий, а также начато привлечение материала из природных ловушек (природных архивов), которые ведут непрерывную запись поступления рассеянного осадочного вещества.

Трехмерные измерения (широта, долгота и глубина – высота) сочетаются, таким образом, также с определениями во времени, т. е. и на суше (в живом водосборе) и в живом море, работы ведутся в 4Д системе. Появилась возможность сопоставлять одновременные события в водосборе (или ледосборе) с их записями в толщах вод и донных осадков.

Седиментология, таким образом, обрела как новые объекты исследований (региональные и глобальные), которые ранее упускались, так и новые методы, и целые комплексы четырехмерных исследований. База для таких впервые осуществленных, не только локальных и региональных, но и глобальных сопоставлений – в архивах главной части Земли (в водах и донных осадках океанов).

Особую ценность для литологии имеют полученные за последние годы первые данные по бурению ледников Гренландии, Антарктиды – природных архивов аэрозолей и вулканических пеплов. Протяженность непрерывной записи до 0.8–1 млн. лет [14]. Это также данные бурения дна крупных озер (Байкал, озера Африки и Южной Америки). Именно эти данные вместе со сборами аэрозолей в океанах позволяют из разных вещественно-генетических типов взвеси и океанов уверенно выделять и маркировать невидимый эоловый материал в океане.

Кроме ледников, аэрозоли изучаются также в почвах островов. Здесь они полностью отделены от речного вещества.

Кроме рейсовых маршрутных исследований, в практику работ вошли круглогодичные исследования на мегаполигонах – в разных природных зонах. Это многолетние наблюдения на двух мегаполигонах. Первый мегаполигон – Белое море, 15 лет непрерывных исследований в Субарктических и в Арктических, т. е. ледовых зонах. Впервые здесь применен метод подводных обсерваторий (площадь круглогодичных непрерывных исследований 90 тыс. км^2). Одновременно получаются характеристики всех форм осадочного вещества водосборов, воды рек и морей и донных осадков (возрастом до 11 тыс. лет) [16]. Второй мегаполигон площадью 394 тыс. км^2, с глубинами до 1 тыс. м и с условиями началь-

ного сероводородного заражения характеризует аридные зоны – Каспийское море. *Таким образом, первые наиболее совершенные системные и многолетние исследования с охватом всего океана дополнены детальными работами на мегаполигонах.* Возник принципиально новый подход к исследованиям по седиментологии и геохимии современных и молодых четвертичных осадков – в сопоставлении всех видов взвеси геосфер, которые собираются поверхностным слоем вод и смешиваются с аутигенным (биогенным) веществом рассеянного вещества их образующих.

Этап 3 (1968–совр.) – глубоководное бурение и исследование эндогенных процессов на морском дне с помощью подводных аппаратов (в комплексе с системными исследованиями 2-го этапа).

Первый рейс глубоководного бурения на «Гломар Челленджере» был проведен в 1968 г. Он начинает новый этап в истории морской геологии, седиментологии и геохимии. За прошедшие 45 лет работы расширялись, стали международными и проводились на двух, а иногда и на нескольких буровых судах. Все шире стали применять бурение с обсадными трубами, с установкой в скважинах (и системах скважин) подводных обсерваторий, положение которых определялось тектоно-магматическими особенностями. *Морская геология из науки о современных осадочных процессах превратилась в океанскую геологию, охватывающую диапазон возрастов до 150–160 млн. лет. Это почти ненарушенные разрезы осадочной толщи, каких не встретить на континентах!*

К настоящему времени в океане пробурено более 2 тыс. скважин, многие из которых прошли всю осадочную толщу до базальтового ложа и еще глубже до второго слоя (расслоенные габбро) и ультраосновных пород. Морская геология стала изучать области развития земной коры океанского типа. С каждым годом удается проникать все глубже в толщу коренного ложа, познавать (в сочетании с геофизикой) кору океанского типа, ее влияние на седиментогенез и геохимию прошлого. О масштабах работ кроме общего числа скважин свидетельствует объем научных исследований, данные о которых публикуются странами – участниками. Это около 5 тыс. статей в год на английском языке.

В 1969 г. (и до перестройки) СССР был полноправным участником бурения – от планирования рейсов, работ в рейсах, а также в проведении до буровых – геолого-геофизических исследований в море, участием в обработке публикации материалов [8]. Полноценное участие обеспечивалось ежегодным взносом от 2 до 6 млн долларов. Работа координировалась Центром глубоководного бурения в ИО РАН в Москве. Более 20 ученых России участвовало в рейсах и намного больше – получили бесплатный доступ к материалам бурения. *С началом перестройки финансирование всех видов буровых работ и рейсов сокращалось, а потом было полностью прекращено. Этим, безусловно, был нанесен большой ущерб отечественной науке. Возникло быстро растущее отставание от международного фронта передовых исследований. Более того,* в *те же годы прекратились также океанские рейсы крупных научно-исследовательских судов.* До перестройки Институт океанологии осуществил более 300 рейсов во все части Мирового океана с проведением в значительной их части исследований по морской геологии. Сейчас исследования ограничились только работами на мегаполигонах и мозаичными исследованиями на переходах.

В конце 1960-х гг. начались интенсивные исследования с помощью подводных аппаратов, в том числе в нашей стране сначала на ПОА «Пайсис» (до 2 тыс. м), а затем «Мир» (6 тыс. м). Эти исследования с литолого-геохимическим картированием дна, с отбором необходимых проб стали еще одним важным достижением морской геологии нашей страны. Они позволили (в сочетании со специализированными геолого-геофизическими, а также системными геохимическими исследованиями) провести седиментологические наблюдения в разных тектономагматических обстановках. Открыты закономерности образования современных гидротермальных рудных проявлений и даже месторождений на дне океанов. Результаты исследований опубликованы в 10 крупных монографиях. *В ходе перестройки эти исследования были прекращены; ПОА «Пайсис» отправлены в музеи, ГОА «Мир» простаивают уже несколько лет в ангарах на суше.*

И, тем не менее, обработка собранных материалов продолжается. Разработаны методы поиска и разведки современных сульфидных месторождений металлов на дне, получено первое разрешение международных органов на право проведения разведки месторождений в Центральной Атлантике. Морская геология становится также геологией полезных ископаемых на дне морей и океанов. Таким образом, удается обеспечить новый уровень знаний для понимания процессов связанных с океанским и морским дном и впервые детально изучить гидротермальный процесс проходящий в необычных РТ-условиях на больших глубинах (3–5 тыс. м и более). Успех обеспечивался тем, что обязательно проводилось как прямое изучение геохимии взвешенного и растворенного вещества, его потоков сверху (экзогенных), так и данных о потоках эндогенного вещества (снизу).

Этап 4 (Заключительный). Еще один этап, синтезирующий полученные за эти годы знания об океанской геологии связан с появлением тектоники литосферных плит. Ранее считали, что коренное ложе океанов и морей является неподвижным, реально же оно двигается в четырехмерном пространстве с закономерным изменением глубины по мере

удаления от осей спрединга и горизонтальным перемещением участков дна, принадлежащих одной из литосферных плит (скорость от 1 до 18 см/год). Эта концепция позволяет не только прослеживать (реконструировать) положение и глубину дна для разных этапов времени (в пределах от 0 до 150–160 млн лет). Появляется неведомая ранее возможность предсказывать положение магматического ложа и залегающих на нем донных осадков для определенных этапов не только прошлого, но и будущего, т.е. возможность геопрогноза. *Таким образом, исследования по геохимии и седиментологии получили прочную тектоно-магматическую основу.*

Какое значение имели эти лавины открытий для работ геологов суши и для обучения новых поколений исследователей?

К сожалению, ответ на этот вопрос пессимистический – большинство геологов не стали утруждать себя новыми знаниями, а учебные заведения не постарались включить их в программы и учебники. И до настоящего времени проповедуется миф о том, что в океане геохимический процесс в целом есть, прежде всего (на 90–93 %) процесс физический, а еще точнее – механический, т. е. процесс механического разноса и фракционирования твердых фаз, принесенных с берега, аллохтонных. В весьма малой степени (6–9.2 %) этот физический процесс осложнен биогенным [18–17]. Эта парадигма Н. М. Страхова противоречит фактам. Огромный объем новых исследований показал наивность литологов в понимании реальных природных процессов в океане. Ошибочность этой парадигмы и теории океанской седиментации очевидна [19, 20]. За прошедшие годы морская геология продвинулась дальше вперед по этапам, показанным в этой статье. Она стала глобальной, исторической, охватывающей процессы на главной по площади части планеты, т. е. получила новую отвечающую реалиям базу для сравнительно-литологических исследований. Надо укреплять и развивать эту новую базу!

Литература

1. *Безруков П. Л.* Некоторые проблемы зональности в Мировом океане / Internat. Oceanol. Congr. Preprints. Wash., 1959. P. 449–451.

2. *Безруков П. Л.* Некоторые проблемы зональности в Мировом океане. Тр. Океаногр. Комиссии, 1962. Т. 10. № 3. С. 3–8.

3. *Безруков П. Л., Лисицын А. П.* Классификация осадков в современных водоемах. Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1960. Т. 32. С. 18–27.

4. *Лисицын А. П.* Зональность природной среды и осадкообразование в океанах // Климатическая зональность и осадкообразование. М., Наука, 1991. С. 5–45.

5. *Лисицын А. П.* Новые возможности четырехмерной океанологии и мониторинга второго поколения – опыт двухлетних исследований в Белом море // Актуальные проблемы океанологии. М.: Наука, 2003. С. 501–534.

6. *Лисицын А. П.* Потоки вещества и энергии во внутренних и внешних геосферах Земли // Глобальные изменения природной среды. Новосибирск: Изд. РАН, 2001. С. 13–249.

7. *Лисицын А. П.* Рассеянные и растворенные формы вещества в геосферах океана и континента – содержание, потоки, состав, свойства. Запись взаимодействие геосфер в толще вод, донных осадках, кернах бурения (Мировой океан, т. 2). М.: Научный мир, 2013. С. 523–630.

8. *Лисицын А. П.* Осадочное тело океана // Геология дна океана по данным глубоководного бурения. М.: Наука, 1984. С. 201–276.

9. *Лисицын А. П., Лукашин В. Н., Гурвич Е. Г.* и др. О взаимоотношении между речным стоком элементов и их накоплением в донных осадках / Геохимия, 1982. № 1. С. 106–113.

10. *Лисицын А. П.* Донные осадки и взвесь Южного океана // Атлас Антарктики. Т. 2. Гидрометеоиздат. 1969. 598 с.

11. *Лисицын А. П.* Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974.438 с.

12. Лисицын А.П. Ледовая седиментация в Мировом океане. М.: Наука, 1994. 448 с.

13. *Lisitzin A. P.* Sea-Ice and Iceberg Sedimentation in the Ocean. Recent and Past. Berlin: Springer, 2002. 563 pp.

14. *Lisitzin A. P.* Arid sedimentation in the oceans and atmospheric particulate matter / Russian Geology and Geophysics, 2011. V. 52. P. 1100–1133.

15. *Лисицын А. П.* Аридная седиментация в Мировом океане, рассеянное осадочное вещество атмосферы / Геология и геофизика, 2011. Т. 52. С. 1398–1430.

16. Система Белого моря. М.: Научный мир. Т. I – 2010. 480 с. Т. II – 2012. 784 с. Т. III – 2013. 668 с.

17. *Страхов Н. М.* К вопросу о типах литогенеза в океанском секторе Земли / Литология и полезные ископаемые, 1976. № 6. С. 3–30.

18. *Страхов Н. М.* Гидродинамический механизм распределения $C_{орг.}$, SiO_2 и $CaCO_3$ в океанском осадкообразовании / Литология и полезные ископаемые, 1978. № 1. С. 1–31.

19. *Страхов Н. М.* Геохимическая асимметрия тихоокеанских отложений, ее причины и возраст / Литология и полезные ископаемые, 1974. № 1. С. 11–40.

20. *Страхов Н. М.* «Принцип соответствия» Л. А. Зенкевича и его значение для теории океанского осадкообразования / Литология и полезные ископаемые, 1978. № 4. С. 124–134.

ДИАГНОСТИКА ОСАДОЧНЫХ ФАЦИЙ

Генетическая интерпретация ооидных образований (на примере венлокских отложений южной части гр. Чернышева)

А. И. Антошкина, Д. Н. Шеболкин
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Antoshkina@geo.komisc.ru

Ооиды — термин, применяемый для карбонатных округлых образований, нечетко выраженных бобовин, а также для оолитов лишь со слабо намечающимися единичными концентрическими зонами; эти образования рассматриваются как одни из важных ключей для микрофациального анализа. В целом это карбонатные структурные компоненты, определяемые как «нескелетные зерна». Их широкое распространение является хорошим репером фациальных изменений, что отмечается во многих исследованиях разновозрастных ооидов, включая современные [8].

Венлокские отложения южной части гряды Чернышева (р. Изьяю) мощностью 18 м сложены известняками микрозернистыми, сгустково-комковатыми, лито-биокластовыми, ооидно-биокластовыми, ооидными, строматолитовыми и седиментационно-диагенетическими доломитами [2]. Интерес к ооидным образованиям возник в связи с тем, что они в этом разрезе широко развиты и разнообразны по морфологии и генезису. Своеобразие венлокских отложений в этом разрезе позволяет говорить о специфике обстановок осадконакопления на данной территории. К тому же, благодаря полученным новым данным по конодонтовой фауне и изотопии углерода и кислорода, здесь венлокский ярус представлен в наиболее полном объеме по сравнению со всеми известными разрезами венлока в регионе [3].

Ооидные разности распространены по разрезу венлокских отложений, начиная с его средней части после пачки доломитов, залегающей в основании. Породы с ооидами серые, коричневато-желтые, темно-серые, в разной степени доломитизированные, слои мощностью от 5 до 30 см, с нарастанием мощности вверх по разрезу. Содержание ооидов в них неравномерно: от более 50 % (ооидные известняки) до первых процентов в биокластовых разностях с обломочным материалом, с алеврито-песчаной, глинистой примесью и той или иной доломитизацией. Интересно, что ооидные разности часто подстилают строматолитовые известняки – факт, который неоднократно отмечался разными авторами в мезозойских и современных отложениях разных регионов мира.

В наших известняках ооиды представляют собой карбонатные образования шаровидной, уплощенной, эллипсоидальной и бисфероидальной форм, размером от 0.1 до 0.5 мм, редко до 1 мм (рис. 1, *а–в*). Ядра размером от 0,01 до 0.2 мм представлены пелоидами, литокластами, кварцевыми зернами или биокластами. Вокруг ядер образована кальцитовая оболочка (кортекс) разной толщины, строения и структуры. Среди ооидов различаются образования разного генезиса: кортоиды (рис. 1*б*), вероятные оолиты (рис. 1, *а*), ооиды вадозных обстановок (вадоиды по [8]) и ооиды микробиальных матов (с микробиальным кальцитом в ядре). Присутствующий в породе органогенный материал (2–20 %), в разной степени перекристаллизован, в основном несортирован (0.1–2 мм) и представлен фрагментами остракод, гастропод, пелеципод, мшанок и целыми раковинами остракод размером менее 2 мм. Пространство между ооидами и биокластами может быть заполнено остаточным пелитоморфным кальцитовым матриксом или цементом разных генераций. Первая генерация характеризуется тонкой кру-

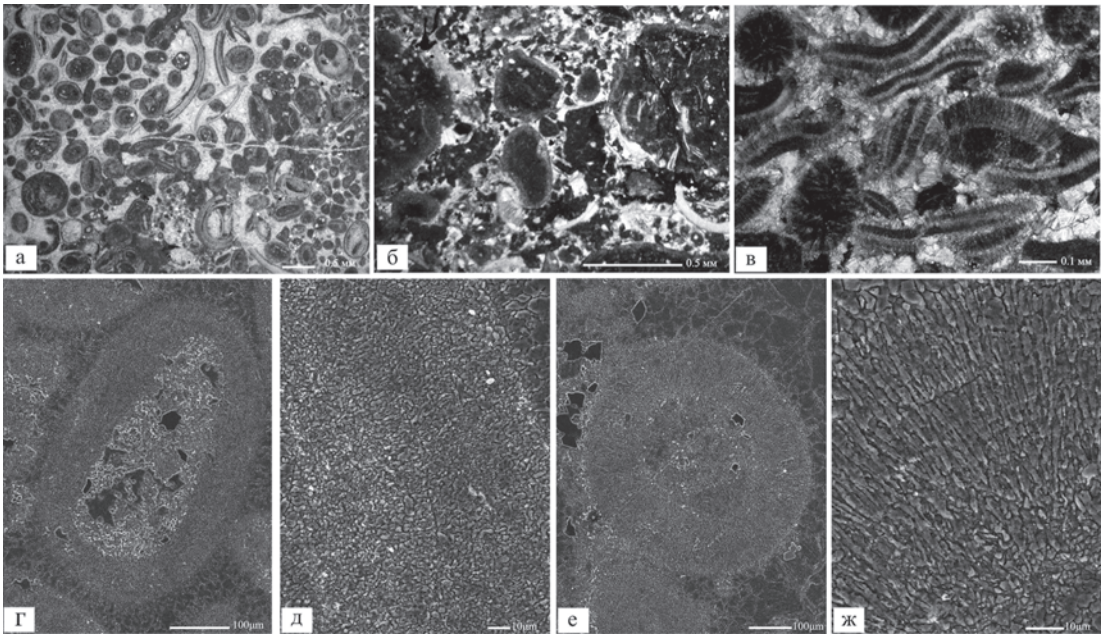


Рис. 1. Типы венлокских ооидов, обн. 479, р. Изьяю. а – ооидный известняк с неравномерным распределением ооидов разного типа, размера и структур оболочек и ядер в породе с разнокристаллическим цементом с участками первичного микрозернистого матрикса и несортированного скелетного материала, обр. 479/118; б – в центре и в правой части сгустково-комковатого известняка видны ооидные образования типа кониатоидов [по: 8], обр. 479/126; в – ооиды пластинчатых и ежиковидных форм, вокруг которых можно видеть друзовидный вадозный цемент, обр. 140; г-ж – электронно-микроскопические снимки ооидов с разной структурой оболочки, г-е – снимки в упруго-отраженных, а д-ж – во вторичных электронах, обр. 479/119-1: г – овальный ооид с зернистой структурой их оболочки, д – структура оболочки ооида на фиг. г; е – оолитоподобный ооид с радиально-сферолитовой структурой оболочки, ж – характер радиальных кристаллов кальцита в слойках и взаимоотношение их с разделяющими их концентрами

стификационной оторочкой, а вторая – это средне- и крупнокристаллический кальцит из блоковой формы кристаллов спаритового типа, иногда включающий тени сгустковых образований. В случае нахождения ооидов в спаритовом кальците базально-порового типа цемента, они обладают мультиконцентрическими слойками, разделяющимися темными зонками, природу которых можно распознать только под электронным микроскопом.

Разнообразие строения ооидных образований позволяет подразделить их на типы, морфологические особенности которых отражают разные условия образования. Одним их первых отличий венлокских ооидов является разная структура кальцита в их оболочках: зернистая и радиально-концентрическая. В случае строения оболочек из зернистого кальцита с беспорядочной ориентировкой, как правило, хорошо выражена концентрическая структура (рис. 1, *г–д*). Когда распределение вторичных кристаллов и их рост происходил за счет очередных слойков, то отчетлива радиальная структура, в пределах которой можно видеть следы первичных концентрических оболочек, сохранившихся в лучшем или худшем состоянии (рис. 1, *е–ж*). Вторая особенность состоит в том, что распространены ооиды, имеющие одну оболочку с радиальным строением. Но при этом можно выделить ооиды, где кристаллы плотно упакованы в оболочке, а чаще всего оболочка представляет собой чередование светлых (кристаллических форм) и темных (как пространство между кристаллами) – рис. 1, *в*. Иногда такие ооиды напоминают ежиковидные шарики, овалы и бисферы. И, наконец, спецификой изучаемых ооидных зерен является тот факт, что оболочки фибрового кальцита темного и светлого цвета вокруг удлиненных фрагментов органических остатков(?) и неясной природы образуют ооиды необычных форм (рис. 1, *в*). При электронно-микроскопическом изучении (рис. 2, *а-б*) видно, что кристаллы имеют отчетливые следы растворения, напоминающие формы, образующиеся при растворении органическими кислотами инкрустирующих микроорганизмов [6].

Существовали и существуют споры об участии микроорганизмов в формировании ооидов. Обзоры разных мнений, приведенные в ряде монографий по карбонатным фациям, показывают, что наиболее реальным является механизм биохемогенной природы. В последние десятилетия появились геобиологические работы, посвященные изучению внеклеточного полимерного органического вещества и липидных маркеров в ооидах, а также лабораторные исследования биомикросфер, генерирующих ооиды, и международные проекты о потенциальной роли микробов в генезисе ооидов [5, 7 и др.]. Фоссилизированное внеклеточное полимерное вещество или минерализованный глико-

каликс (полисахаридная слизь) удерживало клетки вместе, формируя структуру и конструкцию матрицы биопленки, так как выделение гликокаликса – это естественный результат жизнедеятельности бактерий [1]. Поэтому электронно-микроскопическое изучение венлокских ооидов оказалось весьма удачным, так как были обнаружены минерализованные микробиальные пленки в ооидах микрозернистого строения (рис. 2). Они сохранились в виде фрагментов между кристаллами одной размерности или на границах зон с разным типом кальцитовых кристаллов. Присутствие в кальцитовом матриксе этих биопленок элементов Si, Al, K, Mg, Fe свидетельствуют об их современном слюдистом минеральном составе. Структура матрикса и строение минерализованных биопленок показывают большое сходство с минерализованной внеклеточной полимерной субстанцией, выявленной в среднеюрских ооидах [9, fig. 10], элементный состав которой почти идентичен составу минерализованных биопленок венлокских ооидов.

Современные известковые ооиды могут состоять из арагонита и магнезиального кальцита, хотя в литературе чаще всего речь идет об арагоните. Известно, что в современных морях величина соотношения Mg:Ca составляет 5, что приводит к образованию в основном арагонитовых илов. При трансформации нестабильного арагонита в кальцит изменяется форма кристаллов, что хорошо видно на электронно-микроскопических снимках мезозойских ооидов, с образованием пирамидальных форм вершин кристаллов. Довольно хорошая сохранность внешней и внутренней структур оболочки венлокских ооидов может свидетельствовать о том, что их первичный минеральный состав был представлен низкомагнезиальным кальцитом, который является устойчивой фазой; именно такой кальцит слагает раковины остракод, остатки которых чаще всего присутствуют в породах данного разреза. Гастроподы, пелециподы и трилобиты также могли иметь наряду с арагонитовым и низкомагнезиально--кальцитовый состав скелета [8]. Данные изотопного состава углерода ($\delta^{13}C_{карб}$ от –5.4 до –6.4 ‰) и кислорода ($\delta^{18}O_{карб}$ от 22.9 до 4.6 ‰) из венлокских известняков свидетельствуют о пресноводных условиях формирования осадков. Низкие содержания бора (11–30 г/т) в этих породах также говорят о пониженной солености вод. Из пресных вод арагонит не

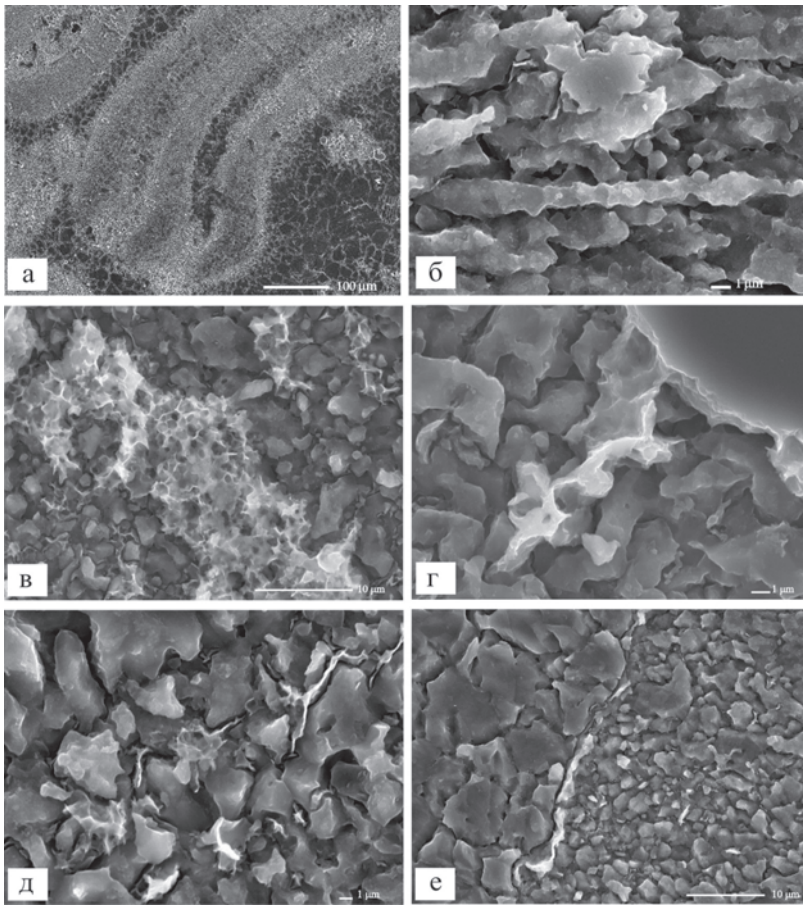


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки, иллюстрирующие микробиальное участие в формировании ооидов, обр. 479/118, а – в упруго-отраженных, а б-е – во вторичных электронах. а – биовальный ооид с шестовато-фибровой структурой оторочки; б – кристаллы кальцита со следами растворения из оболочки ооида на фиг. а; в – фоссилизированное полимерное вещество из минерализованной биопленки; г – деталь строения фрагмента минерализованной биопленки на фиг. в; д–е – характер распределения минерализованной биопленки: д – в межзерновом пространстве зернистой оболочки ооида; е – на границе концентров с разным типов кристаллов кальцита

осаждается, так как в них величина соотношения Mg:Ca составляет всего 0.25.

Образование венлокских ооидов определялось опресненным характером водоема и преимущественно малоподвижным гидродинамическим режимом, периодически нарушавшимся поступлением обломочного материала, вокруг которого также начинала образовываться радиальная оболочка. Кроме того, можно наблюдать вокруг некоторых скелетных фрагментов и литокластов формирование вадозного цемента. Все эти свидетельства специфических условий седиментации и отразились в своеобразии ооидов в породах рассматриваемого разреза. Крайнее мелководье данного водоема даже при небольших колебаниях дна бассейна приводило к выводу осадков в вадозно-фреатические обстановки, а в некоторых районах Тимано-Печорского региона вплоть до образования кор выветривания в основании венлока [4]. Существование в это время водоема с нарушенным водообменом подтверждается крайне скудным таксономическим составом эврифациального и эвригалинного бентосного сообщества, присутствием гидроксидов железа, гетита и фрамбоидального пирита. По совокупности всех имеющихся данных можно говорить о том, что в формировании венлокских ооидов активно принимали участие микробиальные организмы.

Литература

1. *Герасименко Л. М., Ушатинская Г. Т.* Цианобактерии, цианобактериальные сообщества, маты, биопленки // Бактериальная палеонтология. М.: ПИН РАН. 2002. С. 36–46.

2. Палеозойское осадконакопление на внешней зоне шельфа пассивной окраины сверо-востока Европейской платформы / Коллектив авторов. Сыктывкар: Геопринт, 2011. 200 с.

3. *Шеболкин Д. Н., Манник П.* Венлокские отложения южной части гр. Чернышева (Тимано-Североуральский регион) // Литосфера, 2014. № 1. С. 33–40.

4. *Antoshkina A. I.* Silurian sea-level and biotic events in the Timan-northern Ural region: sedimentological aspects // Acta Palaeontologica Sinica, 2007. Vol.46. P. 23–27.

5. *Duguid S. M. A., Keyser T. K., James N. P., Rankey E. S.* Microbes and ooids // J. of Sedimentary Research. V. 80. P. 236–251.

6. *Heise R.* Diagenesis of a SeaMount oolite from the West Pacific, LEG 20 // Deep Sea Drilling Project. University of California. 1973. P. 363–387.

7. *Summons R. E., Bird L. R., Gillespie A. I., Pruss S. B., Roberts M., Sessions A. L.* Lipid biomarkers in ooids from different locations and ages: evidence for a common bacterial flora // Geobiology, 2013. V.11. Is. 5. P. 420–436.

8. *Flьgel E.* Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application. Berlin: Heidelberg-Springer-Verlag. 2004. 976 pp.

9. *Tomбs S., Homann M., Mutti M., Amour F., Christ N., Immenhauser A., Agar S.M., Kabiri L.* Alternation of microbial mounds and ooid shoals (Middle Jurassic, Morocco): Response to paleoenvironmental changes // Sedimentary Geology, 2013. V. 294. P. 68–82.

Фации и полезные ископаемые областей опускания некомпенсированного типа

Я. Г. Аухатов

ООО ЦСМР нефть при АН Республики Татарстан, Казань

yan-89178823520@yandex.ru

В истории развития осадочных бассейнов выделяются циклы некомпенсированного и компенсированного осадконакопления. Если в стадии некомпенсированного осадконакопления седиментационные бассейны остаются незагруженными, то в этапе компенсации происходит очень быстрое заполнение областей опускания осадочным и хемогенным материалом. Области опускания, к которым приурочено некомпенсированное осадконакопление, в геологической литературе известны как «иловая» или «доманиковая» впадина, некомпенсированный прогиб, аккумуляционно-топографическая впадина и области опускания некомпенсированного типа (ООНТ). Первые представления о глубоководности и некомпенсированности осадконакопления возникали при изучении осадочных отложений складчатых областей. С развитием глубокого бурения на нефть и газ стало известно об относительной глубоководности платформенных доманиковых отложений и приуроченности их к определённым структурам осадочного чехла – некомпенсированным прогибам и их системам (Предуральская система прогибов, Камско-Кинельская система прогибов и т. д.). Многие исследователи считают, что возникновение условий некомпенсированного осадконакопления на платформах есть результат прогибания или опускания окраинных частей платформ, граничащих с геосинклинальными областями[4].

Все ООНТ подразделяются на четыре основных класса, располагающихся в их эволюционной последовательности – геосинклинальный, орогенный, платформенный и активизационный. Внутри

каждого класса ООНТ выделяются группы, соответствующие генетическим типам структур (краевые прогибы, перикратонные и интракратонные синеклизы, авлакогены и т. др.). В этой классификации можно выделить ООНТ, возникающие в геотектонических режимах растяжения (авлакогены, рифты) и сжатия (передовые прогибы, внутриформационные прогибы). Вертикальный ряд фаций ООНТ платформенного (Камско-Кинельская система прогибов, Прикаспийская синеклиза, Западно-Сибирская мегасинеклиза), орогенного (Предуралькая система прогибов), активизационного (Днепровско-Донецкий авлакоген) классов представляет нефтегазоносный этаж: нефтегенерирующая (доманиковая) – нефтегазорезервуарная (карбонатная и терригенная клиноформная) – нефтеэкранирующая (галогенная и др.).

Доманиковые фации формировались в условиях некомпенсированного осадконакопления. Причины накопления повышенных концентраций ОВ и образование доманикоидных (доманикитных) толщ дискуссионны. В качестве основных факторов, благоприятно влияющих на формирование повышенного нефтематеринского потенциала отложений рассматривается два: высокая биопродуктивность бассейна и геохимические условия (в частности сероводородного заражения вод) для консервации и сохранений ОВ.

Латеральный ряд фаций (доманиковая – рифовая – сульфатно-карбонатная) платформенного (Бугурусланская ООНТ) и орогенного (Предуральская, Индоло-Кубанская и т. д.) классов дал возможность установить приуроченность серных месторождений и серопроявлений к рифовым и сульфатно-карбонатным фациям [1]. Кроме того, установлено тяготение сероводородсодержащих углеводородов (Прикаспийская сминеклиза. Предуральский прогиб, Иркутский амфитеатр, Камск-Кинельская система прогибов, Бугурусланская впадина и т. д.) к фациям бортовых и шельфовых зон ООНТ.

Современными областями некомпенсированного осадконакопления являются все океаны, а также некоторые окраинные (Охотское, Японское), внутриматериковые (Черное, южная часть Каспийского) и рифтовые (Красное) моря. Согласно Н. М. Страхову, накопление осадков, богатых органическим веществами (ОВ), в океанах и окраинных морях происходит в их краевых частях, а внутриматериковых морях – в центральной части. В Черном море накопление ОВ сапропелевого типа и сероводородное заражение были вызваны проникновением в древнечерноморское время средиземноморских холодных вод, обогащенных азотом, фосфором, кремнеземом. Сероводородное заражение придонного слоя характерно для западных шельфовых зон Африки и Южной Америки, что связано с интенсивным подъемом глубинных вод, богатых биогенными элементами. Можно предположить, что в рассмотренных случаях цепь явлений одинакова: поступление в зону фотосинтеза большого количества биогенных компонентов, обогащение осадков ОВ и сероводородное заражение водного бассейна, придонных вод и осадков.

В глубокие части такого аноксидного бассейна практически не проникает атмосферный кислород. Здесь концентрируется сероводород, углекислота и ряд растворенных в морской воде компонентов, среди которых важную роль играют фосфор и марганец. В древних водоемах с сероводородным режимом черные углеродсодержащие сланцы часто парагенетически ассоциируются с высокачественными фосфоритами, что было хорошо показано в работах Н. С. Шатского (1955), Л. И. Боровикова 1955), А. Л. Книппера (1957), М. Н. Альтгаузена (1956), С. Г. Анкиновича (1961), Г. И. Бушинского (1966), В. Н. Холодова (1970, 1973), Я. Г. Аухатова (1980), А. В. Сидоренко и др.(1981) А. Л. Яншина и М. А. Жаркова (1986), Н. А. Созинова и др. (1986), Я. Э. Юдовича и М. П.Кетрис [8] .

Регулирующая роль областей опускания с некомпенсированным осадконакоплением в формировании и размещении полезных ископаемых обусловлена сочетанием ряда благоприятных факторов: геохимического, геодинамического и литологического.

Геохимический фактор определялся прежде всего сероводородным заражением придонного слоя и водного бассейна некомпенсированного осадконакопления. Рудные компоненты поступали в бассейн седиментации в результате вулканизма, поверхностного и подводного разрушения магматических и осадочных пород, а также гидротермальных эксгаляций. Сероводородное заражение водного бассейна и придонного слоя создают резерв в водном бассейне одних элементов (фосфор, марганец и др.) и удалению других (ванадий, молибден, уран и др.) в виде металлоорганических соединений и сульфидов. Присутствие металлоорганических соединений в доманикоидных отложениях отразилось в микроэлементном составе добываемых нефтей. И. С. Гольдбергом [6] были установлены нафтаметаллогенические провинции мира, где основным источником рассеянных элементов является рудная составляющая ОВ нефтепроизводящих, преимущественно доманиковых фаций. Геохимическим процессам, ведущие к концентрации фосфора в условиях сероводородного режима была посвящена работа В. Н. Холодова и Р. К. Пауль «Черное море – геохимическая модель фосфатонакопления»[7]. Сероводородное заражение доманиковых бассейнов осадконакопления должны были привести к созданию большого резерва растворенного фосфора, но накопление фосфоритов огромного масштаба не известно.

Изучение последовательности изменения фациальных обстановок во время накопления осадоч-

ных отложений георгиевской и баженовской свиты Западной Сибири дало нам возможность наметить лишь некоторые тенденции в этом сложном процессе. **Баженовская свита** в Западной Сибири (ЗС) представляет сбой высокобитуминозные кремнисто-глинисто-карбонатные отложения морского генезиса, так называемые доманикиты возникшие в геохимических условиях сероводороднго заражения. **Георгиевская свита**, подстилающая баженовскую, также широко распространена в пределах ЗС. Возраст её определяется как верхи оксфордского, кимериджский и низы волжского ярусов верхней юры. Свита представлена ранообразными типами пород – песчаниками, алевролитами, аргиллитами с прослоями доломитов и известняков. Она характеризуется относительно небольшой мощностью, которая на большей части площади ЗС не превышает 10 м. Характерными особенностями георгиевской свиты является присутствие в ее составе глауконита, ОВ и конкреций фосфоритов.

В васюганском трангессивно-регрессивном цикле осадконакопления (Западная Сибирь) можно выделить стадию некомпенсированного осадконакопления представленную инфрабаженом, названном нами **янской пачкой** [2]. Янская пачка представлена темно-серыми, черными (за счет обогащения ОВ), иногда с буроватым оттенком, аргиллитами, тонкоотмученными или с небольшой алевритовой примесью. Породы часто тонкоплитчатые, нередко со значительным количеством субвертикальных и наклонных открытых тектонических трещин и зеркалами скольжения, что обуславливает образование существенных каверн в стволах скважин на этом уровне. Текстура пород преимущественно массивная, реже встречается тонкая нечеткая прерывистая субгоризонтальная слойчатость. Характерно значительное количество пирита, образующего тончайшие изометричные выделения и более крупные округлые, лепешковидные и трубчатые конкреции. Янская пачка подстилается пахомской пачкой, напоминающий барабинскую пачку георгиевской свиты.

По данным Ю. О. Гаврилова [5], при очень быстром развитии трансгрессии, во время которой наступавшее на сушу море активно взаимодействовало с озерно-болотными ландшафтами, происходил вынос в водоем значительных масс биофильных элементов. Вовлечение биофилов в биологический цикл приводило к интенсивному цветению фито- и бактериопланктона, обогащению осадков ОВ, иногда развитию аноксидных обстановок в придонных частях столба воды. Причем в условиях пологого рельефа даже относительно небольшой подъем уровня моря приводил к затоплению обширных территорий и мобилизации оттуда значительных количеств веществ, которые при поступлении в водоемы обусловливали резкий рост биопродуктивности.

Влияние геодинамического фактора проявилось в мобилизации рудного вещества во время надвиговых движений, чем интенсивнее горизонтальное сжатие, тем сильнее происходит мобилизация рудного вещества в стрессовых ситуациях. Данные Ю. О. Гаврилова [5] о миграции сульфидов в черносланцевых фациях представляет собой определенный интерес для дальнейших исследований в этом направлении. Чередование компрессии и декомпрессии во время скольжения жестких массивов пород (песчаников, карбонатов) по пластичным тонкослоистым породам (аргиллитам, доманикоидам) влияли на условия нефтеобразования и нефтенакопления [3].

Литература

1. *АухатовЯ. Г.* Особенности накопления органического вещества в условиях некомпенсированного прогибания и полезные ископаемые.//Проблемы осадочной геологии докембрия. Вып.7, кн. 2. М.: Наука,1981. С. 16–20.

2. *Аухатов Я. Г., Бурлева О. В., Вакуленко Л. Г.* и др. Янская пачка (келловей – нижняя часть нижнего оксфорда) в васюганском горизонте Западно-Сибирского осадочного бассейна // Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии:Матер 1-го Всерос. совещ.(Москва, 21–22 ноября 2005). Москва: ГИН РАН. 2005. С. 36–39.

3. *Аухатов Я. Г., Запивалов Н. П., Исаев Г. Д.* Резервуары с трещинным типом коллектора как основный резерв прироста запасов нефти в Среднем Приобье // Нетрадиционные коллекторы нефти, газа и природных битумов. Проблемы их освоения: Матер. научно-практ. конф. (Казань: сент.2005): Изд-во Казанск. Ун-та, 2005. С. 349–351.

4. *Валеев Р. Н.* Тектоника и минерагения рифея и фанерозоя Восточно-Европейской платформы. М.:Недра,1981. 215с.

5. *Гаврилов Ю. О.* Миграция сульфидов в черносланцевых толщах подвижных поясов (на примере отложений нижней и средней юры Большого Кавказа) // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории: Матер. 7-го Всерос. литолог. совещ. (Новосибирск: 28–31 сент. 2013) Т. 1.-Новосибирск: ИНГГ. 2013. С. 192–196.

6. *Гольдберг И. С.* Нафтаметаллогенические провинции мира и генезис рудных концентраций в тяжелых нефтях и битумах // Геология нефти и газа, 1990. №3. С.2–7.

7. *Холодов В. Н., Пауль Р. К.* Черное море – геохимическая модель фосфатонакопления // Литология и полезные ископаемые, 1995. №6. С. 563–581.

8. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.

Об особенностях биогермного породообразования

Н. И. Бойко
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
boiko@sfedu.ru

В настоящее время органогенные постройки являются одним из наиболее перспективных объектов для поисков углеводородного сырья, что обусловливается прежде всего их высокими коллекторскими свойствами. С ними также связаны крупные месторождения пресных и минеральных вод. В последние годы большую значимость приобретает изучение полиметаллических месторождений, ассоциированных с рифогенными комплексами. Примерами таких месторождений являются Старый и Новый (Вибурнум) свинцовые пояса штата Миссури США, Акжальское, Узынжальское и Ушкатын-III в Центральном Казахстане, Кугитангское и Гаурдакское на юго-востоке Туркмении, Сарданинское и Уруйское в Якутии, Пайн-Пойнт в Северной Канаде, Озерное в Западном Забайкалье, ряд месторождений Австралии, Бразилии, Марокко, Северной Испании и др. Нами полиметаллическое оруденение выявлено в рифогенных образованиях триаса, поздней юры и неогена Северного Кавказа [2–5]. Достоверно также установлено, что рифы являются важным критерием при поисках бокситов, фосфоритов, марганцевых руд. Помимо того, что биогермные породы органогенных построек являются вместилищем месторождений многих полезных ископаемых, сами они представляют собой ценное сырье для химической, металлургической, пищевой, строительной и других отраслей промышленности.

Определение направлений дальнейших геологоразведочных работ по выявлению закономерностей распространения и условий образования месторождений различных полезных ископаемых, сопряженных с рифогенными формациями, во многом сдерживается отсутствием достоверных знаний об условиях образования самих органогенных построек и закономерностях их размещения в карбонатных формациях.

Анализ имеющихся фондовых и многочисленных опубликованных данных, а также результаты изучения химического состава пород рифогенных формаций Северного Кавказа и Средней Азии указывают на исключительно высокое содержание в них карбонатных минералов (чаще всего кальцита и доломита). Эти породы характеризуются обычно высокой «чистотой», обусловленной гидродинамическими условиями на участках формирования органогенных построек и экологическими особенностями слагающих их организмов. Последние живут и процветают в чистой воде, плохо переносят загрязнение терригенным материалом и, следовательно, биогермообразование прекращалось в тех местах или в те моменты, когда увеличивалось поступление обломочной субстанции в бассейн седиментации. Это делает биогермные известняки особо качественным сырьем, удовлетворяющим самым жестким требованиям металлургической, химической и пищевой промышленности.

Надежным критерием выявления органогенных построек при бурении могут служить также установленные нами различия механического и минерального состава между биогермными породами и вмещающими их образованиями [1]. Так, в результате детального изучения механического состава отложений триасовых и верхнеюрских карбонатных формаций Северного Кавказа выявлено, что если биогермные известняки, слагающие мелкие органогенные постройки еще характеризуются незначительной (1–4 %) примесью глинистого материала, то среди отложений, образующих крупные органогенные постройки и тем более мощные рифогенные массивы, наблюдается практически полное отсутствие нерастворимого минерального остатка. Эти постройки сложены «чистыми» разностями карбонатных пород. Однако в непосредственной близости от органогенных построек, среди фациально замещающих их отложений, наблюдается резкое увеличение и некоторое укрупнение нерастворимого материала. Так, в тонко-среднеплитчатых оксфордско-кимериджских известняках разреза балки Скальненской, расположенном между рифогенным массивом хр. Ахмет-хребет и биогермным массивом горы Шахан IV, содержание нерастворимого остатка достигает 15–25 %. И представлен он уже не только частицами пелитовой размерности, но и алевритовой с примесью песчаной. Резкое увеличение нерастворимой части пород наблюдается также в разрезе р. Большая Лаба, расположенном в 400–500 м восточнее рифогенного массива хр. Ахмет-хребет. А мощные рифогенные образования Лагонакской ступени уже на расстоянии 3–5 км к востоку фациально замещаются пестроцветными песчано-глинистыми отложениями.

Каков же механизм, обусловливающий тесную связь между составом отложений и процессами биогермообразования?

Как известно, процессы биогермообразования приводят к формированию на дне бассейна седиментации обособленных участков, характеризующихся особым комплексом осадков, резко отличающихся от окружающих. Основным отличием ор-

ганогенных построек от всех карбонатных пород является большая скорость формирования и, следовательно, геоморфологическая выраженность в рельефе дна. А любая геоморфологическая выраженность, даже крайне незначительная, приводит к изменениям динамики среды и поверхности осадконакопления, что резко сказывается на составе осадков. Как установлено [6, 8], при пересечении потоком любой геоморфологически выраженной структуры скорости на своде возрастают, а на крыльях и тем более в западинах и у основания – уменьшаются. Это происходит по двум причинам: 1) через разные сечения за одно и то же время должен пройти одинаковый объем воды; 2) в западинах дна вода в некоторой степени выключается из активного движения. Таким образом, геоморфологически отрицательные участки межрифовых и пририфовых зон в силу своей меньшей энергонасыщенности являются, с одной стороны, своего рода ловушкой для тяжелых минералов, а с другой – отстойником, где накапливается тонкий (в основном пелитовый и алевритовый) материал легкой фракции. Такую же роль, по мнению Г. А. Каледы [7], играют западины и синклинали, расположенные на относительно крупной, конседиментационно развивавшейся антиклинали Гальча-Баши (Южная Фергана).

Кроме того, на процесс распределения терригенной примеси на участках формирования органогенных построек, несомненно, оказывала влияние способность некоторых рифообразователей сопротивляться засыпанию осадком, сбрасывая его с себя.

Увеличение примеси нерастворимого остатка наблюдается также в основании сложных органогенных построек (биогермных и рифовых массивов). Примером этого могут служить нижние горизонты разрезов гор Шахан IV и Ахмет-скала, содержание алевритовых и пелитовых частиц в которых колеблется в пределах 40–50 %. Это объясняется приуроченностью органогенных построек к участкам, характеризовавшимся в предшествующий их формированию период неоднородностью тектонических движений, что приводило часто к образованию поверхности размыва и, соответственно, изменению процессов осадконакопления.

Послойное изучение в иммерсионных препаратах минерального состава нерастворимого остатка отложений разрезов, вмещающих органогенные постройки, позволило также заметить ряд особенностей. Легкая фракция рифогенных пород выражена, в отличие от легкой фракции вмещающих пород, представленной относительно широким набором минералов, в основном лишь аутигенным кремнеземом, новообразованиями полевых шпатов и, в меньшей мере, терригенным кварцем. В тяжелой фракции биогермных пород практически отсутствуют терригенные минералы, получившие широкое распространение во вмещающих карбонатных отложениях. Тяжелые минералы биогермных пород представлены преимущественно аутигенным пиритом и лимонитом. Из других аутигенных минералов встречаются целестин, барит и флюорит.

Выявленные различия химического, механического и в определенной мере минерального состава между биогермными породами органогенных построек и вмещающими их карбонатными образованиями, могут служить довольно надежным критерием выявления построек при бурении.

Литература

1. *Бойко Н. И.* Литолого-минералогические критерии поисков погребенных рифов // Геология рифов и их нефтегазоносность: Материалы Всесоюзного совещания (Карши: 16–23 апреля 1985). Карши,1985. С. 75–76.

2. *Бойко Н. И.* Металлогения позднеюрских рифогенных образований Западного Предкавказья / Разведка и охрана недр, 1997. № 6. С. 5–7.

3. *Бойко Н. И.* Геохимические особенности рифогенных образований / Литология и полезные ископаемые, 1998. № 2. С. 145–152.

4. *Бойко Н. И.* К металлогении рифогенных комплексов / Руды и металлы, 1999. № 6. С. 18–25.

5. *Бойко Н. И.* О золоторудной минерализации в позднеюрских рифогенных образованиях Северного Кавказа / Доклады РАН. 2000. Т. 370, № 3. С. 350–352.

6. *Великанов М. А.* Русловый процесс. М.: Изд-во физ.-мат. литер., 1958. 395 с.

7. *Каледа Г. А.* О влиянии конседиментационных структур на формирование гранулометрического и минерального состава отложений (на примере антиклинали Гальча-Баши, Южная Фергана) / Литология и полезные ископаемые, 1969. № 1. С. 131–141.

8. *Каледа Г. А.* Вопросы методики изучения изменчивости состава и физических свойств горных пород на тектонических структурах // Вопросы методики изучения литологии в нефтегазоносных областях. М.: 1970. С. 93-107. (Тр. ВНИГНИ, вып. 91).

Особенности осадконакопления и литогенеза в Предмармарошском седиментационном бассейне (Украинские Карпаты)

О. М. Гнилко[1], С. Р. Гнилко[1], Л. В. Генералова[2]

[1] Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины, Львов, Украина

[2] Львовский национальный университет имени Ивана Франко

В последнее время в Украинских Карпатах, в связи с подготовкой к изданию государственных геологических карт масштаба 1:200 000, активно проводятся исследования, в которых ключевую роль играют седиментологические, биостратиграфические, геохимические методы. Новая схема тектонического районирования Украинских Карпат, в основу которой положены принципы террейнового анализа, определила главные элементы орогена: микроконтинентальные террейны – Тиссия-Дакия (Мармарошский кристаллический массив на Украине) и АЛКАПА (массив Центральных Западных Карпат и др.), сутурные зоны – Пенинская и Предмармарошская, Карпатская флишево-молассовая аккреционная призма, становление которой происходило при сближении микроконтинентальных террейнов с Евразией [2, 6]. Карпатская аккреционная призма формировалась начиная с раннего мела и заканчивая миоценом и состоит из внутренней и внешней призм. Внутренняя призма представлена двумя покровно-складчатыми сооружениями: Предмармарошской мел-палеогеновой призмой, которая росла перед фронтом террейна Тиссия-Дакия, и палеогеновой Пенинско-Магурско-Дуклянской призмой, становление которой происходило перед фронтом мегаблока АЛКАПА. Они разделены Латорицко-Стрыйской сдвиговой зоной. Внешняя призма, сформированная флишево-молассовыми покровами, образовалась в раннем и среднем миоцене [3]. В данном сообщении анализируются процессы осадкообразования в Предмармарошском седиментационном бассейне, втягивания осадков в аккреционную призму и, в связи с этим, особенности литогенеза и некоторые данные по геохимии редких и рассеянных элементов пелитовых пород.

Предмармарошская мел-палеогеновая призма сложена шестью тектоническими покровами (от внутренних к внешним и структурно нижележащим единицам): Каменнопотокским, Раховским, Буркутским, Красношорским, Свидовецким, Черногорским.

Каменнопотокский покров развит узкой прерывистой полосой перед фронтом (северо-восточнее) Мармарошского массива. Полный разрез пород покрова расположен ниже г. Рахив по правому притоку р. Тисса. Здесь обнажены юрские (суб)океанические базальты чивчинской свиты, мощностью до 700 м. На чивчинской свите согласно залегает титон-неокомская каменнопотокская свита, представленная преимущественно карбонатными отложениями – продуктами (геми)пелагической и дистально-турбидитной седиментации. Разрез завершает пачка барремских грубозернистых терригенных турбидитов.

Структурно ниже Каменнопотокского покрова размещен **Раховский покров**. Он заполнен флишем одноименной свиты валанжин-барремского возраста, представленным среднезернистыми турбидитами с текстурами А. Боума типа *Tabcde*, которые чередуются с серыми пелитоморфными известняками (геми)пелагического происхождения. Разрез раховской свиты завершает песчано-гравийная толща (апт?) мощностью до 400 м. В Чивчинских горах раховскую свиту наращивает олистостромовая толща, сложенная глинистым матриксом с олистолитами базальтов каменнопотокской свиты, переотложенного флиша и пород Мармарошского кристаллического массива.

К северо-востоку от Раховского покрова развит Буркутский покров. Он сложен баррем-альбскими глинисто-алевритистыми и песчанистыми отложениями белотисенской свиты, мощностью до 1 000 м. Это гемипелагиты (мергели, аргиллиты), контуриты (косослоистые алевролиты, песчаники без характерных турбидитных текстур), реже разнозернистые турбидиты. Белотисенская свита перекрыта толстослоистыми песчаниками буркутской свиты (мощностью ~ 1 000 м) с текстурами А. Боума типа *Ta, Tabc*. В разрезе свиты присутствуют мощные линзы альбских конгломератов (т. н. «богданских» или «бронькowских»), которые рассматриваются как продукты грязекаменных подводносклоновых гравитационных потоков, сошедших с Мармарошского массива и более внутренних Предмармарошских покровов. В северо-западной части Буркутской единицы на баррем-альбских отложениях развиты сеноман-коньякские пестроцветные мергелистые гемипелагические отложения и мелкозернистые турбидиты суховской свиты. Вверх по разрезу их наращивают сенонские псаммитовые грубо- и разнозернистые турбидиты терешовской свиты. Во фронтальной части Буркутского покрова развит тектонический микстит

с кластолитами юрско-неокомских базальтоидов и известняков. Эти базальтоиды, как и (суб)океанические базальты Каменнопотокского покрова, маркируют Предмармарошскую сутурную зону [2, 3].

К северо-востоку от Буркутского покрова развит Красношорский покров. Нижняя часть его разреза представлена баррем-альбской шипотской свитой – темно-серыми и черными аргиллитами, кремнистыми алевролитами гемипелагического происхождения, мелко-среднезернистыми песчаниками с текстурами А. Боума типа *Tbcde, Tabcde*. Шипотская свита согласно перекрывается сеноман-конъякской яловецкой свитой. В нижней части свиты наблюдается переслаивание неизвестковых красных и зеленых аргиллитов (литифицированных продуктов гемипелагической седиментации), а в верхней – мелкозернистые алевропсаммитовые турбидиты с текстурами типа *Tbcde*. Выше согласно лежат светлые массивные песчаники и конгломераты соответственно красношорской и тарничорской свит, которые являются продуктами, зерновых, высокоплотносных турбидитных и дебрисных грязекаменных потоков.

Структурно ниже размещен Свидовецкий покров. В междуречье рр. Тисса–Черный Черемош он сложен шипотской, яловецкой свитами, а также сантон-кампанской лолинской и маастрихт-палеоценовой урдинской свитами. В лолинской свите темно-серые аргиллиты и мергели чередуются с прослоями косослоистых алевролитов и песчаников – вероятно отложениями придонных течений. В низах урдинской свиты наблюдаются средне-грубозернистые турбидиты, грейниты и линзы дебритов. К ее кровле в разрезе чаще появляются мелкозернистые турбидиты и аргиллиты гемипелагического происхождения. В северо-западной части Свидовецкой единицы разрез наращивается мощными палеоцен-эоценовыми песчанистыми турбидитами и грейнитами бобрукской свиты. В верхах бобрукской свиты местами фиксируется толща (35 м) тонкослоистых пестроцветных аргиллитов – литифицированных продуктов гемипелагической седиментации.

К северо-востоку от Свидовецкого покрова развит Чорногорский покров, состоящий из Говерлянского и Скуповского субпокровов. Говерлянский субпокров представлен шипотской, яловецкой и черногорской свитами. Черногорская преимущественно псаммитовая свита завершает разрез субпокрова и характеризуется увеличением гранулометрического состава к верхам разреза. В ней наблюдаются средне-грубозернистые турбидиты с текстурами *Tabc,* грубозернистые турбидиты с текстурами Д. Лау и массивнослоистые грейниты. В Скуповском субпокрове Чорногорского покрова яловецкая свита перекрывается сенонскими песчанистыми среднезернистыми турбидитами и мощными палеогеновыми существенно песчанистыми отложениями – разно- и грубозернистыми турбидитами, грейнитами, прослоями глинистых, иногда пестроцветных гемипелагитов.

Изучение стратиграфических разрезов Предмармарошских покровов позволяет выделить следующие особенности, характерные для аккреционных призм. Каждый из структурно более высоких покровов представлен более древними отложениями. Для разреза каждого покрова характерно погрубение обломочного материала вверх по разрезу. Грубообломочный материал имеет тенденцию к омоложению, от баррема до эоцена-олигоцена, в направлении от внутренних к внешним частям покровного сооружения. Этот материал часто содержит продукты размыва внутренних и верхних покровов. Мы предполагаем, что верхний предел стратиграфического интервала каждой тектонической единицы (покрова) отвечает времени завершения седиментации и трансформации этой единицы в область размыва при ее надвигании на внешние элементы. Некоторые отклонения от правила объясняются конседиментационным осадконакоплением «на теле» движущихся покровов (например, в Буркутском покрове – конседиментационные пологие синклинали, заполненные сенонским флишем терешовской свиты).

Осадконакопление в Предмармарошском бассейне в мел-олигоценовое время происходило вследствие деятельности таких главных седиментационных процессов как турбидитные течения, высокоплотностные грязекаменные и зерновые потоки, (геми)пелагическое фоновое осаждение. Эти процессы присущи океаническим областям района континентального подножья, в том числе бассейнам типа глубоководных желобов на активных (микро-)континентальных окраинах. На глубоководность (нижняя батиаль-абиссаль) флишевых осадков указывают найденные в них ассоциации меловых агглютинирующих фораминифер кремнистого состава преимущественно из родов *Rhabdammina, Hormosina, Recurvoides, Plectorecurvoides, Haplophragmoides, Trochammina* [1, 7] и палеоцен-эоценовых из родов *Silicobathysiphon. Rhabdammina, Rzehakina, Glomospira, Glomospirella, Recurvoides, Reticulophragmium* [1, 4]. Ассоциации мелких фораминифер в стратиграфическом разрезе Черногорского покрова [1] указывают на изменение палеобатиметроических условий от нижнебатиально-абиссальных (мел-эоцен) до верхнебатиально-сублиторальных с высоким содержанием планктонных и бентосных фораминифер известкового состава (эоцен-олигоцен). Изменение палеобатиметрии, по нашему мнению, может быть увязано с конседиментационным поднятием осадков желоба перед надвигающимся фронтом аккреционной призмы при скальпировании этих осадков с седиментационного основания и преобразовании их в тело тектони-

ческого покрова. По существу, такое поднятие есть выражение вертикальной составляющей движения новообразованного тектонического покрова, присоединенного с внешней стороны к аккреционной призме.

Проведенные исследования делают возможным утверждать, что **(геми)пелагиты Предмармарошского палеобассейна седиментации представлены в современной структуре черными, темно-серыми и/или пестроцветными аргиллитами**. Геохимическая характеристика этих пород получена методом приближенно-количественного спектрального анализа, который выполнен во Львовской геолого-разведочной экспедиции; полученные аналитические данные статистически обработаны в Институте геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины [5].

Нижнемеловые черные аргиллиты шипотской свиты Черногорского и Красношорского покровов характеризируются такими группами элементов: I – Zr, Y, Sc, Ge, Hf, Mo; II – Ti, Yb, Ni, Cu, Pb, Be, Cr, Zn, Ga, P, Ba; III – Co, V, Sn, Mn; IV – Sr. Ассоциации I и II интерпретируются как обломочный и глинистый парагенезисы. Ассоциация III связывается с аутигенным пиритом, который широко развит в свите [5]. Наши исследования позволяют предположить, что в раннемеловом бассейне доминировал вулканогенно-осадочный литогенез – преимущественно эксгалятивно-гидротермальный и эдафогенный.

Верхнемеловые пестроцветные аргиллиты яловецкой и темно-серые лолинской свит Красношорского и Свидовецкого покровов имеют следующие группы микроэлементов: I – Zr, Sr, Y, Ge, Hf; II – Ti, Sn, Yb, Cr, Ba, Be, Ga, (P); III – Zn, Mo, Ag, Pb, V, Sc; IV – Mn, Co, Ni. Парагенезис I и II соответствует обломочной и глинистой ассоциациям. Группы элементов III и IV указывают на широкое развитие в бассейне седиментации красных глубоководных глин, местами даже металлоносных осадков. Пелагическое осадконакопление прерывалось терригенной лавинной седиментацией.

Палеоценовые слабоизвестковые темно-зеленые аргиллиты урдинской свиты Свидовецкой единицы представлены ассоциациями микроэлементов: I – Zr, Hf, Ge, Cr, Sc, Sn, Y; II – Ti, Ba, Co, Ni, Ga, Cu, Pb, V, Be, Yd, Zn, (Ag); III – P, Mo, (Ag). Группы элементов I и II отражают терригенный и пелитовый парагенезисы. Начавшаяся тектоническая перестройка бассейна седиментации, в палеоцене местами привела к изменению окислительных условий пелагического осаждения на восстановительные. Геохимические барьеры способствовали осаждению определенных элементов, среди которых следует отметить Cu–Pb–Zn и сопутствующие им элементы. Они образуют медистые стратиформные залежи, привязанные к определенным стратонам. В это же время нарастают объемы турбидитной седиментации.

Эоценовые аргиллиты, которые очень ограниченно представлены в Предмармарошской аккреционной призме, образуют ассоциации микроэлементов: I – Zr, Hf, Ge; II– Ti, Cr, V, Ga, Zn, Be; IIб – P, Mo, Sn, Yb, Ba, Pb, Sc; III – Sr, Y, Ag, (Mn). Ассоциация I связана с присутствием в аргиллитах стойких к выветриванию терригенных минералов, ассоциация II представляет глинистый парагенезис. Глинистый парагенез ассоциации IIб включает элементы свойственные породам, обогащенным органическим веществом. Ассоциация III присуща карбонатному парагенезису, который, вероятно, связан с изменением палеобатиметрических седиментационных условий.

Итак, раннемеловой вулканогенно-осадочный литогенез в позднем мелу сменился глубоководным пелагическим с нарастающим влиянием глубоководных турбидитных систем, а в эоцене приобретает черты верхнебатиально-сублиторального. Развитие Предмармарошского бассейна тесно увязывается с ростом аккреционной призмы и постепенным “шаг за шагом” конседиментационным причленением к ней “снизу” тектонических покровов, сложенных осадками, накапливающимися перед фронтом этой призмы. Призма образовалась вследствие субдукции (суб)океанической коры Карпатского флишевого бассейна под террейн Тиссию-Дакию.

Литература

1. *Вялов О. С., Гавура С. П., Даныш В. В.* и др. Стратотипы меловых и палеогеновых отложений Украинских Карпат. Киев: Наукова думка, 1988. 204 с.

2. *Гнилко О. М.* Тектонічне районування Карпат у світлі терейнової тектоніки. Частина 1 / Геодинаміка. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2011. № 1 (10). С. 47–57.

3. *Гнилко О. М.* Тектонічне районування Карпат у світлі терейнової тектоніки. Стаття 2 / Геодинаміка. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2012. № 1 (12). С. 67–78.

4. *Гнилко О. Гнилко С.* Стратиграфія палеоценово-еоценового флішу Свидовецького покриву Українських Карпат // Геологічний журнал. 2012. № 3. С. 59–67.

5. Карпатська нафтогазоносна провінція / В. В. Колодій, Г. Ю. Бойко, Л.Е.Бойчевська та ін. Львів–Київ, 2004. 390 с.

6. *Csontos L., Vụrụs A.* Mesozoic plate tectonic reconstruction of the Carpathian region / Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2004. № 210. P. 1–56.

7. *Ponomaryova L., Gnylko O.* (1997) Foraminifera and sedimentary palaeoenvironment of the Lower Cretaceous black shales (Ukrainian Carpathians) / Mineralia Slovaca, 1997. Т. 29, № 4–5. С. 333.

Условия формирования калийно-магниевых солей верхнепермского Калининградско-Гданьского солеродного бассейна (по результатам изучения включений в минералах)

О. П. Гончаренко[1], Г. А. Московский[1], Д. А. Шелепов[1], К. А. Маврин[1]
Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов
Goncharenkoop@mail.ru

Калининградско-Гданьский (Калининградский) солеродный бассейн находится в пределах южной части Польско-Литовской впадины, которая наложена на крупную отрицательную структуру первого порядка – Балтийскую синеклизу, расположенную на западной окраине Восточно-Европейской платформы. В пределах Калининградской области данный тупиковый бассейн по современному контуру соленосных отложений имеет довольно сложную конфигурацию. Глубина залегания соляной толщи увеличивается в направлении с северовостока на юго-запад (от 500 до 1230 м) в соответствии с западным направлением регионального погружения фундамента и увеличения мощности осадочного чехла [2].

Галогенные образования в пределах калининградской части солеродного бассейна приурочены к отложениям прегольской и айстмарской свит. Наиболее соленосными являются отложения прегольской свиты (соответствующей части западноевропейского цикла Верра). В соленосной толще этой свиты выделяется четыре пачки каменной соли, из которых (снизу вверх) вторая и третья содержат включения калийно-магниевых солей. Во второй они представлены очень тонкими галопелит-полигалитовыми слойками и мелкими (до 6 мм) гнездовидными скоплениями кизерита. В третьей же пачке – сложным и неравномерным переслаиванием каменной соли с прослоями кизерит-галитовой, сильвин-каинит-галитовой, карналлитсодержащей галит-кизеритовой породы, с тончайшими прослойками полигалитового, кизерит-полигалитового и галопелит-полигалитового состава. В ее основании, в виде тонких прослоев в галитите, встречается полигалит, кизерит и редко каинит. Пачка является перспективной на промышленные залежи калийно-магниевых солей. Четвертая пачка завершает разрез галогенной толщи цикла прегольской свиты. Калийные, калийно-магниевые и магниевые соли в прегольской свите представлены сульфатными (кизерит, полигалит), хлоридными разностями (сильвин, карналлит), а также смешанными двойными солями (каинит) [1, 4].

В составе айстмарской свиты выделена одна пачка каменной соли (соответствующее циклу Страссфурт). Она представлена, в основном, серым с розоватым оттенком галититом, содержащим микропрослойки ангидритового и галопелитового состава. В ней по данным ГИС также предполагается присутствие прослоев калийно-магниевых солей [1, 3].

Анализ особенностей кристаллизации солей Калининградско-Гданьского солеродного участка, являющегося тупиковой частью системы эпиконтинентальных морей Среднеевропейского эвапоритового бассейна, основан на результатах изучения включений в минералах. Основная часть изученных нами разрезов скв. 2 и 5 Нивенского участка сложена мелко–среднезернистой породой, состоящей из галита с вкрапленностью полигалита, кизерита, карналлита и каинита. Породообразующее значение здесь имеют галит, кизерит, каинит, карналлит и реже – сильвин. Учитывая текстурно-структурные особенности калийно-магниевых минералов, включения анализировались в галите из ассоциаций с минералами из продуктивных интервалов верхнепермских галогенных отложений.

Среди широкого разнообразия включений, выявленных нами при изучении галогенных отложений, в соответствии с представлениями Э. Реддера (1987), Н. П. Ермакова (1972), Ю. А. Долгова (1974), О. И. Петриченко (1977, 1988) и др., выделяются три различные системы микровключений: 1) включения минералообразующих сред в виде сингенетичных микросистем рассолов, растворов и расплавов, являющихся материнскими для каждого включающего микросистему минерала; 2) включения окружающих сред, не участвующих в образовании кристаллов минералов и их агрегатов; 3) твердые включения, захваченные минералами при росте из морских растворов.

Наиболее информативными являются системы микровключений первого типа, поскольку они отражают физико-химические параметры среды минералообразования. Системы включений второго типа отмечаются в минералах различного происхождения и характеризуют состояние окружающей среды и ее изменение во времени. Твердые включения (в дальнейшем они называются нами ксеногенными) захватывались во время роста минерала-хозяина из минералообразующей среды.

Включения первой системы в генетическом отношении делятся на первичные и вторичные. К первичным относятся включения, образование которых связано со временем и процессами образования минерала-хозяина, а вторичные образуются на постседиментационных стадиях в результате проникновения поровых и межкристальных растворов по трещинам и пустотам внутрь кристалла. Среди первичных включений выделяют аутигенные – как реликты минералообразующих растворов и – случайно захваченные в процессе роста минерала.

Первично-седиментационные включения представлены существенно-жидкими вакуолями, образующие «лодочковые» структуры, и газово-жидкими включениями, образующими «перистые» структуры. Газовая фаза в них не превышает 2–3 % от объема вакуоли. Жидкие первично-седиментационные включения типичны для галита почти всех парагенетических ассоциаций галогенных пород продуктивного интервала. Так, для пород каинит-карналлитового состава, нередко и с примесью сильвина и кизерита, достаточно обычным является присутствие плоских вытянутых фрагментов «лодочек» галита с одной зоной жидких вакуолей включений. Одиночные жидкие вакуоли весьма характерны для галититов с существенной вкрапленностью полигалита. Для более крупных кристаллов галита характерны полизональные «перистые» структуры, образованные газово-жидкими включениями. Структуры, аналогичные «лодочковым» структурам в галите, установлены нами и в отдельных зернах каинита (рис. 1).

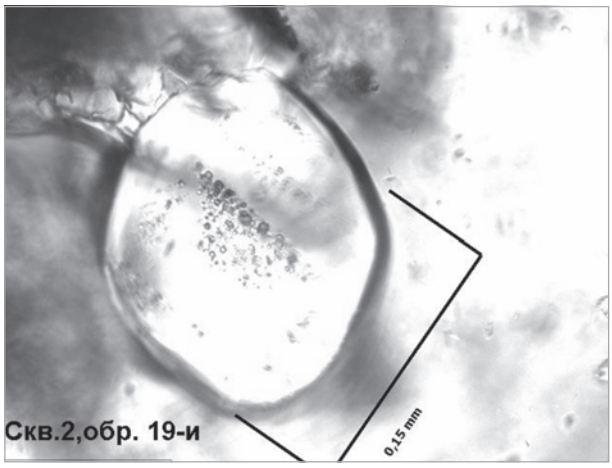


Рис. 1. Фрагмент лодочковой структуры в зерне каинита

Многофазовые включения часто встречаются в галите из ассоциации с каинитом, карналлитом и сильвином в виде зональных структур, напоминающих «лодочковые». Твердая фаза представлена минералами-узниками: сильвином, карналлитом и каинитом. Зачастую во включениях присутствуют несколько минералов-узников, что наиболее характерно для галита из ассоциации с каинитом. Температура гомогенизации многофазовых твердых включений практически одинакова и составляет 40-45 °С (рис. 2). Захваченная твердая фаза представлена полигалитом, кизеритом или пелитоморфным материалом. Газовая фаза в многофазовых включениях составляет не более 5 % объема вакуоли.

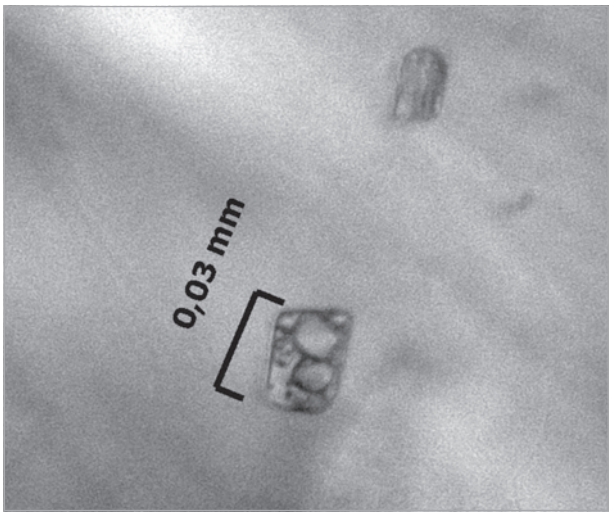


Рис. 2. Многофазовое включения в галите с минералами-узниками

Постседиментационные включения установлены в перекристаллизованном галите из продуктивного интервала и представлены реликтами зональных и азональных флюидных вакуолей. Зональные реликты чаще всего встречаются в центральной части зерен. Между зональными реликтами располагаются жидкие включения, по агрегатному составу близкие к включениям в седиментационном галите: Т-Ж, Т-Г-Ж, $Т_1$-$Т_2$-Ж, $Т_1$-$Т_к$-Ж. В перекристаллизованной его разности включения имеют неправильную форму и значительно больший размер: порядка 0.1–2 мм. Газ в этих вакуолях находится под давлением в десятки атмосфер и представлен водяными парами и смесью газов. Твердые включения в этой разности галита представлены хорошо ограненными кристаллами сноповидной формы полигалита (рис. 3), идиоморфными зернами сильвина и карналлита (рис. 4), а также кристаллами каинита таблитчатого

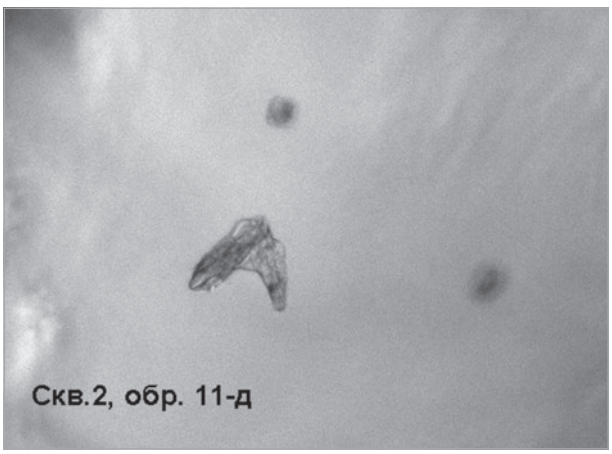


Рис. 3. Ограненные кристаллы полигалита удлиненно-призматического облика. Полированный препарат

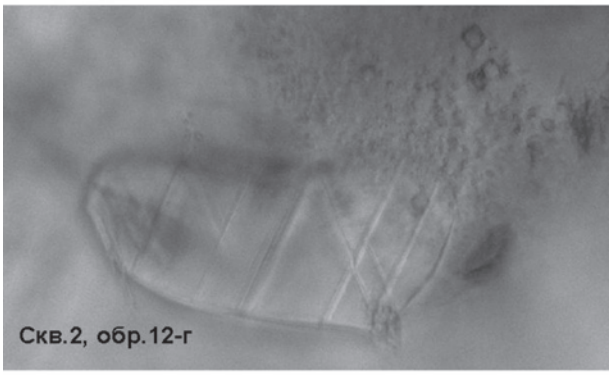


Рис. 4. Кристалл карналлита в галите. Полированный препарат

облика. Включения кизерита в галите встречается в виде мелкокристаллических агрегатов гантелевидной формы (рис. 5).

Особый тип включений установлен в карналлитовой породе, который представлен овальными кристаллами-вкрапленниками бишофита, содержащие в центральной части мелкие кристаллы карналлита (рис. 6). Для твердых включений бишофита характерно присутствие на их поверхности капелек рапы.

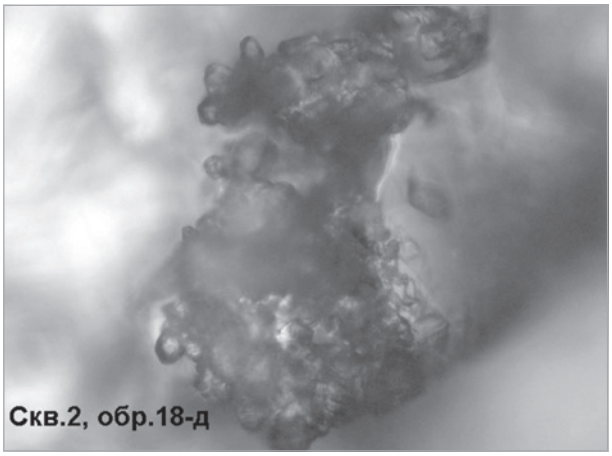


Рис. 5. Кизерит в галите в виде мелкокристаллических агрегатов гантелевидной формы. Полированный препарат

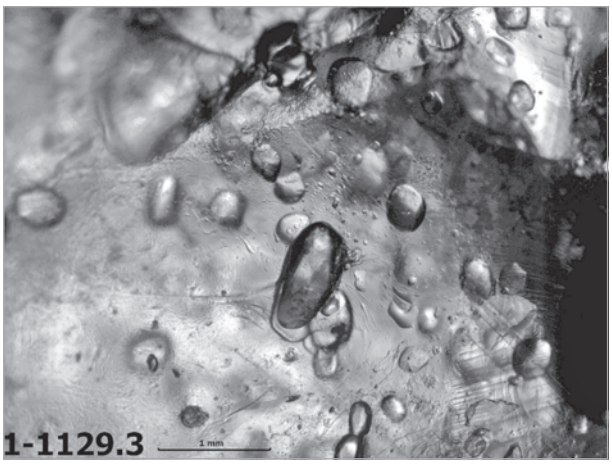


Рис. 6. Твердые включения бишофита в карналлитовой породе. Полированный препарат

Достаточно часто, преимущественно в кристаллах галита встречаются гумифицированные остатки растений и окисленные углеводороды, а также сгустки галопелита. Они, как правило, сопровождаются нарастанием на них кристаллов полигалита или кизерита.

Тупиковое расположение Калининградского-Гданьского солеродного бассейна определяет, прежде всего, обогащение растворов калием и магнием за счет поступления их из соседних с ним Германо-Польских солеродных районов. Свидетельством тому служат многофазовые включения в галите, присутствующие уже на начальной стадии его кристаллизации. Поступающая рапа рассолонялась здесь континентальными водами, обогащенных ионами Ca^{2+} и SO_4^{2-}. В результате создавались условия для садки полигалита, который часто устанавливается и среди ангидритовых пород и в зоне калийно-магниевой минерализации соленосной толщи прегольской свиты в виде отдельной вкрапленности, тонких прослоев, а также – твердых включений.

Частое присутствие в галите и отдельных зернах каинита плоских «лодочковых» структур свидетельствует вероятнее всего, о поверхностной кристаллизации калийных и калийно-магниевых минералов. Доказательством этого служат достаточно высокие температуры рапы (по результатам гомогенизации включений до 40–50 °С) а также отсутствие диагенетического разрастания калийных и калийно-магниевых минералов. С поверхностной садкой вкрапленных кристаллов связано и образование их сгустков, зафиксированных в вакуолях включений в виде ксеногенных включений.

Присутствие в галите вкрапленников карналлита и появление в разрезе скв. 1 на гл. 1129.3 м карналлита с «капельными» вкрапленниками бишофита (рис. 6) позволяют предполагать, что солеродный бассейн достигал в своем развитии эвтонической стадии. Кроме того, данный факт служит доказательством проявления и донной кристаллизации минералов, а соответственно возможного расслоения рапы. При этом, для рапы придонного слоя отмечается сохранение высокой сульфатности, что способствовало формированию скоплений кизерита. Таким образом, на момент кристаллизации калийных и калийно-магниевых минералов для бассейна было характерным наличие двухслойной рапы.

По аналогии с Гремячинским солеродным участком, который также представляет собой тупиковую часть нижнепермского Восточно-Европейского (Прикаспийского) бассейна, немаловажную роль в накоплении калийных и калийно-магниевых солей в бассейне играл, видимо и палеорельеф. Морфология дна бассейна могла определять на отдельных участках берега временную ликвидацию дву-

слойности рапы (с вариантами отсутствия слоёв не сгущённой или, наоборот, концентрированной рапы) [5].

Литература

1. *Вишняков А. К., Валеев Р. Н.* Тектоника и эпигенез галогенных отложений // «Условия формирования и закономерности размещения месторождений нерудного минерального сырья Европейской части СССР. Казань: КГУ, 1976. С.101–130.

2. *Высоцкий Э. А., Гарецкий Р. Г., Кислик В. З.* Калиеносные бассейны мира. Минск: Наука и техника, 1988. 388 с.

3. *Загородных В. А.* Полезные ископаемые верхнепермских отложений Калининградской области / Литология и полезные ископаемые, 1996. № 1. С. 97–105.

4. *Кореневский С. М., Поборский Ю. В.* Цехштейновая галогенная формация в побочном Гданьско-Калининградском бассейне и ее калиеносность // Строение и условия формирования калийных солей. Новосибирск: Наука, 1981. С. 161–171.

5. *Московский Г. А., Гончаренко О. П.* Пермский галогенез Прикаспия. Ч. 2. Гидрохимия заключительных стадий и условия постседиментационных преобразований солей. Саратов: Научная книга, 2004. 87 с.

Состав и условия формирования среднеюрских отложений северо-восточной части Западно-Сибирской плиты

А. Г. Замирайлова, Ю. Н. Занин, В. Г. Эдер

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, Новосибирск

ZamirailovaAG@ipgg.sbras.ru, ZaninYN@ipgg.sbras.ru, EderVG@ipgg.sbras.ru

Проведено изучение состава и условий формирования среднеюрских отложений северо-восточной части Западно-Сибирской плиты, охватывающих стратиграфический интервал от верхов аалена до келловея (вымская, леонтьевская и малышевская свиты). Изучение проводилось по керну скважин Горчинская № 1 и Дерябинская № 9.

Разрез **вымской свиты**, возраст которой определяется как верхи аалена, вскрыт в скважине Горчинская № 1 в интервале 3425.0–502. м, где он представлен переслаиванием алевролита крупно-мелкозернистого светло-серого тонкослоистого (толщина прослоев от 1.5 до 5 м), песчаника мелкозернистого светло-серого (толщина прослоев 1.23–2.65 м) и прослоев аргиллита (толщина прослоев 0.30–4.68 м). Слоистость горизонтальная, линзовидная, прерывистая, подчеркнута тонкими (толщиной 1–3 мм) прослоями углисто-глинистого состава. Наблюдаются ходы инфауны диаметром до 2 мм, различно ориентированные. На глубине 3489.5 м отмечается прослой угля толщиной 1 см. Содержание органического углерода в пределах 0.79–3.24 % и в среднем составляет 1.21 %. Глинистое вещество представлено в основном слюдой мусковитового типа, иллит-смектитом, железо-магниевым хлоритом и каолинитом.

Леонтьевская свита (байос) изучалась в скважинах Горчинская № 1 в интервале 3360.00–3375.00 м и Дерябинская № 9 в интервале 3425.00–3505.00 м. В первой скважине свита представлена алевролитом крупно-мелкозернистым глинисто- известковистым с тонкими (до 1 мм) прослоями углефицированного растительного детрита. Отмечаются ходы инфауны. Содержание органического углерода 0.47–0.86 % и в среднем составляет 0.71 %. В скважине Дерябинской № 9 свита представлена аргиллитами известковистыми с тонкой (1–3 мм) прерывистой горизонтальной и волнистой слоистостью, обусловленной намывами мелкого углефицированного растительного детрита и линзовидными слойками светло-серого мелкозернистого алевролита. Характерны стяжения пирита размером до 7 см, обломки мелкого и среднего углефицированного растительного материала, редкие обломки двустворок и ходы инфауны. Содержание органического углерода 1.11–1.65 % и в среднем составляет 1.56 %. Минеральный состав глинистого вещества в леонтьевской свите представлен в основном слюдой мусковитового типа, иллит-смектитом, железо-магниевым хлоритом и каолинитом.

Малышевская свита (бат) вскрыта скважиной Дерябинская № 9 в интервале 3425.00–3221.00 м, где она представлена аргиллитом темно-серым до черного с прослоями (1–10 мм) и линзочками светло-серого мелкозернистого известковистого алевролита (1–5 см). Слоистость горизонтальная, волнистая, линзовидная с разной интенсивностью распределения. Порода биотурбирована. Ходы инфауны диаметром 5–7 мм разнонаправленные и заполнены светло-серым мелкоалевритовым материалом. Растительный детрит черного цвета (2–4 %) представлен в виде вытянутых по напластованию мелких обрывков. Содержание органического углерода 0.28–2.42 % и в среднем составляет 1.80 %. Глинистое ве-

щество представлено слюдой мусковитового типа с примесью железо-магнезиального хлорита, иллит-смектита и каолинита.

Физико-химические условия формирования рассматриваемых отложений мы анализируем с двух позиций: солености и окислительно-восстановительного режима.

Соленость среды формирования отложений определялась по соотношению в породе Sr/Ba. По данным С. М. Катченкова [1], предложившего эту методику, величина указанного отношения более единицы указывает на морские условия, менее единицы – на пресноводные. В таблице 1 приведены средние значения содержаний Sr и Ba по изучавшимся свитам и их отношение.

Таким образом, при накоплении осадков отвечавших вымской и леонтьевской свитам (скважина Горчинская № 1) соленость вод среднеюрского бассейна была несколько повышенной, а в северной части (отложения леонтьевской, малышевской свит скважины Дерябинская № 9) – пониженной.

Окислительно-восстановительный режим формирования отложений традиционно реконструируется по данным аутигенной минералогии и геохимическим показателям, в том числе с учетом микроэлементного состава пород.

В настоящее время рядом авторов предложена целая серия геохимических показателей, направленных на решение этого вопроса, таких, как U/Th, Ni/Co, V/(V+Ni), V/Cr и др. [1, 2, 4 и др.]. С нашей точки зрения, наиболее значимым среди предложенных показателей является отношение Mo/Mn, предложенное В. Н. Холодовым Р. И. Недумовым [3]. Это отношение обосновывается хорошо известной устойчивостью марганца в окислительных и умеренно восстановительных обстановках, молибдена – в высоко-восстановительных. К сожалению, в наших анализах мы имеем лишь приближенные определения Mo (во всех случаях <1 г/т), что не позволяет нам использовать указанное выше отношение Mo/Mn. В связи с этим мы решили заменить Mo в данном отношении на Ni, имея в виду, что этот элемент также является, как и Mo, устойчивым в восстановительных условиях.

Обращаясь к табл. 2, мы видим, что наиболее высокое значение отношений Ni/Mn характеризует породы леонтьевской и малышевской свит в скважине Дерябинская № 9, а что же касается леонтьевской и вымской свит (скважина Горчинская № 1) то показатели отношений здесь несколько понижены.

Мы приходим к выводу, что отложения леонтьевской и малышевской (скважина Дерябинская № 9) свит формировались в условиях умеренно- восстановительного режима, а вымская и леонтьевская (скважина Горчинская № 1) свиты – в более окислительных условиях.

Условия выветривания в областях сноса определялись на основе геохимических показателей, в качестве которых принимались модули калиевый (K_2O/Al_2O), натриевый (Na_2O/Al_2O_3), гидролизатный ($TiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + FeO)/SiO_2$) [2, 4]. Чем выше гидролизатный модуль, тем более интенсивное выветривание претерпели исходные породы источников сноса. Понижение значения натриевого и калиевого модуля и возрастание величин модуля гидролизатного (см. табл. 2) свидетельствуют о

Таблица 1

Средние содержания Sr и Ba и значения их отношений по юрским свитам скважины Дерябинская-9 и Горчинская-1

Свита (интервалы по керну)	Среднее содержание, г/т		Sr/Ba
	Sr	Ba	
Скважина Дерябинская-9			
Леонтьевская (3495.0–3505.0 м и 3445.0–3460.0 м)	115.33	290.33	0.41
Малышевская (3368.0–3382.0 м)	130.67	311.33	0.42
Скважина Горчинская -1			
Вымская (3470.6–3500.0 м)	515.0	521.40	1.01
Леонтьевская (3307.0–3425.0 м)	739.0	520.0	1.41

Таблица 2

Геохимические показатели обстановок формирования юрских отложений по скважине Дерябинская № 9 и Горчинская № 1

Свита	Ni/Mn	Na_2O/Al_2O_3	K_2O/Al_2O_3	ГМ
Скважина Дерябинская № 9				
Леонтьевская (3495.0–3505.0 м и 3445.0–3460.0 м)	0.13	0.14	0.20	0.42
Малышевская (3368.0–3382.0 м)	0.09	0.15	0.20	0.46
Скважина Горчинская № 1				
Вымская (3470.6–3500.0 м)	0.05	0.17	0.22	0.40
Леонтьевская (3307.0–3425.0 м)	0.05	0.21	0.21	0.36

ГМ – гидролизатный модуль $(TiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + FeO)/SiO_2$

более интенсивных процессах выветривания при формировании материала леонтьевской и малышевской свитах скважины Дерябинская № 9.

На территории исследования среднеюрский нефтегазоносный комплекс представлен двумя резервуарами – вымским и малышевским. В состав вымского регионального резервуара входят вымская и леонтьевская свиты, первая из которых является проницаемой частью резервуара, вторая – флюидоупором. Для проницаемых пород малышевской свиты покрышкой служат породы гольчихинской свиты.

Вымский резервуар представлен в верхней части разреза алевролитами разнозернистыми полевошпат-кварцевыми и литито-полевошпат-кварцевыми с поровым и порово-базальным кремнисто-известковым цементом. Ниже по разрезу преобладают алевролиты мелкозернистые полевошпат-кварцевые с поровым глинисто-известковым цементом. Пористость алевролитов изменяется от 9.55 до 12.49 %, а проницаемость ниже 1,0 $*10^{-15}$м^2 (< 0.001-0.441 $*10^{-15}$м^2). Аргиллиты с линзочками и тонкими прослоями мелкоалевритового материала имеют пористость 9.64–9.73 % и проницаемость < 0.001–0.165 $*10^{-15}$м^2.

Малышевский резервуар представлен аргиллитом темно-серым до черного с прослоями и линзочками светло-серого мелкозернистого полевошпат-кварцевого известковистого алевролита. Порода биотурбирована. Обломочная часть представлена угловатыми и полуокатанными зернами. Цемент поровый глинистый с примесью слюдистого материала и местами известковистый. В аргиллитах алевритистых показатели пористости составляют 1.37–2.79 % и проницаемости 0.178–0.446 * 10^{-15} м^2.

Литература

1. *Катченков С. М.* Малые элементы в осадочных породах и нефтях. Л.: Гостоптехиздат, 1959. 271 с.

2. *Маслов А. В.* Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. – Екатеринбург: Уральск. гос. горный ун-т (УГГУ). 2005. 289 с.

3. *Холодов В. Н., Недумов Р. И.* О геохимических критериях появления сероводородного заражения в водах древних водоемов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 12. С.74–82.

4. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Основы литохимии. С.-Пб.: Наука, 2000. 479 с.

Геохимия сланценосных отложений Чим-Лоптюгского месторождения Мезенского бассейна

Г. В. Игнатьев, Т. И. Иванова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Ignatiev.grigoriy@gmail.com

Горючие сланцы по своим свойствам, широкой распространённости и значительным запасам могут быть использованы в качестве минерального сырья многоцелевого назначения, в том числе, не исключается в будущем извлечение из них некоторых редких металлов (урана, церия, молибдена, ванадия, рения и др.) Однако, прежде чем использовать сланцы в качестве редкометальной руды, необходимо провести геохимическое изучение не только сланцев, но и вмещающих их отложений, с получением достоверных данных о содержании и распределении элементов-примесей.

Настоящая работа базируется на изучении элементов-примесей в сланценосных отложениях Чим-Лоптюгского месторождения Мезенского бассейна. Верхнеюрский разрез Чим-Лоптюгского месторождения сложен горючими и глинистыми горючими сланцами, глинами известковыми темно-серого и зеленовато-серого цветов, мергелями и редкими слоями песчаников. Наиболее широко распространены глинистые породы. Глинистые минералы представлены гидрослюдами, смектитом, смешанослойными, с малой примесью каолинита и хлорита [3].

В 21 пробе из 10 скважин, в которых предварительно (полуколичественным эмиссионным спектральным анализом) были выявлены геохимические аномалии, в Аналитическом сертификационном испытательном центре (АСИЦ) ФГУП ВИМС было выполнено количественное определение 70 элементов различными методами анализа: масс-спектральным с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) и атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой (ICP AE), с погрешностью (до 30 %), соответствующей III категории точности (ОСТ 41-08-214-04). По содержанию оксидов алюминия, титана и железа пробы разделили на четыре группы (табл. 1): 1. Глины (пробы с содержанием Al_2O_3 от 9.2 до 11%, TiO_2 – от 0.38 до 0.50 %, Fe_2O_3 – от 4.3 до 4.8 %). 2. Глинистые горючие сланцы (Al_2O_3 от 5.7 до 6.9 %, TiO_2 – от 0.22 до 0.27 %, Fe_2O_3 – от 2.3 до 3.0 %). 3. Горючие сланцы (Al_2O_3 от 4.0 до 5.5 %, TiO_2 – от 0.16 до 0.24 %, Fe_2O_3 – от 2.0 до 2.5 %). 4. Отдельно выделена глауконитсодержащая порода (Al_2O_3 5.5 %, TiO_2 – от 0.14 %, Fe_2O_3 – 12 %).

Для исследования нами были выбраны элементы, наиболее характерные для черных (в том числе

Таблица 1

Средние содержания породообразующих элементов в сланценосных отложениях Чим-Лоптюгского месторождения $X_{ср} \pm S_{Xср}$, г/т

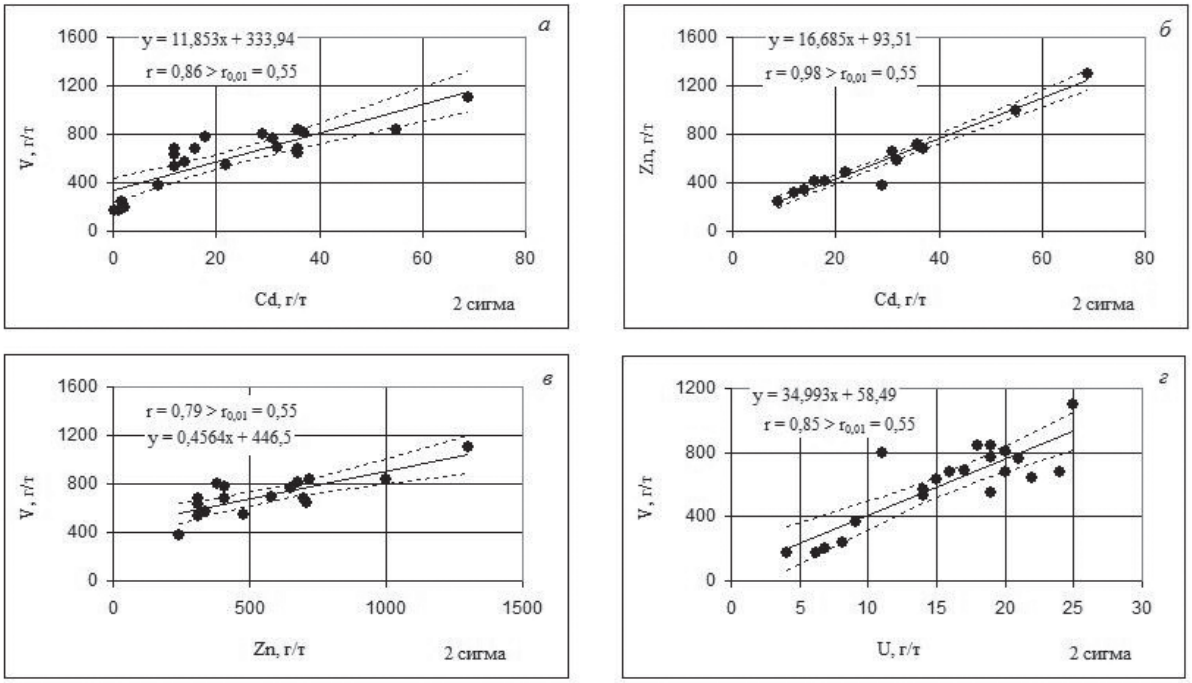
Тип породы	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
Горючий сланец (8 проб)	0.40±0.05	10±0.9	4.5±0.2	0.03±0.01	1.50±0.30	7±3	0.50±0.15	2.3±0.4
Глинистый горючий сланец (7 проб)	0.20±0.02	5.0±0.5	4±3	0.06±0.02	0.80±0.05	17±3	0.30±0.02	1.1±0.1
Глина (5 проб)	0.25±0.02	6.0±0.5	3±0.3	0.04±0.01	0.95±0.08	16±3	0.30±0.02	1.4±0.1
Известняк+глауконит (1 проба)	0.14	5.5	12.0	0.10	1.40	15	0.22	0.8

Таблица 2

Средние содержания элементов-примесей по типам пород в сланценосных отложениях Чим-Лоптюгского месторождения $X_{ср} \pm S_{Xср}$, г/т

Тип породы	V	Mo	Ni	Co	Zn	Cd	Th	U
Горючий сланец (8 проб)	700±90	220±40	230±30	20±10	640±200	30±10	4.5±0.4	19±2.0
Глинистый горючий сланец (7 проб)	730±200	210±70	210±50	20±3	540±360	25±20	5.4±0.4	18±4.5
Глина (5 проб)	360±260	40±30	350±260	70±80	280±70	8±10	11±3	8±2
Известняк+глауконит (1 проба)	170	20	2500	290	600	1	6	4.1

Тип породы	Y	La	Ce	Zr	Sc	Nb	Ta	Hf
Горючий сланец (8 проб)	22±3.0	21±2.0	32±4	70±6	9±1.0	5.0±0.70	0.3±0.04	1.2±0.09
Глинистый горючий сланец (7 проб)	22±2.0	22±1.5	36±3	76.0±6.50	11±0.5	6.0±0.45	0.4±0.03	1.4±0.1
Глина (5 проб)	28±6.0	38±12	120±70	110.0±60	18±4.0	12.0±2.40	0.6±0.30	2.0±1.0
Известняк+глауконит (1 проба)	36	42	160	18	8.3	19.5	21.5	20.5



Корреляции некоторых элементов-примесей. Подпись «2 сигма» в правом нижнем углу графиков означает две средних квадратичных ошибки уравнения регрессии [4]

и горючих) сланцев: органофильные (V, Mo, Ni), сульфофильные (Zn, Cd, As) и некоторые из литофильных (U, Th, Ce,) [5]. **Глины** выделяются, по сравнению с другими группами пород, повышенными содержаниями Ni, Co, Th, Ce и практически всеми редкоземельными элементами. Содержания всех элементов во второй (**глинистые горючие сланцы**) и в третьей **(горючие сланцы)** группах примерно одинаковы. Содержания V, Mo, Zn, Cd и U в этих группах в два раза, а то и на порядок выше, чем в глинах. **Глауконитсодержащая порода** отличается повышенными содержаниями всех редкоземельных элементов, а также Ni, Co, Ce, As, Ta, Hf. Накопление никеля в верхнеюрских глауконитах было ранее обнаружено Я. Э. Юдовичем [5]. Выявлена положительная корреляция между некоторыми элементами (см. рисунок), позволяющая судить о возможных формах нахождения этих элементов в изученных породах. Как уже указывалось нами ранее [2], что для цинка (и тесно с ним коррелирующего кадмия) важную роль может играть сульфидная форма. Ванадий и молибден, тесно связанные между собой и полукоксом, преимущественно представлены органической формой, в частности органоминеральными комплексами. Содержания Ni и Co в глинах выше, чем в горючих сланцах. Это, а также обогащение никелем и кобальтом глауконитсодержащих пород указывают на глинистое вещество (в особенности железисто-гидрослюдистое) как на главный носитель никеля и кобальта в сланценосной толще [2]. Однако в подсланценосной оксфорд-кимериджской толще недавно установлена и сульфидная форма никеля [1].

Итак, сланценосные отложения Чим-Лоптюгского месторождения характеризуются повышенным содержанием ряда элементов-примесей: V, Mo, Ni, Co, Zn, Cd и некоторых других, в частности, урана и редкоземельных, скорее всего связанных с фосфатами [5]. Настоятельной необходимостью является продолжение геохимических исследований юрской сланценосной толщи с помощью надежных количественных методов анализа.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН № 12-У-5-1018.

Литература

1. *Бурцев И. Н., Салдин В. А., Анищенко Л. А.* и др. Горючие сланцы Тимано-Североуральского региона: новые результаты исследований, новые перспективы освоения // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010, №2 (182). С. 2–3.

2. *Игнатьев Г. В., Иванова Т. И.* Элементы примеси в горючих сланцах мезенского бассейна // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2013, №11 (227). С. 30–33.

3. *Салдин В. А., Симакова Ю. С., Бурцев И. Н.* Глинистые минералы верхнеюрских пород Чим-Лоптюгского месторождения горючих сланцев (Вычегодский сланценосный район) // Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 196–199.

4. *Ситников Т. А.* Несколько утилит для упрощения работы с геолого-геохимическими графиками в Microsoft Excel // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2013, № 8 (224). С. 22–25.

5. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с.

Медь в раннедевонской, позднеюрской и неогеновой красноцветно-терригенных субформациях Украины

Г. С. Компанец, М. С. Ковальчук
Институт геологических наук НАН Украины, Киев
kms1964@ukr.net

В геологической истории Украины установлено 6 крупных эпох красноцветно-терригенного осадконакопления: рифейская (Волыно-Полесский прогиб), раннедевонская (Львовский палеозойский прогиб), позднедевонско-фаменская (Днепровско-Донецкая впадина, северо-западная часть Донбасса), пермская (Днепровско-Донецкая впадина, северо-западная часть Донбасса), позднеюрская (Преддобруджинский прогиб), неогеновая (Предкарпатский прогиб) [1, 2]. Красноцветные толщи, сформированные в этих геоструктурах в разных обстановках осадконакопления, имеют более или менее развитую стратиформную меденосность типа медистых песчаников.

Авторами проведен анализ распределения меди в красноцветных толщах, сформировавшихся в континентальных (нижний девон Львовского палеозойского прогиба), лагунных (верхняя юра Преддобруджинского прогиба) и морских (неоген Предкарпатского прогиба) фациальных обстановках.

Бассейн нижнедевонского красноцветно-терригенного осадконакопления в пределах Львовского палеозойского прогиба представлял собой крупную аллювиальную равнину, в которой происходило накопление осадочного материала в руслах рек, старицах и поймах. Максимальные концентрации меди отмечаются в сероцветных и зеленовато-серых (с признаками оглеения) песчаниках с органикой. Характер распределения меди **в зеленовато-серых и серых песчаниках** одинаковый и свидетельствует о незначительном влиянии оглеения на накопление меди. Среднее содержание меди в песчаниках – 0.39 %. Кроме меди, в песчаниках встречены геохимические аномалии Ag, Y, Yb, Pb, Zr, Sb, Mo, Co, Ni. Среднее содержание меди **в аргиллитах** разной окраски (в %): красноцветные – 0.0091, сероцветные – 0.0094, сероцветные меденосные – 0.26, аргиллиты зеленовато-серые и зеленые – 0.0307, аргиллиты зеленовато-серые и зеленые меденосные – 0.33. В аргиллитах зафиксированы геохимические аномалии Ag, Sc, Y, Yb, Pb, Ti, Zr, V, Sb, Mo, Co, Ni. Среднее содержание меди **в алевролитах** разной окраски (в %): красноцветные – 0.005, сероцветные – 0.01, зеленые и зеленовато-серые – 0.019, зеленые и зеленовато-серые меденосные – 0.21. В алевролитах отмечаются геохимические аномалии Ag, Sc, Y, Yb, Pb, Ti, V, Sb, Mo, Co, Ni.

В общем, повышенные содержания меди отмечается преимущественно в отложениях прирусловой отмели, реже – в отложениях приречной зоны поймы. Судя по распределению меди по литотипам и по характеру геохимических аномалий, концентрация меди в континентальном бассейне контролировалась, главным образом, адсорбцией органическим веществом, в меньшей мере – глинистыми частицами и гидроксидами железа.

Верхнеюрская красноцветно-терригенная субформация (чадыр-лунгская свита, титон) Преддобруджинского прогиба образовалась в лагунных условиях. Среднее содержание меди (в %) **в песчаниках:** красноцветных – 0.0022; в огленных красноцветных – 0.0023; в сероцветных – 0.0022; в оглеенных сероцветных – 0.003. Таким образом, независимо от окраски песчаников, среднее содержание меди практически одинаково. Среднее содержание меди (в %) **в алевролитах**: красноцветных – 0.0021; в оглеенных красноцветных – 0.0025; в сероцветных – 0.0025; в оглеенных сероцветных – 0.0022, т. е. почти не отличается от содержания в песчаниках. **Глины** бедны медью, находящейся в них в рассеянном состоянии. Среднее содержание меди в красноцветных разностях, а также в оглеенных красноцветных и сероцветных глинах почти одинаково: от 0.002 % до 0.0027 %. Исключение – глины сероцветные, сформировавшиеся в восстановительной среде, где содержание меди 0.0095 %.

Предполагается, что медь поступала в лагуну в виде простых катионов, где они интенсивно адсорбировались глинистыми частицами, а также органическим веществом, гидроокислами железа и марганца, карбонатами, соосаждающимися в бассейне седиментации; значительная часть меди попадала в бассейн в виде сорбированных глинистыми частицами, гидроокислами железа, марганца, органическим веществом и карбонатами ионов (поглощенные ионы); концентрации меди в осадках бассейна контролировались преимущественно количеством органического вещества, глинистых минералов, а также гидроокислов железа, марганца и карбонатов; физико-химические условия формирования отложений красноцветно-терригенной субформации не способствовали концентрации меди в сульфидной форме; медь в образованиях субформации находится в рассеянном состоянии и почти равномерно распространена по всей толще; физико-химические условия формирования этих образований, а также их оглеение существенно не влияли на перераспределение и накопление меди в них.

Красноцветная толща стебницкой свиты Предкарпатского прогиба формировалась в значительном по размерам мелководном морском заливе – восточном ответвлении Центрального Паратетиса. В нижней подзоне сублиторальной зоны этого бассейна откладывались осадки зоны морских течений и мелководно-морских фаций (преимущественно), в верхней подзоне сублиторальной зоны – осадки прибрежно-морских, дельтовых (фронтальная часть дельт) фаций и фаций подводных конусов выноса. Фации литорали, наземной, переходной и подводной – морской (более или менее приближенная к устью рек) части дельты не диагностированы, они перекрыты отложениями Бориславско-Покутской подзоны.

В эволюции раннестебницкого морского бассейна прослежено три этапа. Для раннего и позднего этапов развития бассейна седиментации характерно накопление более тонкозернистых и глубоководных осадков прибрежно- и мелководно-морской фаций. Для среднего этапа характерно накопление более крупнозернистых осадков прибрежно-морской и дельтовой фаций; осадки мелководно-морской фации развиты в меньшей мере. Медные рудопроявления локализованы в отложениях стебницкой свиты, которые сформировались преимущественно на среднем этапе развития бассейна седиментации. Основная часть медных рудопроявлений установлена в дельтовых фациях, незначительная – в прибрежно-мелководных и мелководно-морских фациях. В отложениях дельт медная минерализация выявлена, преимущественно, в серых мелкозернистых песчаниках, в меньшей мере – в серых смешанных породах и глинах; в прибрежно-морских – в серых породах смешанного состава (преимущественно) и в глинах, а в мелководно-морских – в серых глинах (преимущественно) и породах смешанного состава.

Максимальная концентрация меди установлена **в сероцветных дельтовых песчаниках, прибрежно- и мелководно-морских глинах, обогащенных рассеянным органическим веществом.** Среднее содержание меди в этих породах (0.115 %, 0.116 и 0.111 % соответственно) отличается несущественно и свидетельствует о ведущей роли рассеянного органического вещества в концентрации этого элемента в породах. В пользу этого свидетельствует значительное уменьшение среднего содержания меди в песчаниках и глинах разной фациальной принадлежности, но с незначительным содержанием органического вещества. В этих отложениях среднее содержание меди колеблется не сильно (от 0.0034 до 0.0041 %). Повышенная концентрация меди установлена только в дельтовых песчаниках (0.0096 %). Содержание меди в красноцветных глинах колеблется от < 0.001 до 0.032 %; в серых глинах – от 0.016 до 0.512 %. В мелководно-морских меденосных глинах установлены также геохимические аномалии Sn, Cr, Zr, Be, Sc, La, в безрудных глинах – Ni, Mo, Yb, Li. В прибрежно-морских медистых глинах установлены геохимические аномалии Co, Pb, Ce; в безрудных – Pb, Ag, Sn, Суб La, Yb. В медистых дельтовых песчаниках выявлены геохимические аномалии Ag и Nb; в безрудных – V.

Анализ данных по распределению и геохимическим ассоциациям микроэлементов в разных генетических типах пород субформации позволяет сделать такие выводы: основными факторами накопления микроэлементов в осадках морского бассейна являются фациальные условия формирования осадков, физико-химическая обстановка (окислительная или восстановительная) среды седиментации и естественно формы миграции элементов; общее содержание микроэлементов закономерно повышается от песчаников к глинам. Наиболее перспективными, с точки зрения общей оценки потенциала рудоносности, являются нижнедевонские, затем неогеновые, а потом верхнеюрские отложения.

Литература

1. *Компанець Г. С., Ковальчук М. С., Константиненко Л. І., Мороз Л. І.* Геохімія відкладів стебницької світи Передкарпатського прогину / Мінералогічний збірник, 2009. № 59. вип. 2. С. 114–126.

2. *Компанець Г. С., Ковальчук М. С., Константиненко Л. І., Шестаков О. Ю.* Геохімія верхньоюрської червоноколірно-теригенної субформації Придобрудзького прогину / Пошукова та екологічна геохімія, 2012. № 1 (12). С. 3–18.

3. *Turekian K. K., Wedepohl K. H.* Distribution of the Elements in Some Major Units o the Earth's Crust / The Geological Society of America Bulletin, 1961. V. 72. № 2. P. 175–191.

Специфические черты геохимии заключительных стадий галогенеза в тупиковой части Предуральско-Прикаспийского солеродного бассейна

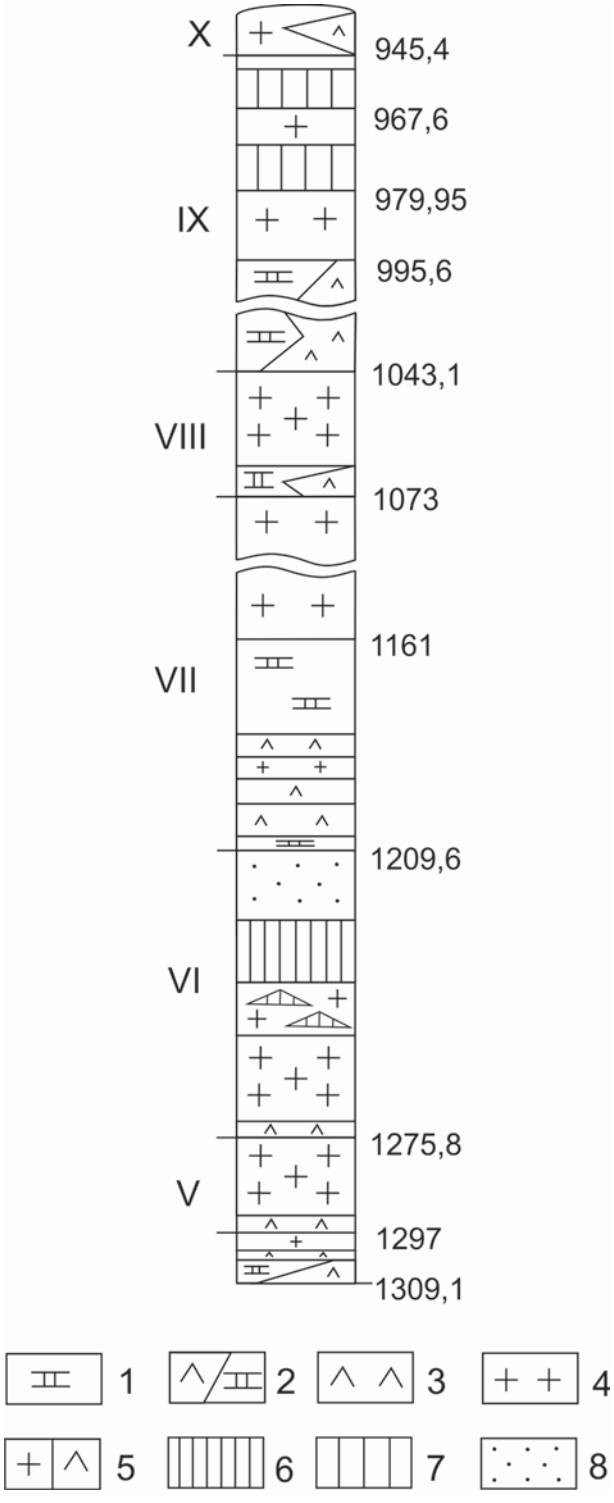
Г. А. Московский[1], О. П. Гончаренко[1], С. А. Свидзинский[2],
М. А. Барановская[3], Д. А. Шелепов[1]
[1] Саратовский госуниверситет, Саратов
[2] ООО «ЕвроХим-ВолгаКалий»
[3] ООО «Геолхимпроект»
MoskovskyGA@info.sgu.ru

С заключительными стадиями развития галогенной седиментации в Предуральско-Прикаспийском солеродном бассейне связан широкий комплекс полезных ископаемых (хлоридные калийные и магниевые соли, сульфатные калийно-магниевые соли и др.). Часть из этих солей уже активно разрабатывается (бишофит в Приволжской моноклинали), другие находятся на стадии подготовки к добыче (Гремячинское месторождение сильвинитов). Но для существенной их части ещё требуется детальная разведка. Изучение отложений заключительных стадий галогенеза, ведущееся нами уже более 30 лет, позволило охарактеризовать общие особенности геохимии галогенеза на этих стадиях [4, 8, 9, 10 и др.]. Работы же, выполняемые нами в последние годы на Гремячинском месторождении калийных солей и Светлоярском месторождении бишофита, позволили получить дополнительно большой объём информации о геологическом строении южной части Приволжской моноклинали, особенно о примыкающей к т.н. Преднадвиговой зоне, расположенной на северо-западе от Северо-Котельниковского надвига. Анализ геоструктурной обстановки в регионе [12, 14 и др.] позволил предполагать, что акватория солеродного бассейна в границах месторождения и прилегающей территории ко времени формирования средней и верхней части галогенного разреза представляла собой тупиковую часть Предуральско-Прикаспийского солеродного бассейна.

На основной площади Гремячинского месторождения, частично изученной ещё в 1979–1983 гг. [4, 8, 12 и др.], разрез галогенных отложений, залегающих на сульфатно-карбонатных породах сакмарско-артинского возраста, представлен (снизу-вверх) погожской, антиповской, пигаревской, долинной и ерусланской ритмопачками (см. рисунок). В западном южном и частично в северном направлении галогенный разрез существенно сокращается и наращивается на восток. В процессах галогенной седиментации в регионе большое значение могло иметь поступление рапы как из основной части солеродного бассейна, расположенного в центральной части Прикаспийской впадины, так и из Приволжской моноклинали, где в это время начиналось формирование суббассейнов с предельно высокой концентрацией рапы.

Анализ всего материала позволил обосновать основные закономерности седиментации в регионе как тупиковой части солеродного бассейна. В работе использовались следующие методические приёмы исследований: цифровая документация керна и полированных препаратов (аншлифов), изучение количественных соотношений компонентов породы, анализ их микротекстур, структур минералов, последовательности их образования (в шлифах и полированных препаратах), анализ фазового и химического состава включений в минералах солей, анализ закономерностей распределения ряда микроэлементов. Как показано М. Г. Валяшко, М. А. Жарковым и др. [1–3, 5], для тупиковых частей солеродных бассейнов вообще характерно своеобразие галогенной седиментации: существенно больший объём отложений заключительных стадий и своеобразие гидрохимии. Соответственно, в Гремячинской части бассейна даже к началу садки галитовой стадии продуктивной погожской ритмопачки для рапы была характерна высокая степень сгущения. Содержания основных компонентов в галитовой зоне этой ритмопачки составляли: K^+ 22.3–24.2 г/л, Mg^{2+} 35.8–52.3 г/л, SO_4^{2-} 6.1–10.1 г/л (скв. 2, гл. 1271 м) [8, 10, 14]. Такой состав седиментационной рапы уже на галитовой стадии не позволяет предполагать существенное воздействие поровых растворов, освобождающихся при уплотнении галитовых осадков, на кристаллизующие позже калийные соли, что характерно для Верхнекамского месторождения [6, 7]. На Гремячинском месторождении по результатам изучения состава рапы включений установлено лишь незначительное влияние межформационных хлоридно-кальциевых растворов, приведшее к частичной перекристаллизации галита в самых южных участках месторождения [10].

Дальнейший ход галогенеза при формировании продуктивного интервала протекал в этой час-



Литолого-стратиграфическая колонка галогенного разреза восточного фланга Гремячинского месторождения (скв. 64).
1 – доломит, 2 – чередование доломита и ангидрита, 3 – ангидрит, 4 – каменная соль, 5 – чередование каменной соли и ангидрита, 6 – карналлит-галитовая порода, 7 – карналлит-галитовая порода с кизеритом, бишофитом, 8 – сильвинит и сильвин-галитовая порода. V–X – ритмопачки (луговская – V, погожская – VI, антиповская – VII, пигаревская – VIII, долинная IX, ерусланская – X)

ти бассейна в условиях постоянного сохранение слоя рапы высокой концентрации, поэтому встречающиеся в нём слои и линзы ангидрита, галопелита фиксируют лишь перемещение материала за счёт внутренней гидродинамики без поступления существенно опреснённых вод. Это подтверждается постоянным присутствием в галитовых и галит-ангидритовых слойках кристаллов сильвина или карналлита и присутствием минералов-узников карналлитов в первичных включениях в галите. В целом, в изученном районе не выявлено существенной роли вод поверхностного стока, а пелитовый материал, судя по характеру его распределения в сильвинитах, в значительной степени связан с эоловым заносом. В то же время в бассейне периодически отмечается устойчивый приток рапы (видимо из центральных частей солеродного бассейна) с концентрацией компонентов на уровне не ниже середины галитовой стадии. Это приводило к периодической реализации двухслойной модели галогенеза и постоянной садке галита высаливания. Масштабы этого процесса были столь значительны, что скопления галита высаливания, видимо целиком определяли образование галититов, подстилающих сильвинитовый пласт и, кроме того, с этим процессом можно связывать дополнительное накопление ионов калия в рапе. Но при периодическом подтоке рапы с относительно высоким содержанием хлорида натрия, на седиментацию существенное влияние должны оказывать особенности морфологии дна бассейна, т.к. в отдельных участках могла ликвидироваться двухслойность рапы и оставались слои с менее концентрированной или только со сгущённой рапой. В первом случае это фиксируется заметным донным дорастанием галита, а во втором – отсутствием элементарной ритмичности породы на значительных интервалах разреза (до 100–200 мм и более). Ещё одной существенной особенностью галогенеза в районе месторождения было периодическое отклонение в седиментации от порядка, заданного растворимостью компонентов – вследствие эффектов высаливания, что приводило к садке хлорида калия с образованием своеобразных карналлит-галитовых пород с идиоморфными кристаллами сильвина [11]. Для Гремячинского месторождения тупиковое положение его акватории сказывалось и в своеобразии ритмичности, выражающейся, как уже отмечено, в существенно меньшей роли типичной элементарной ритмичности галогенеза (типа галит – ангидрит) и наложением на неё ритмов в поступлении галопелита, не связанного с изменениями в концентрации рапы.

Изучение распределения содержаний брома и величин бром-хлорного отношения, содержаний рубидия в сильвинитах месторождения показал, что большая часть его разностей имеет седиментационный или раннедиагенетический генезис. При этом

в обоих случаях садка его происходила из раствора (донного или поверхностного слоя) и лишь гнёзда сильвина в галопелит-ангидритовых линзах в основании калиеносного горизонта (и в залегающей выше долинной ритмопачке) имели вторичный и даже метасоматический генезис.

В итоге, положение района месторождения в тупиковой части солеродного бассейна обусловило четыре особенности в погожском цикле галогенеза.

1. Рапа бассейна в течение всего периода калийной седиментации погожского цикла оставалась сгущенной до уровня эвтонической стадии с высокой степенью прямой метаморфизации. К началу садки калийных солей концентрация магния в составе рапы включений приближалась к карналлитовой стадии или даже соответствовала ей. Именно высокая концентрация магния в рапе определяла то, что галитовые слои в продуктивном интервале в большинстве случаев не представляют результат сезонной ритмичности галогенного процесса, а являются отражением периодического подтока рапы с концентрацией, соответствующей середине–концу галитовой стадии и связанным с этим высаливанием галита (частично и ангидрита).

2. Поступление рапы галитовой стадии сгущения определяло появление или ликвидацию двухслойности рапы, а это, в свою очередь влияло на ход седиментации в различных участках дна бассейна: преобладание садки галита в случае однослойной малосгущенной рапы на приподнятых участках или доминирование донной калийной седиментации в понижениях дна со значительной ролью галита высаливания (реализация двухслойной модели).

3. В разрезах погожской ритмопачки Гремячинского месторождения сильвинитов не установлено случаев существенного замещения сильвина растворами, отжимаемыми из галитовой зоны при уплотнении галитового осадка на стадии эпигенеза.

4. Процессы высаливания во многом определяли и появление карналлит-сильвинового парагенезиса. Последовательность садки минералов солей на заключительных стадиях галогенеза в конечном счёте, диктовалась соотношением их растворимостей и взаимного высаливания.

На месторождении, безусловно, первично-седиментационными являются карналлит-галитовые породы, подстилающие продуктивный пласт, где карналлит не является вкрапленностью, а представляет равноценный член парагенезиса как и крупнокристаллический «пористый» галит с минералом-узником карналлитом в вакуолях включений. Разности наиболее ярко окрашенного оранжево-красного сильвина признавались нами вторичными по карналлиту еще на основании изучения включений в сильвине и в находящемся с ним в парагенезисе галите. Однако этот вывод в какой-то степени является условным, так как растворение и последующее отложение минералов происходило в рапе бассейна. Однако рост кристаллов сильвина происходил либо в донных условиях, либо даже в поровом растворе осадка на стадии диагенеза.

Отмеченные особенности галогенной седиментации региона проявлялись и позже при формировании долинной ритмопачки, отражая большую роль рапы, поступавшей, видимо, из бишофитовой акватории Приволжской моноклинали. Гидрохимия долинного суббассейна отличалась большей ролью ионов сульфата (присутствие в породах полигалита и иногда кизерита) и появлением парагенезиса карналлит-бишофит. Сильвин же здесь, в большинстве случаев, имеет постседиментационный генезис по карналлиту или представляет результат высаливания хлористого калия.

Литература

1. *Валяшко М. Г.* Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., 1962.

2. *Валяшко М. Г., Жеребцова И. К.* Специфика условий формирования отложений заключительных стадий галогенеза // Основные проблемы соленакопления. Новосибирск: Наука, 1981. С. 45–48.

3. *Валяшко М. Г., Жеребцова И. К., Гребенников Н. П.* и др. К генезису калийных солей и бишофита соляных отложений Приволжской моноклинали // Бром в соляных отложениях и рассолах, как геохимический индикатор их генезиса, истории и поисковый признак. М., 1976. С. 436–453.

4. *Гончаренко О. П.* Закономерности формирования отложений заключительных стадий галогенеза в пермских солеродных бассейнах. Автореф. дис. ... докт. геол.-минер. наук. Москва, 2004. 34 с.

5. *Жарков М. А., Жаркова Т. М., Мерзляков Г. А.* и др. Бишофитовые отложения Приволжской моноклинали // Особенности строения залежей бишофита и калийных солей. – Новосибирск, 1980. Вып.439. С. 4–32.

6. *Копнин В. И.* Строение и генезис галитовых аномалий в калиеносных пластах южной части Верхнекамского месторождения калийных солей // Литология и полезные ископаемые. 1995. № 5. С. 500–512.

7. *Кудряшов А. И.* Верхнекамское месторождение солей // Пермь: ОГУП «Соликамская типография», 2001. 430 с.

8. *Московский Г. А.* Пермский галогенез Прикаспия. Автореф. дисс. ... докт. геол.-минер. наук. Воронеж, 2000. 36 с.

9. *Московский Г. А., Гончаренко О. П., Свидзинский С. А.* и др. Пермский галогенез Прикаспия. Ч. 1. Гидрохимия галитовой стадии. Саратов: Научная книга, 2003. 59 с.

10. *Московский Г. А., Гончаренко О. П.* Пермский галогенез Прикаспия. Ч. 2. Гидрохимия заклю-

чительных стадий и условия постседиментационных преобразований солей. Саратов: Научная книга, 2004. 87 с.

11. *Московский Г. А., Гончаренко О. П.* О роли процессов высаливания на заключительных стадиях галогенеза (на примере Гремячинского месторождения калийных солей) // Известия Саратовского университета. Нов. сер. Науки о Земле. Т. 12, вып. 2, 2012. С. 74–78.

12. *Свидзинский С. А., Музалевский М. М., Ковальский Ф. И.* Гремячинское месторождение сильвинитов // Новые данные по геологии соленосных бассейнов Советского Союза. – М.: Наука, 1986. С. 204–219.

13. *Свидзинский С. А., Московский Г. А.* Поволжский бишофитоносный бассейн. Саратов: Научная книга, 2004. 104 с.

14. *Свидзинский С. А., Московский Г. А., Петрик А. И.* Нижнепермская галогенная формация западной части Северного Прикаспия. Геология, полезные ископаемые, перспективы промышленного освоения. Саратов: ООО «СП-Принт». 2011. 280 с.

Особенности формирования баженовской свиты в центральных и юго-восточных районах Западно-Сибирской плиты по данным факторного анализа

Е. А. Предтеченская, Л. Д. Малюшко, Л. А. Кроль

ФГУП «СНИИГГиМС», Томск

predel@sniiggims.ru

Баженовская свита, которая входит в состав верхнеюрской черносланцевой формации, в настоящее время рассматривается и как коллектор углеводородов (УВ), и как покрышка для их скоплений, и как нефтематеринская толща и концентратор ряда благородных металлов, редких и рассеянных элементов [1, 2, 4, 7, 9 и др.]. Актуальность детальных литолого-геохимических исследований свиты определяется ее региональной нефтегазоносностью, которая связана со специфическими условиями формирования. Фациальная диагностика отложений и типизация разрезов свиты была ранее проведена по материалам ГИС и бурения скважин с помощью литолого-фациального, палеоэкологического, тафономического и геохимического анализов [1, 2, 5–9]. В составе свиты были выделены следующие фациальные типы отложений, закономерно сменяющие друг друга от центральных районов плиты к ее периферии (рис. 1): 1) фация псевдобатиали; 2) фация нижней сублиторали, 3) фация средней сублиторали; 4) фация верхней сублиторали; 5) фация мелководных и прибрежно-морских осадков с дифференцированным рельефом морского дна. Были выявлены подводные возвышенности и иловые впадины различной глубины (в пределах нижней-средней сублиторали не менее 100–200 м, в пределах верхней сублиторали – 50–100 м). Иловые впадины, обогащенные биогенным кремнеземом и $C_{орг}$, были приурочены к унаследованным депрессиям, а ракушняковые банки – к подводным возвышенностям морского дна. Было также показано, что высококремнистые аргиллиты и радиоляриевые силициты глубоководных иловых впадин центральной части баженовского бассейна Западно-Сибирской плиты (ЗСП) наиболее благоприятны для формирования высокобитуминозных нефтематеринских толщ, а тонкослоистые трещиноватые аргиллиты с прослоями радиоляритов и пелециподовых ракушняков, сформировавшиеся в крыльевых частях подводных возвышенностей, могут служить потенциальными коллекторами углеводородов [1, 2, 5, 7, 9].

По комплексу данных в центральных и юго-восточных районах плиты ранее было выделено 8 основных типов разреза [2, 5, 9]. Типы А и Б (Салымская, Бахиловская и др. площади, рис. 2) характерны для пород с большой долей силицитов и глинисто-кремнистых пород, обогащенных биогенным кремнеземом и $C_{орг}$, которые накапливались в пределах псевдобатиали и нижней-средней сублиторали во впадинах глубиной от 100 до 400 м. Разрезы типов В–Е (Ледовая, Столбовая, Чкаловская и др. площади), сложенные кремнистыми, глинистыми и кремнисто-глинистыми отложениями с прослоями ракушняков и (реже) радиоляритов, сформировались в условиях средней–верхней сублиторали с дифференцированным рельефом морского дна (подводные банки, гряды и возвышенности). Для выявления основных геологических процессов, повлиявших на формирование состава свиты и обусловивших закономерности поведения химических элементов в ходе седименто-, диа- и катагенеза, был применен факторный анализ исходных параметров (глубина залегания отложений, их литолого-минералогический состав, содержание органических ос-

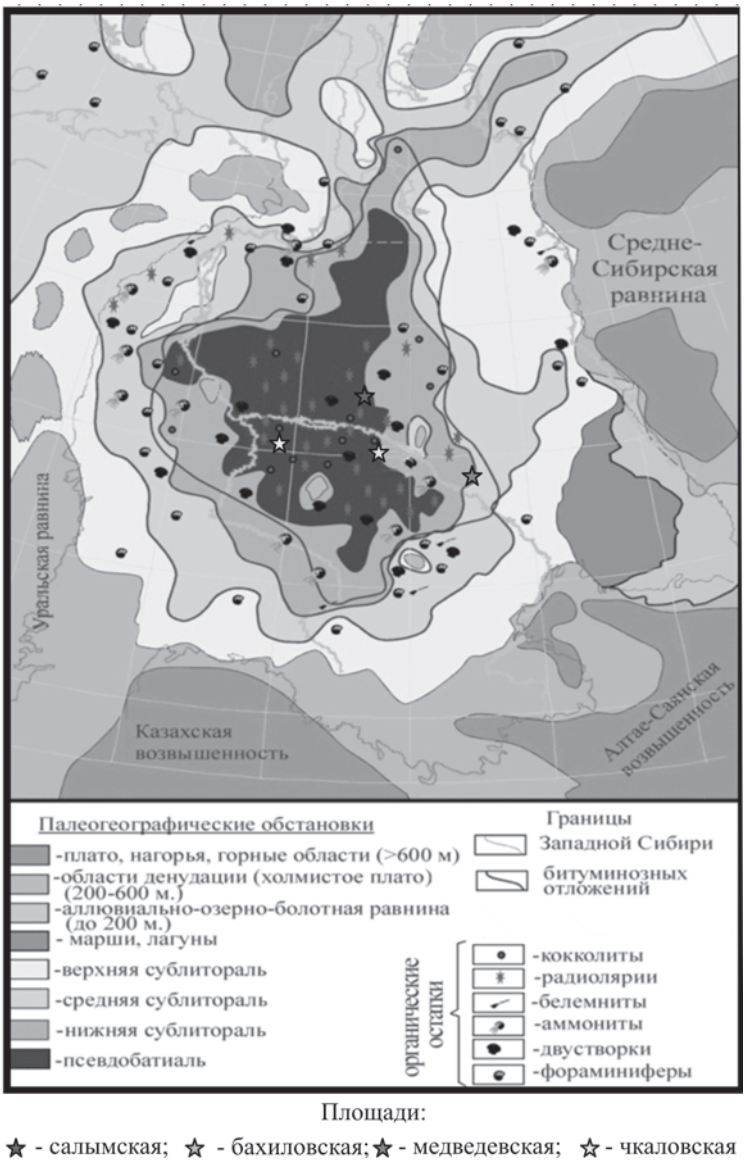


Рис. 1. Палеогеографическая схема на время формирования баженовского бассейна (титон – ранний берриас) по Ф. Г. Гурари, Л. А. Кроль и др. [1]

татков, $C_{орг}$, U, Mo, Cu, Zn и других элементов) по методике Г. Хармана [10]. Обработаны результаты изучения керна и шлифов из скважин, пробуренных на Салымской (скв. 116), Медведевской (скв. 1) и Чкаловской (скв. 16) площадях, расположенных в различных фациальных зонах баженовского бассейна (рис. 1). Для каждой площади была составлена факторная модель, включающая положительные и отрицательные нагрузки основных факторов. Для отложений, вскрытых *на Салымской площади*, сформированных в области псевдобатиали (Салымский тип разреза, рис. 2, аналог – Бахиловский тип, рис. 3), выявлено четыре главных фактора, управляющих механизмом их формирования, суммарный вклад которых составил 41.4, суммарный вес – 92.1 %, средний коэффициент ковариации – 0.45.

1. **Фациальные условия седиментации.** Этот фактор слагается из трех составляющих: *биогенного карбонатонакопления* (вес фактора 18.0), *биогенного кремненакопления* (вес фактора 7.7) *и содержания глинистого материала* (8.1). Наиболее информативными признаками при этом факторе оказались карбонат раковин моллюсков и рассеянный тонкодисперсный карбонат (остатки пеллет или «морской снег»), биогенный кремнезем и глубина залегания отложений. Биогенные карбонаты обнаружили тесную положительную связь с элементами As, Tl и Al, тонкодисперсный карбонат – с содержанием в породах Na и U. Обнаружилась также значимая отрицательная связь между содержанием в породах биогенного кремнезема и концентрацией Na, Mn, Cr, Ga, Cd, Ca и V – элементов, входящих в состав речной взвеси и являющиеся продуктами речного стока.

2. **Механическая дифференциация материала с глубиной**. Вес этого фактора составил 21.7 %. Основными значимыми параметрами при нем явились *глубина залегания отложений,* содержание в породах *глинистого материала*, *алевритовой примеси*, $C_{орг}$, а так-

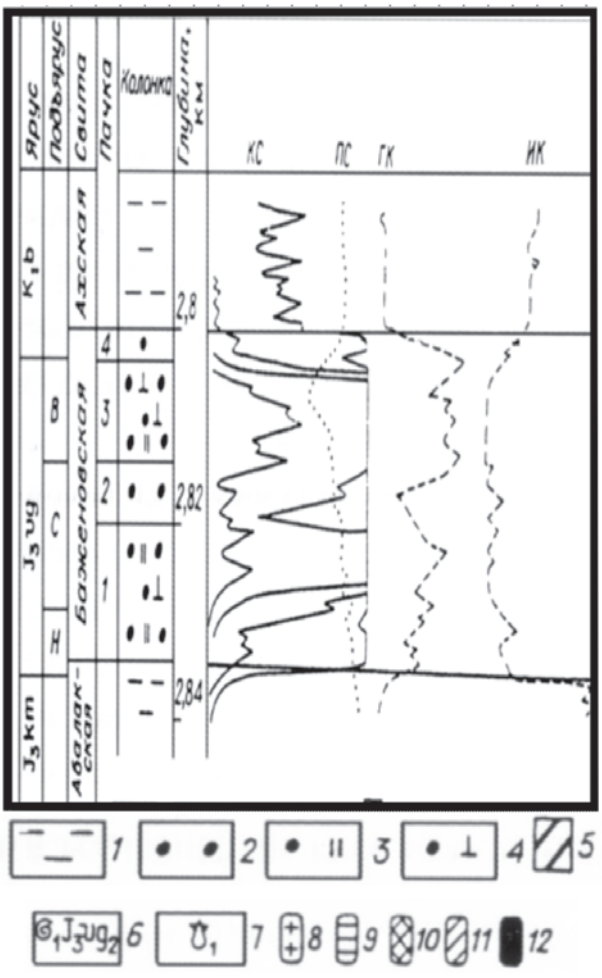


Рис. 2. Салымский тип разреза по Ю. В. Брадучану (1984): 1 – глинистые отложения, 2–4 – аргиллиты битуминозные плитчатые (2), битуминозные известково-кремнистые (3, 4)

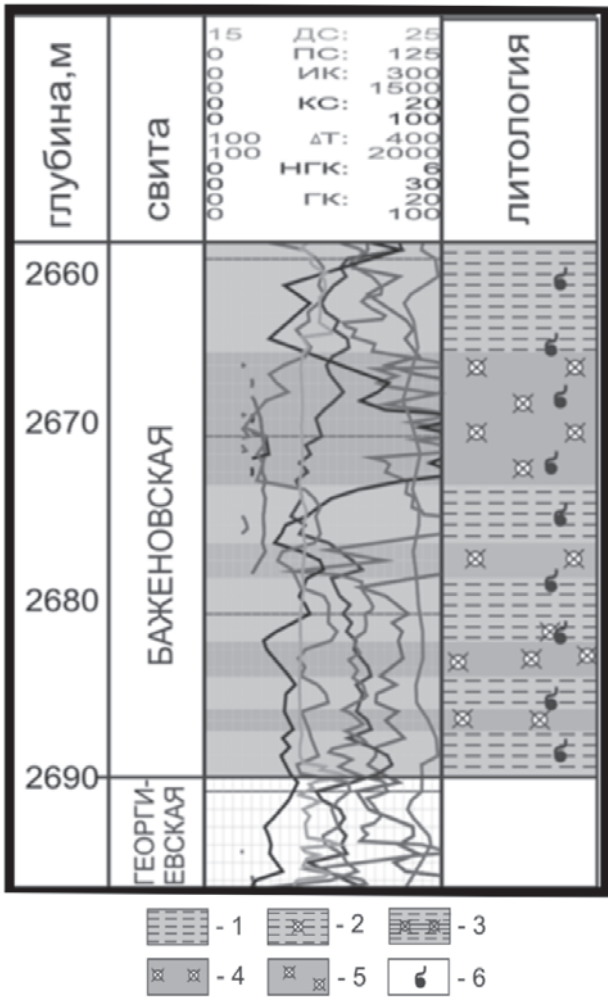


Рис. 3. Бахиловский тип разреза по Л. В. Кроль и др. [8]: 1 – аргиллиты однородные тонкоотмученные; 2 – аргиллиты с рассеянными радиоляриями; 3 – аргиллиты с прослоями радиоляритов;4 – силициты радиоляриевые; 5 – силициты карбонатизированные; 6 – битуминозность пород

же Ni, Cd, Cu, Yb, Ag, Mo и др. элементов биогенного накопления [3, 5, 7, 9]. Выявилась также тесная отрицательная связь между глубиной залегания отложений и концентрацией в породах Mn, Ca и Zr.

3. **Содержание в породах $C_{орг}$ и окислительно-восстановительный режим в бассейне седиментации.** Вес данного фактора составил 13.7 %. В его структуре наиболее четко выделились такие признаки, как *содержания в породах $C_{орг}$, пирита по радиоляриям и элементов биогенного накопления Ni, Be, Sr, Ba, Y, Sc, Co, U и Al,* принимающих участие в обменно-дыхательных процессах (Be, Nb), строении раковин моллюсков и пигментных оболочек (Sr, Ba), эпителиальной и соединительной тканях (Al), процессах кроветворения (Co) и других жизненно важных функциях организма [3].

4. **Аутигенное минералообразование.** Данный фактор включает в себя процессы *аутигенного фосфато-, кремне- и карбонатообразования,* вклады которых в общий вес равноценны. Набор определяющих признаков при них говорит о близости времени образования вторичных фосфатов по костным остаткам, карбонатов по раковинному детриту и по остаткам радиолярий. Этот процесс проходил, преимущественно, в восстановительных условиях и сопровождался накоплением в иловых осадках Pb – тяжелого токсичного металла, входящего в состав мягких и костных тканей организмов и обогащающих осадки после их отмирания.

Для Медведевской площади, расположенной в зоне перехода от псевдоабиссали к нижней сублиторали (рис. 1), тип разреза – Салымский, установлено 6 главных факторов, суммарный вклад которых составил 40,9, суммарный вес – 93,1, средний коэффициент вариации – 0,38. По своей геологической природе эти факторы можно объединить в три группы.

1. Содержание $C_{орг}$, биогенное карбонато- и кремненакопление. Вес этого фактора составил 60.1.

С ним связано накопление в породах *$C_{орг}$, карбоната ракушняков, рассеянного тонкодисперсного карбоната и биогенного кремнезема*. С карбонатом ракушняков тесно положительно связаны Cu, Ni, Y, Yb, Sn, Co, As, Cr, U и др. элементы, с содержанием Сорг. и биогенного кремнезема – Ca, Ba, Tl, As, Cd, Pb, Mo, V, Co , Y.

2. Аутигенные карбонатизация и пиритизация. Вес данного фактора составил 14. 6. Основными значимыми параметрами явились *количество вторичных карбонатов и пирита по остаткам радиолярий, тонкодисперсного пирита (r = 0.40–0.47*), а также *элементы биогенного накопления: As, Tl, Pb,* положительно связанные с содержанием карбоната по остаткам радиолярий (r = 0.42–0.61). Отрицательную связь с этими параметрами обнаружил ряд петрогенных элементов, таких, как K, Ti, Cr, Ga, Ge, Sc, Zr и др.

3. Механическая дифференциация материала с глубиной. Вес данного фактора составил 13.3. Основными определяющими параметрами при нем явились *содержание в породах алевритового и глинистого материала* (r = 0.78 и 0.70, соответственно), а также элементы Li, Na, Ge, Sc и Mn (r = 0.43–0.82).

Сила факторов и структура связей между признаками для Медведевской площади отличается от таковых, выявленных для Салымской. Здесь ослаблены связи литологических параметров с элементами халькофильной группы и тяжелыми токсичными металлами. В то же время более существенную роль играют химические элементы, типичные для терригенного сноса, что определяется меньшей глубиной бассейна седиментации и отсутствием стабильного сероводородного заражения придонных вод.

Для Чкаловской площади (скв. 9), расположенной в зоне перехода от нижней к средней сублиторали (рис. 1), тип разреза В, обнаружено влияние восьми факторов, которые по генетическому смыслу можно объединить в 4 группы. Суммарный вклад этих факторов составил 45.1, суммарный вес – 33.9, средний коэффициент ковариации – 0.32. Первым по значимости фактором, вес которого составил 31.5, оказались **фациальные условия седиментации.** Определяющими признаками при данном факторе служат *глубина залегания отложений, содержание глинистого материала, алевритовой примеси, тонкодисперсного кальцита, глауконита, а также Ca, Al, B, Be, Zn, Fe, Mg, Mn, Cr, Cd, V, Mo, Ga, Ge и U* – элементов преимущественно биогенного накопления [3, 9]. Второй фактор, вес которого составил 21.3, проинтерпретирован, как **содержание $C_{орг.}$, биогенное осадконакопление**. К числу информативных признаков при нем относятся биогенные карбонаты, кремнезем (r = 0.60–0.74), концентрации $C_{орг}$, Li, Ti, Mo, Sn, Ga и особенно U и As (r = 0,81-0,90). Эти признаки отрицательно связаны с содержанием в породах глинистой компоненты, тонкодисперсного карбоната и алевритовой примеси. Третьим основным фактором, вес которого составил 13.7, явился **гидродинамический режим бассейна седиментации,** который обусловил накопление в породах *мелкопесчаной и алевритовой примеси*. Обогащение пород алевритовым материалом на этой площади, очевидно, происходило в более мелководных условиях по сравнению с Медведевской, о чем свидетельствуют отрицательная связь глубины залегания отложений с содержанием алевритового материала, костных остатков и глауконита. В четвертую группу факторов **аутигенного минералообразования** (суммарный вес 13.9**)** вошли аутигенные *пиритизация, окремнение, и карбонатизация*. Кроме того, выявился менее значимый фактор, такой, как **окислительно-восстановительный режим в бассейне седиментации**. Его вес составил 9.2. Наиболее значимыми параметрами при нем оказались пирит по остаткам радиолярий, тонкодисперсный пирит, глауконит, а также концентрации в породах P, Cu, Ag, V, Pb и Tl.

Анализ полученных данных показал, что наиболее важными факторами, повлиявшими на состав и геохимические особенности баженовской свиты, явились глубина бассейна седиментации, его окислительно-восстановительный и гидродинамический режим, содержание в осадках $C_{орг.}$, биогенных карбонатов и кремнезема, а также аутигенное минералообразование. Косвенными индикаторами неблагоприятных геохимических условий: периодического сероводородного заражения придонных вод, повышенных концентраций токсичных и радиоактивных элементов в баженовском бассейне, повлекших неоднократную гибель популяций двустворчатых моллюсков и другой бентосной фауны, может служить интенсивная пиритизация органических остатков и пород в целом, а также аномальные концентрации в породах As, Hg Cd, Sb, Pb и U. Определенное значение при этом имела морфология дна бассейна и наличие или отсутствие подводных течений.

Литература

1. Баженовская свита: седиментационная модель, палеоэкологическая обстановка / Гурари Ф. Г., Кроль Л. А., Перозио Г. Н., Предтеченская Е. А., Сапьяниик В. В. // Среда и жизнь в геологическом прошлом: Матер. Всеросс. симпозиума. Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, 2000. С. 32–33.

2. Классификация разрезов и детальное картирование доманикитов / Полякова И. Д., Кроль Л. А., Перозио Г. Н., Предтеченская Е. А. // Тихоокеанская геология, 2001. Т. 2, № 5. С. 58–71.

3. *Лисицын А. П.* Биогеохимия океана. М.: Наука, 1983. 367 с.

4. *Нестеров И. И.* Проблемы геологии нефти и газа второй половины XX века. Новосибирск: СО РАН, 2007. 605 с.

5. О генезисе карбонатов в составе баженовской свиты центральных и юго-восточных районов Западно-Сибирской плиты / Предтеченская Е. А., Кроль Л. А., Гурари Ф. Г., Сапьяник В. В., Перозио Г. Н., Малюшко Л. Д. // Литосфера, 2006, № 4. С. 131–148.

6. Опыт применения материалов ГИС для реконструкции условий формирования доманикитов (на примере баженовской свиты Центрального Приобья) / Предтеченская Е. А., Сапьяник В. В., Кроль Л. А., Нассонова Н. В., Суров П. В // Фациальный анализ в нефтегазовой литологии: Тр. II Регион. совещ., посвящ. памяти Л. Н. Ботвинкиной. Томск: ТПУ, 2012. С. 137–147.

7. *Предтеченская Е. А., Злобина О. Н., Кроль Л. А.* К вопросу о генезисе и методах прогноза высокоуглеродистых кремнистых аргиллитов и силицитов баженовского горизонта (Западная Сибирь) // Приоритетные и инновационные направления литологических исследований: Матер. 9 Уральского литолог. совещ. Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН, 2012. С. 134–138.

8. Типы разрезов и условия формирования баженовской свиты на северо-востоке ХМАО / Л. А. Кроль, Н. В. Нассонова, С. В. Остапенко, Е. А. Предтеченская, В. В. Сапьяник, П. В. Суров // Матер. 8-го Уральского литолог. совещ., Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН, 2008. Т. 1. С. 376–378.

9. Условия формирования и методика поисков залежей нефти в аргиллитах баженовской свиты / Гурари Ф. Г., Вайц Э. Я., Меленевский В. Н., Москвин В. И., Перозио Г. Н., Предтеченская Е. А. и др. М.: Недра, 1988. 197 с.

10. *Харман Г.* Современный факторный анализ. М.: Статистика, 1972. 489 с.

Углеродсодержащие породы раннего докембрия

В. Т. Сафронов

Геологический институт РАН, Москва

safronov_vt@mail.ru

Изучение литогенеза ранних этапов развития геологической истории Земли имеет большое научное и практическое значение. Это объясняется, прежде всего, тем, что с древнейшими осадочно-метаморфическими комплексами связаны многие полезные ископаемые (Au, U, V, Cu, Pb, Zn, графит и др.). С этих позиций одним из наиболее перспективных направлений является изучение углеродсодержащих отложений, с которыми также связаны проблемы формирования первых горючих ископаемых и проблема возникновения жизни на Земле.

Графит-углеродсодержащие комплексы являются одними из древнейших отложений Земли (район Исуа, Гренландия – 3.8 млрд лет; район Саглек, Канада – 3.6 млрд лет; система Свазиленд, Южная Африка – 3.5 млрд лет и т. д.) [6, 8 и др.]. Аналогичные (углеродистые) породы наблюдаются и в других докембрийских регионах (Австралия, Индия, Антарктида, Украина, Сибирь). При этом, находки уже в раннедокембрийских отложениях остатков простейших водорослей, органических соединений, следов жизнедеятельности организмов (строматолитов, онколитов), данные изотопных определений углерода и серы – свидетельствуют о возникновении жизни в районе 4.0–3.8 млрд лет назад и биогенной природе значительной части углеродистого органического вещества в метаморфических комплексах докембрия [6, 11, 12 и др.]. Высокая продуктивность простейших организмов (синезеленых водорослей и др.), высокая степень фоссилизации органического вещества (обусловленная незначительными содержаниями кислорода в атмосфере раннего докембрия, отсутствием гетеротрофных организмов, восстановительными условиями в палеобассейнах седиментации) привели к накоплению в докембрии огромных масс органического вещества сапропелевого типа, являющегося материнским веществом горючих сланцев и нефти. О значительных масштабах накопления биогенного углеродистого вещества свидетельствуют и ныне существующие углерод-графитсодержащие провинции, пояса длиной в сотни километров. Так, графитоносные породы центральной части УЩ прослеживаются на расстоянии 300 км, графитсодержащие отложения системы Графит на о. Мадагаскар известны на расстоянии 650 км, на территории БЩ углеродсодержащие сланцы прослеживаются от Ладожского озера в Южной Карелии до Центральной Финляндии на расстояние до 400 км, на 200 км протягиваются углеродсодержащие (до 2.5–3.0 % С) высокоглиноземистые сланцы свиты кейв в центральной части Кольского полуострова и т. д. При этом, иногда углеродистое вещество составляет значительную часть (до 25–40 %) вещества пород. Так, в Карельском регионе БЩ высокоуглеродистые породы (С > 20 %) наблюдаются в Южной Карелии (шунгиты заонежской свиты) и в Северо-Карельской синклинальной зоне. И если шунгиты Южной Карелии широко известны [1, 5, 13 и др.], то высокоуглеродистые отложения Северной Карелии известны значительно меньше [7, 10].

Северо-Карельская синклинальная зона протягивается в меридиональном направлении от с. Куолаярви (юго-запад Кольского полуострова) до оз.

Панаярви Северная Карелия) на расстоянии 100 км, затем резко поворачивает на восток и прослеживается еще на 150 км. Высокоуглеродистые породы встречаются в составе двух синклиналей: Кукасозерской и Соваярвинской. В Кукасозерской синклинали высокоуглеродистые породы (табл. 1) наблюдаются в составе пятой пачки **свиты хирвинаволок**, состоящей из 10-метровой толщи графитистых пород, венчающих разрез данной свиты. Термографические исследования данных пород показали, что начало экзотермического эффекта соответствует температуре 600–640 °С, а максимум приходится на 800–860 °С, что соответствует амфиболитовой фации метаморфизма, а структурное состояние углеродистого вещества отвечает графиту. В Соваярвинской синклинали высокоуглеродистые породы (см. табл. 1) слагают пласты мощностью от 1 до 10 метров в составе **свиты соваярви**, а термографическое изучение данных пород показало начало экзоэффекта 570–580 °С, а максимум – 730–750 °С, что отвечает эпидот-амфиболитовой стадии метаморфизма.

Пересчеты химических анализов высокоуглеродистых метаморфических пород на нормативно-минеральный состав по методике [9] показали, что исходными отложениями свиты хирвинаволок, по-видимому, были глинисто-углеродисто-терригенные отложения (табл. 2), в которых глинистые минералы были представлены в основном иллитом, обломочные – кварцем и плагиоклазом, а карбонатные – доломитом. Исходные отложения высокоуглеродистых пород свиты соваярви (табл. 2), вероятно, были представлены в основном углеродисто-терригенными осадками, причем обломочная компонента состояла из плагиоклаза и кварца, а глинистая и карбонатная часть осадка была небольшой. Таким образом, по вещественному составу высокоуглеродистые породы Северо-Карельской синклинальной зоны больше всего отвечают волжским (верхнеюрским) горючим сланцам, то есть углеродисто-терригенным (бескарбонатным) отложениям.

Углеродистые породы являются концентраторами ряда микроэлементов, на что еще в 20-е годы XX века обратил внимание акад. В. И. Вернадский. И в нашем случае (табл. 3) высокоуглеродистые породы, претерпевшие региональный метаморфизм средних ступеней, также содержат повышенные количества ряда микроэлементов (Ni, V, Cu, Mo, Zn) относительно осадочных пород фанерозоя [2], причем отмечается коррелятивная связь их с $C_{орг}$. Концентрации ряда микроэлементов в изученных породах уступают таковым в шунгитах Южной Карелии, претерпевших метаморфизм зеленосланцевой фации и содержащих более значительные концентрации углеродистого вещества (табл. 3).

Следует иметь в виду, что содержащиеся в исследованных породах углеродистое вещество является остатком былого количества органического углеродистого вещества сапропелевого типа, то есть в дометаморфическом состоянии высокоуглеродистые отложения могли представлять собой либо горючие сланцы, либо нефтеносные толщи. Это подтверждается и тем, что иногда углеродистые породы докембрия сохраняют способность гореть (углеродистые породы толщи Унгава, Канада, возраст

Таблица 1

Средний состав высокоуглеродистых пород свит хирвинаволок (Х) и соваярви (С), вес. %

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Corg	S
Х(12)	39.10	0.55	8.53	3.24	2.82	0.03	2.03	3.65	1.09	1.21	0.03	33.26	1.48(9)
С (4)	43.55	0.68	11.60	2.03	1.59	0.01	1.82	2.60	4.46	1.47	0.02	26.65	1.57

Примечание. В скобках – количество образцов

Таблица 2

Средний нормативно-минеральный состав высокоуглеродистых пород свит хирвинаволок (Х) и соваярви (4)

Мин. группы	Обломочная	Глинистая	Оксидная	Карбонатная	Сорг	Минералы Ni, P и др.
Х(7)	38.47	19.63	1.57	8.69	29.49	2.54
С (4)	56.10	6.24	1.81	5.84	26.38	3.63

Примечание. В скобках – количество образцов, пересчитанных по методу О. М. Розена [1975].

Таблица 3

Средние содержания микроэлементов в осадочных породах фанерозоя (ОП), высокоуглеродистых породах свит соваярви (С), хирвинаволок (Х) и шунгитах (Ш- 2, 1) Южной Карелии, (г/т)

	Cr	Ni	V	Cu	Co	Pb	Ge	Mo	Zn	Corg, %
ОП	100	95	130	57	20	20	2.0	2.0	80	3.20
С (4)	120	112	198.5	66	20	7.75	1.1	5.5	Н.о.	26.65
Х (12)	74.6	238	150	98.3	20.8	14.4	1.6	4.4	507 (7)	33.26
Ш-2	300	200	400	200	50	30	Н.о.	30	900	43.20
Ш-1	360	160	640	100	30	32	Н.о.	73	170	64.30

Примечание. В скобках – количество образцов. Н.о. – не определялось. ОП – по данным [2], Ш-2 и Ш-1 – по данным [4]. Материал в таблице расположен по мере увеличения количества Corg.

толщи более 2 млрд лет; коль-графит юго-запада Гренландии с возрастом 1.8–2.0 млрд лет; антрацитоподобная порода среднего протерозоя штата Мичиган, США и др.) [2, 3, 14 и др.].

Таким образом, для высокоуглеродистых пород докембрия можно предположить следующий процесс их формирования: накопление в палеобассейнах седиментации мощных толщ осадков, обогащенных органическим веществом, затем в ходе катагенеза преобразование этих отложений в горючие ископаемые (сланцы, нефть). И далее под воздействием повышенных температур и давлений при метаморфизме переход этих ископаемых в новое качественное состояние – негорючие полезные ископаемые (графитовые, шунгитовые породы и месторождения).

Литература

1. *Борисов П. А.* Карельские шунгиты. Петрозаводск: Гос. изд-во КФ ССР, 1956. 92 с.

2. *Виноградов А. П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород // Геохимия. 1962. № 7. С 555–572.

3. *Войткевич Г. В., Лебедько Г. И.* Полезные ископаемые и металлогения докембрия. М.: Недра, 1975. 231 с.

4. *Галдобина Л. П., Голубев А. И.* Углеродистые (шунгитсодержащие) породы Онежской мульды и их металлогеническая специализация // Металлогения Карелии. Петрозаводск: Кар. фил. АН СССР, 1982. С. 133–143.

5. Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии / Под ред. В.А. Соколова. Петрозаводск: Карелия, 1982. 204 с.

6. *Клауд П.* Криптозойская биосфера: ее разнообразие и геологическое значение // Тр. 27-го МГК. Геология докембрия. Т. 5. С. 05. М.: Наука, 1984. С. 76–86.

7. *Кратц К. О.* Геология карелид Карелии. – М.: АН СССР, 1963. 210 с.

8. Ранняя история Земли / Под ред. Б. Уиндли. М.: Мир, 1980. 620 с.

9. *Розен О. М.* Седиментологическая интерпретация химизма кристаллических пород докембрия // Проблемы осадочной геологии докембрия. Вып. 4. Кн. 1. М.: Недра, 1975. С. 60–74.

10. *Сафронов В. Т.* Углеродсодержащие породы докембрия восточной части Балтийского щита и условия их формирования. М.: ГИН АН СССР, 1991. 218 с.

11. *Соколов Б. С.* Палеонтология докембрия и акрохроны биосферной эволюции (к теории расширяющейся биосферы) // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2012. Т. 20. № 2. С. 3–12.

12. *Федонкин М. А.* Зарождение жизни: от истоков к природе настоящего // Наука в России. 2011. № 6. С. 17–25.

13. *Филиппов М. М.* Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Кар. НЦ РАН, 2002. 280 с.

14. *Tuler S. A., Barghoorn E. S., Barret L. P.* Anthracitic coal from Pre-Cambrian Upper Huronian black shale of the Yron River District, northern Michigan // Bull. Geol. Soc. America. 1957. V. 68. № 10. P. 1293–1304.

Особенности строения и обстановки формирования верхнефранских отложений восточной части Главного девонского поля

А. Б. Тарасенко

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

etele1@ya.ru

В восточной части Главного девонского поля (ГДП), согласно принятому структурно-фациальному районированию [11], выделены Псковско-Демянская (ПД) и Маловишерская (МВ) фациальные зоны. Верхний подъярус франского яруса объединяет снежский (снежская свита, мощностью до 69 м), воронежский (приловатская свита, мощностью до 45 м), евлановский (смотинско-ловатская свита в ПД зоне и пярдомльская толща в МВ, мощностью 8–11 м) и ливенский (куньинская свита и воложбинская толща соответственно, мощностью 20–35 м) горизонты [2, 3, 4]. Полоса выходов этих стратонов шириной 200 км протягивается на 1200 км с юго-запада от Белоруссии на северо-восток до Онежского озера. К юго-востоку горизонты погружаются под более молодые девонские и каменноугольные образования (рис. 1).

Свиты слагают т. н. «верхнюю пестроцветную толщу», представлены косослоистыми песчаниками, алевролитами и глинами и характеризуются повышенной латеральной изменчивостью. Крайне редкие органические остатки (ихтиофауна, лингулы, остракоды и конодонты) часто переотложены и приурочены к отдельным прослоям, поэтому, по

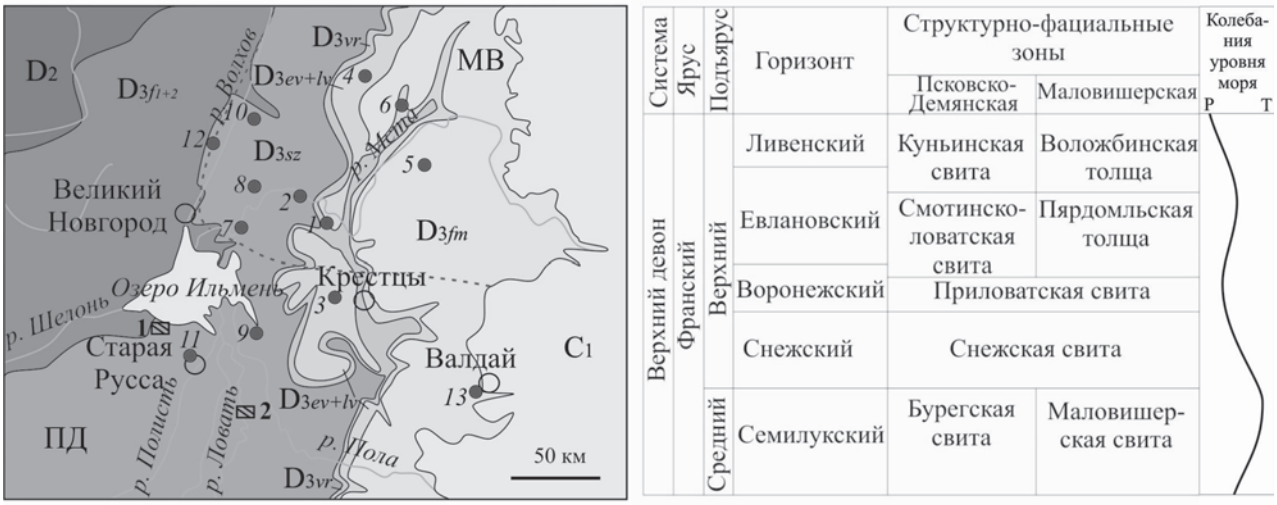


Рис. 1. Геологическая схема северо-запада Русской плиты с расположением скважин (кружки) и обнажений (заштрихованные прямоугольники). Пунктирной линией показана граница ПД и МВ фациальных зон. Справа - стратиграфическая схема верхнего девона восточной части ГДП [11] и кривая колебания уровня моря (Р – регрессия, Т – трансгрессия)

мнению В. М. Куршса, «биостратиграфическое расчленение разрезов в значительной степени условно и <...> приходится руководствоваться литологическими признаками» [6]. В. С. Сорокиным на примере среднефранских подразделений показано, что корреляцию разрезов можно осуществлять по ритмам (циклам), а определение возраста подразделений – по комплексам и видам организмов [7]. Несмотря на различие состава пород и обстановок их формирования, изменения подчиняются единой общей направленности [1]. Наиболее точными критериями определения объема стратонов служат их строение, положение в разрезе и взаимоотношения с другими подразделениями [9].

В работе использованы материалы описания керна 13 скважин и двух обнажений «верхней пестроцветной толщи» на территории Приильменья (рис. 1). Расчленение и корреляция разрезов выполнена на основе структурно-генетического анализа (по методике, предложенной С. Б. Шишловым [9]), выделены литотипы, получена характеристика осадочных геологических тел; прослежены их латеральные изменения, вариации мощностей и пространственные взаимоотношения (рис. 5). Особенности условий осадконакопления литотипов уточнены при обработке литохимических данных по геохимическому стандарту ЮК (см. [10]) (таблица), на модульных диаграммах ФМ–ГМ показано взаимоотношение литотипов и хемотипов (рис. 2). Впервые удалось разделить алевро-псаммитовые отложения на два хемотипа, а глинистые – на пять.

Песчаники и алевролиты снежской и приловатской свит имеют светло-серую, голубовато-серую, красно-бурую, коричневую окраску, тонкомелкозернистую структуру, преимущественно кварцевый состав и косую однонаправленную или разнонаправленную слойчатость (рис. 3). Цемент алевро-псаммитов железисто-карбонатный. Породы свит объединены в кластер I и представлены двумя хемотипами – суперсилитами (ГМ 0.07) и нормосилитами (ГМ 0.16). Суперсилиты соответствуют хорошо отмытым светло-серым кварцевым песчаникам прибрежной зоны высокодинамичного морского мелководья, а нормосилиты представлены как песчаниками, так и тонким чередованием псаммитов, алевролитов и глин подвижного мелководья с изменчивой, преимущественно высокой динамикой среды, дельты и флювиальной равнины. На интенсивное протекание процессов химического выветривания указывает ассоциация минералов тяжелой фракции песчаников: преобладают зерна устойчивых минералов: циркона, турмалина, значительно реже встречаются зерна гранатов. На вариационных диаграммах наблюдаются положительные тренды в

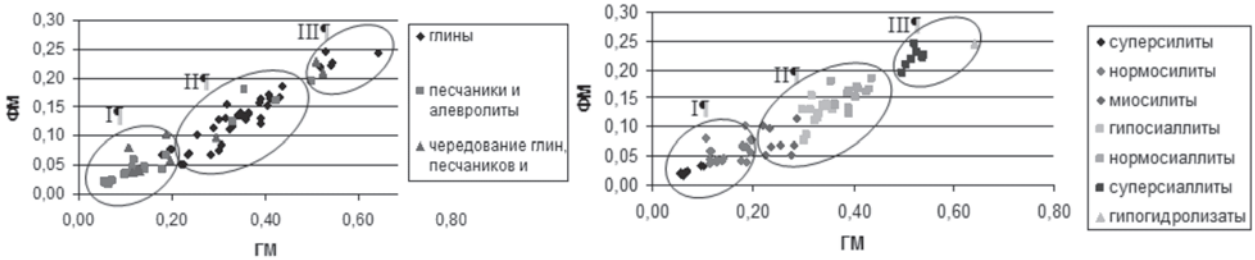


Рис. 2. Модульные диаграммы ФМ–ГМ для пелитов и алевро-псаммитов «верхней пестроцветной толщи» восточной части ГДП

Химический состав глин, песчаников и алевролитов франского яруса восточной части ГДП по данным полуколичественных спектральных анализов из фондовых отчетов (ответственные исполнители Э. Ю. Саммет, В. Н. Делюсин, Д.Б . Малаховский, В. А. Селиванова, М. Е. Видгорчик), n – количество проб

Компоненты и модули	Кластеры					
	I		II			III
	Суперсилит	Нормосилит	Миосилит	Гипосиаллит	Нормолиаллит	Суперсиаллит
n	7	18	8	15	13	8
SiO_2	87.16	75.63	61.11	65.80	62.03	55.66
TiO_2+Al_2O_3	4.76	8.61	12.12	14.92	16.78	19.51
Fe_2O_3	1.59	3.08	3.49	6.78	7.82	10.33
MgO	0.51	1.46	1.22	1.41	1.87	2.12
CaO	1.09	3.47	9.23	2.05	1.57	1.46
Na_2O	0.20	0.20	0.20	0.23	0.24	0.24
K_2O	2.50	2.65	3.30	3.56	3.48	4.54
ппп	1.96	4.65	9.68	5.26	5.56	6.18
SO3	0.04	0.10	0.13	0.06	0.04	0.03
Сумма	99.81	99.86	100.48	100.08	99.39	100.05
ГМ	0.07	0.16	0.25	0.33	0.40	0.54
ФМ	0.02	0.06	0.08	0.12	0.16	0.22
ЖМ	0.33	0.37	0.30	0.46	0.47	0.53
ЩМ	0.08	0.08	0.06	0.06	0.07	0.05

координатах TiO_2+Al_2O_3 и SiO_2, что свидетельствует о большей химической зрелости снежских песчаников по сравнению с приловатскими.

Глины снежской, приловатской и смотинсколоватской свит окрашены в красно-бурый, фиолетовый, охристо-желтый или зеленовато-серый цвет с пятнами и прослоями различных оттенков, представлены алевритовыми и известковистыми разностями, нередко с тонкими прослоями или присыпками на поверхностях напластования алевритового материала, с прослоями известняка. Содержат единичные остатки организмов (детрит рыб, двустворки, лингулы). На модульной диаграмме ФМ–ГМ глины образуют два кластера II и III. Кластер II представлен миосилитами (ГМ 0.25), гипосиаллитами (ГМ 0.33) и нормосиаллитами (ГМ 0,40). Мио-

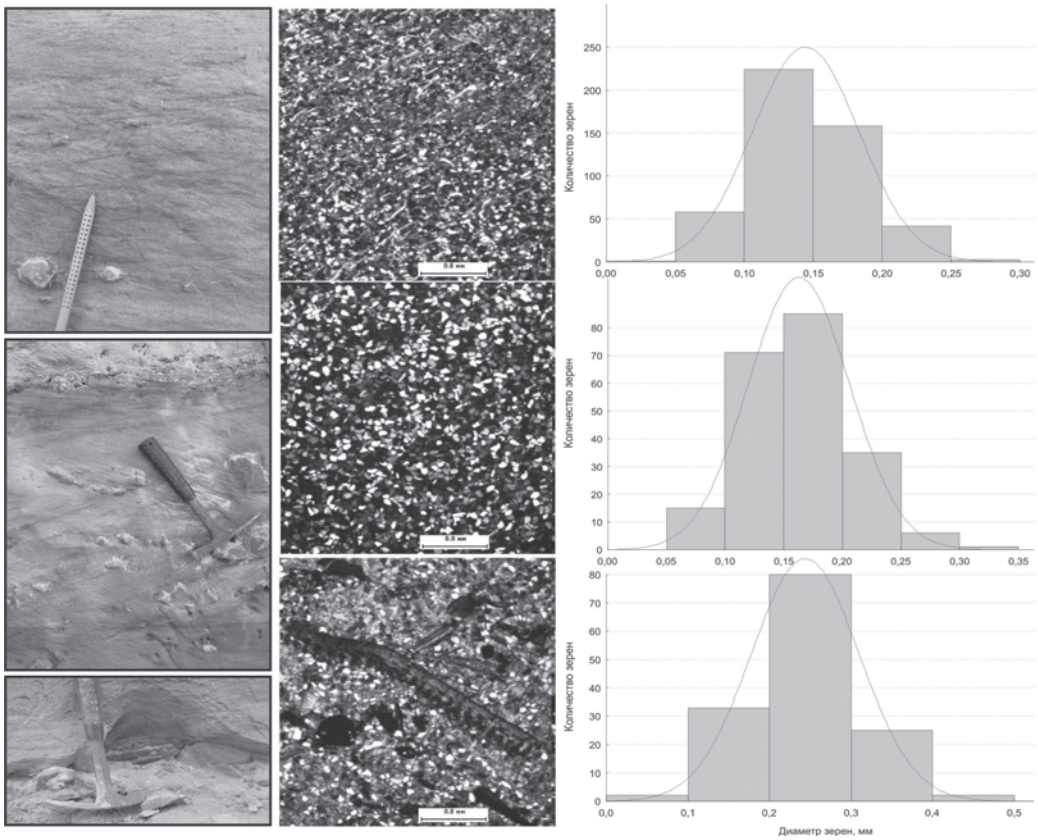


Рис. 3. Литологические особенности песчаных слоев снежской свиты: внизу - коричневато-серый средне-крупнозернистый песчаник с интракластовой текстурой взмучивания, в средней части - светло-серый, розовый тонко-мелкозернистый песчаник с косой разнонаправленной слойчатостью, вверху - светло-серый мелко-тонкозернистый песчаник с косой мульдообразной слойчатостью

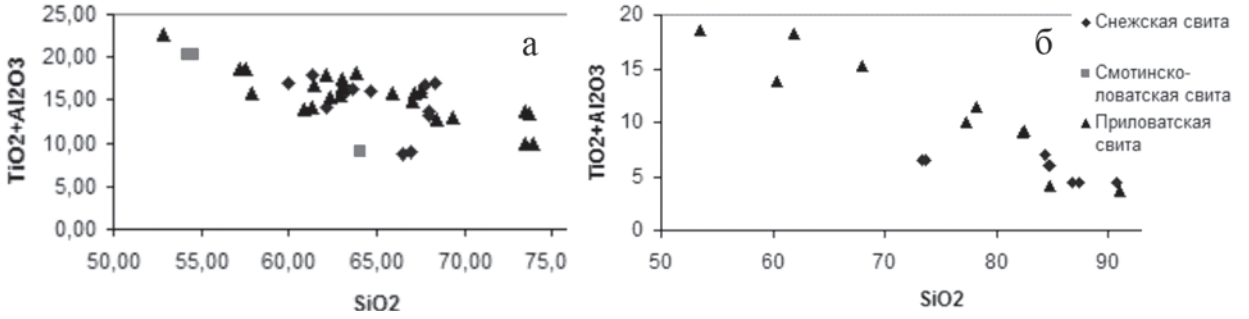


Рис. 4. Вариационные диаграммы химического состава глин (а) и песчаников (б) (вес. %)

силиты и гипосиаллиты по генезису близки к обломочным алевро-псаммитовым породам, но на диаграмме 1 видно, что при описании керна они были определены как глины, вот почему эти хемотипы и оказались в одном кластере с глинистыми породами. Я. Э.Юдович отмечает, что такая ассоциация при кластеризации алевритовых и глинистых пород характерна для районов с гумидным типом литогенеза [10]. При сопоставлении первичных признаков пород с литохимическими свойствами оказалось, что миосилиты представлены глиной зеленовато-серой тонкослоистой песчаной, слюдистой с желваковидными карбонатными включениями. Гипосиаллиты и нормосиаллиты соответствуют преимущественно глине пестроцветной фиолетовой с охристо-желтыми пятнами, комковатой алевритовой. В кластер III попали суперсиаллиты и гипогидролизаты (ГМ 0.54) – продукты кор выветривания с высоким содержанием оксидов железа (гематит) – красно-коричневые глины, в которых присутствуют фрагменты панцирей рыб, а в некоторых образцах – железистые «бобовины». Вероятно, миосилиты, гипосиаллиты и нормосиаллиты накапливались в низкодинамичных условиях закрытого морского мелководья, причем миосиолиты на некотором удалении от берега, о чем свидетельствует наличие тонкой слоистости и отсутствие ожелезнения. Суперсиаллиты и гипогидролизаты могут являться дельтовыми образованиями или отложениями прибрежной равнины. Наличие в породах остатков рыб Psammosteus sp. указывает на близость суши и относительную опресненность вод палеобассейна.

Установленные литологические особенности позволили осуществить идентификацию хемотипов в интервалах разрезов, не охваченных опробованием, а лишь описанных макроскопически. Полученные результаты в сочетании с анализом вертикальных последовательностей слоев и особенностей их латеральных изменений позволили создать седиментологические модели развития процессов осадконакопления на трансгрессивных и регрессивных фазах эволюции позднефранского палеобассейна. На трансгрессивной фазе в бурегское время в волноприбойной зоне на территории южного Приильменья накапливались органогенно-обломочные отложения, которые сменялись на юго-восток к центру бассейна (ПД зона) карбонатно-глинистыми [8]. Регрессия в снежское время привела к смещению глубоководных ландшафтов к юго-востоку. Высокая среднегодовая температура, влажность, повышенные содержания в воде углекислого газа и органических кислот [5] способствовали интенсивному выветриванию. Благодаря разрушению неустойчивых минералов в снежское время в МВ зоне формировались олигомиктовые пески бара (суперсилиты 1, 2 и 3 скважин), которые пространственно ассоциировали с гидрослюдистыми и монтмориллонитовыми глинами лагуны (миосилиты из скважин 1, 2, 5, 7). Дальнейшее снижение уровня моря в приловатское время привело к смещению бара в сторону моря на юго-восток, а увеличение сноса обломочного материала с суши способствовало формированию песчаного пляжа и дельты (нормосилиты из скважин 1, 2, 3, 4, 5, 6). В подвижной области лагуны накапливались чередующиеся слойки глин, песков и алевритов (суперсиаллиты и гипогидролизаты). Когда выветривание достигло наивысшей стадии, в прибрежной полосе (МВ зона) шло накопление окислов железа. При этом преобладало трехвалентное железо, за счет чего осадки приобрели красную окраску. В смотинско-ловатское время терригенный сток сократился, а уровень моря повысился. Воды обладали повышенной соленостью с высоким содержанием карбонатов Ca и Mg, что привело к образованию доломитов, доломитизированных известняков и мергелей. Регрессия в куньинское время способствовала возобновлению терригенного осадконакопления. Таким образом, отложения верхнего франа формировались в течение двух циклов колебания уровня моря (рис. 1). На основе построенной кривой проведена детальная корреляция разрезов.

Литература

1. *Ботвинкина Л. Н., Алексеев В. П.* Цикличность осадочных толщ и методика ее изучения. Свердловск: Урал. ун-т, 1991. 336 с.

2. Геологическая карта СССР масштаба 1:200 000 Серия Ильменская. Лист О-36-XIV. Объяс-

нительная записка. Александрова Т. В., Малаховский Д. Б., Зельдина Е. А. / Ред. Кофман В. С., Архангельский Б. Н. М.: Недра, 1966.

3. Геологическая карта СССР масштаба 1:200 000. Серия Ильменская. Лист О-36-XV. Объяснительная записка. Вигдорчик М. Е., Зельдина Е. А. / ред. Зеккель Я. Д., Архангельский Б. Н. М.: Недра, 1968.

4. Государственная геологическая карта РФ масштаба 1:200 000. Серия Ильменская. Листы О-36-XIX, XX, XXV. Объяснительная записка. Насонова - Л. Д., Саммет Э. Ю. М.: 1999.

5. *Енгалычев С. Ю., Панова Е. Г.* Геохимия песчаников восточной части Главного девонского поля. СПб.: СПб. ун-т, 2008. 100 с.

6. *Куршс В. М.* Литология и полезные ископаемые терригенного девона Главного девонского поля. Рига, 1975. 216 с.

7. *Сорокин В. С.* Этапы развития Северо-Запада Русской платформы во франском веке. Рига: Зинатне, 1978. 282 с.

8. *Тарасенко А. Б., Шишлов С. Б.* Литолого-генетические особенности ильменских и бурегских слоев франского яруса в районе южного берега озера Ильмень / Региональная геология и металлогения. 2012. Вып. 49. С. 47–55.

9. *Шишлов С. Б.* Структурно-генетический анализ осадочных формаций. СПб.: СПб. горн. ин-т, 2010. 276 с.

10. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.

Фондовая литература

11. Легенда Ильменской серии листов Государственной геологической карты Российской Федерации масштаба 1:200 000 (изд. 2-е) / Ред. В.П. Кириков. ГП ПКГЭ, 1999. (Фонды СЗРФГИ).

Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатных микробиолитах

М. А. Тугарова

ФГУП «ВНИИОкеангеология им. И. С. Грамберга», Санкт-Петербург

tugarova@mail.ru

В последние годы карбонатные микробиолиты являются объектами особого внимания геологов. С одной стороны, это древние рифейские толщи, которые являются продуктивным в Восточной Сибири, так что изучение их материнских и коллекторских свойств имеет важное значение для наращивания запасов углеводородов (УВ), с другой стороны, это локальные тела в палеозойских и мезозойских толщах, понимание природы которых важно для расшифровки литогенетической и флюидодинамической истории разрезов. Если для древних строматолитов альго-бактериальный генезис в условиях морских бассейнов не нуждается в особых доказательствах, то для палеозойско-мезозойских карбонатных тел требуется обоснование как их микробиальной природы, так и факторов их роста. В этом случае основными индикаторными признаками оказываются геохимические (биомаркеры и изотопный состав углерода и кислорода).

Геологические объекты, для которых обсуждается изотопный состав углерода и кислорода, – карбонатные микробиолиты терригенного нефтегазоносного комплекса триаса арх. Шпицберген. Кроме этого, для сравнения получены данные по другим микробиолитам – строматолитам рифея Западного Анабара, локальным телам ордовика и нижнего карбона северо-западного крыла Московской синеклизы. Из всех изученных объектов наиболее сложными и неоднозначными в интерпретации изотопного состава оказались карбонатные тела триаса. Следует отметить, что карбонатные конкреции и тела, предполагаемого альго-бактериального генезиса, в терригенной толще триаса арх. Шпицберген многочисленны и морфологически разнообразны. Типизация проведена на основе морфологии, структурно-текстурных, вещественных особенностей, характера взаимоотношений с вмещающими породами.

К первой группе отнесены собственно конкреции, все признаки которых указывают на их образование в диагенезе в условиях стабилизации геохимической обстановки. Для всех свит триаса выделены «фоновые» конкреции, являющиеся стратиграфическими коррелятивами в разрезах архипелага.

Ко второй группе были отнесены карбонатные тела с морфологией, схожей с морфологией биогермов, они характеризуются плоской подошвой и в разной степени выгнутой кровлей, размеры варьируют от 0.7 до 4.5 м. Эти образования встречаются во всем стратиграфическом диапазоне триаса, но их количество резко увеличивается в разрезах верхнего триаса. Подстилающими породами микробиальных тел являются черные аргиллиты или карбонатизированные аргиллиты, перекрывающими – песчано-алеврито-глинистые или глинисто-алевро-песчаные отложения. Подошва тел резко выделяется в разрезе, облекание по кровле плавное. Биогермы-«холмы» верхнего триаса характеризуются мно-

гослойным строением с чередованием массивных слоев и слойков с текстурой конус-в-конусе. Известковый состав подавляющей части этих образований не коррелирует с особенностями составов вмещающих пород, их фациальной природой и возрастом. Все этих образования отнесены нами к седиментационным.

В отдельную группу выделены карбонатизированные поверхности, которые встречаются только в разрезе верхнего триаса. По-видимому, они близки к микробиолитам по условиям, стадиям и процессам образования. Промежуточные между микробиолитами и поверхностями карбонатные формы – цианобактериальные маты, протяженностью 70–100 м и мощностью около 0.2 м (реже до 0.5 м). Характерной особенностью всех карбонатизированных поверхностей является наличие текстур конус-в-конусе. К поверхностям часто приурочены отдельные тела биогермов небольшой мощности. Предполагается, что генезис поверхностей аналогичен формированию так называемого «твердого дна» с активным участием микроорганизмов.

В качестве дополнительного объекта для аналитических исследований был взят **кальцит, залечивающий трещины** в терригенном разрезе под карбонатизированными поверхностями и отдельными локальными микробиолитами.

К четвертой группе карбонатных и сульфидно-карбонатных образований отнесены породы на контакте с силлами долеритов. По всем морфологическим признакам, а также постепенному, хотя и достаточно отчетливому переходу к «фоновым» вмещающим породам они являются результатом метасоматоза. Следуя классификации Я. Э. Юдовича, они отнесены к *конкрецоидам* [1]. Предполагается, что конкрецоиды на контакте с силлами образовались в результате метасоматоза не полностью литифицированных глинистых осадков. Многочисленные признаки микробиальной минерализации в этих породах выявлены комплексом литолого-геохимических методов.

Все перечисленные карбонатные тела имеют разные условия и стадии формирования, источники веществ. Для отдельных групп, по-видимому, фациальный фактор являлся доминирующим, для других предполагается участие эндогенных процессов в их происхождении. Весьма вероятной причиной массовой карбонатизации разреза и разрознен-

Таблица 1

Средние значения и пределы изменения значений $\delta^{13}C$, ‰ $_{PDB}$ и $\delta^{18}O$, ‰ $_{SMOW}$ для карбонатных пород триаса арх. Шпицберген

Тип осадочных образований	Возраст	Количество проб	Средние значения и пределы изменений	
			$\delta^{13}C$, ‰ $_{PDB}$	$\delta^{18}O$, ‰ $_{SMOW}$
Конкреции	T_1o	4	–6.1 –(4.2–7.3)	19.7 17.0–21.1
	T_2	6	–6.1 –(4.8–8.0)	21.0 17.7–22.8
	T_3 k	2	–0.4 –3.5–2.8	19.4 19.1–19.8
	T_3 n	1	0.1	19.9
	Все	13	–5.1	20.3
Карбонатизированные поверхности с текстурой конус-в-конусе	T_3 k	2	–1.0 –2.4–0.4	20.1 18.3–20.5
	T_3 n	1	–3.0	18.2
	Все	3	–1.7	19.5
Кальцит в трещинах	T_2	2	–8.8 –(6.9–10.7)	18.3 17.2–19.4
	T_3 k	3	–9.4 –(8.7–10.3)	16.8 13.9–20.6
	Все	5	–9.2	17.4
Поверхности – цианобактериальные маты	T_2	1	–14.3	24.5
	T_3 n	3	–10.3 –(7.8–12.1)	21.2 19.4–23.4
	Все	4	–11.3	22.0
Биогермы и диагенетические микробиолиты с текстурой конус-в-конусе	T_2	1	–3.0	23.6
	T_3 k	3	–8.8 –(7.3–11.3)	19.8 19.4–20.5
	T_3 n	34	–10.0 –(4.6–23.3)	20.8 17.8–26.1
	Все	38	–9.3	20.7
Конкрецоиды на контакте с силлами	T_1i	4	–9.0 –(2.3–20.1)	16.7 15.2–20.1

Таблица 2

Средние значения и пределы изменения значений $\delta^{13}C$, ‰ $_{PDB}$ и $\delta^{18}O$, ‰ $_{SMOW}$ для биогермов триаса

Тип осадочных образований	Возраст	Количество проб	Средние значения и пределы изменений	
			$\delta^{13}C$, ‰ $_{PDB}$	$\delta^{18}O$, ‰ $_{SMOW}$
Биогермы и диагенетические микробиолиты (без крустификации)	T_3 k	3	–8.8 –(7.3–11.3)	19.8 19.4–20.5
	T_3 n	15	–12.9 –(6.3–23.3)	21.8 19.1–26.1
	Все	18	–12.2	21.5
Конус-в-конусе	T_3 n	17	–7.5 –(3.0–10.1)	19.7 17.8–20.7
Слоистое строматолитоподобное обрастание	T_2	1	–3.0	23.6
	T_3 n	2	–5.9 –(4.7–7.1)	20.95 20.1–21.6
	Все	3	–4.9	21.8

ного проявления микробиолитов может являться перераспределение УВ-флюидов триасового нефтегазоносного комплекса или более древних палеозойских УВ. Для выяснения этих процессов был использован, среди прочего, и анализ стабильных изотопов углерода и кислорода.

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных фаз был изучен в 80 образцах из всех стратиграфических интервалов триаса (из вмещающих пород, конкреций и микробиолитов разного типа). Аналитические определения проводились в центре изотопных исследований Всероссийского научно-исследовательского института им. А. П. Карпинского (ЦИИ ВСЕГЕИ) под руководством д. г.-м. н. Э. М. Прасолова и в Институте геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева (г. Новосибирск) д. г.-м. н. Е. Ф. Летниковой.

Средние значения и пределы изменения значений $\delta^{13}C_{карб}$ и $\delta^{18}O_{карб}$ вычислены для различных карбонатных образований: собственно конкреций («фоновые»), карбонатизированных поверхностей, кальцита, залечивающего трещины, цианобактериальных матов, биогермов с текстурой конус-в-конусе и конкрецоидов из приконтактовой с силлом долерита зоны (табл. 1).

Из всех групп карбонатных образований только карбонатизированные поверхности характеризуются «типично морскими» значениями изотопного состава. Для остальных групп карбонатных тел наблюдается облегчение изотопного состава углерода и кислорода. Последовательность нарастания отрицательного экскурса следующая: конкреции – кальцит в трещинах – метасоматические конкрецоиды – биогермы и диагенетические микробиолиты – цианобактериальные маты. Кроме того, в микробиолитах прослеживаются изменения в изотопном составе для внутренних частей (преимущественно микритовых) и зоны их крустификации, представленной или слоистым строматолитоподобным обрастанием, или, чаще, текстурой конус-в-конусе (табл. 2).

Приближение значений $\delta^{13}C$ в карбонатах внешних частей биогермов к «нормально морским», по-видимому, можно объяснить добавлением по мере роста стяжений к «микробиальным» компонентам бикарбонатов придонных вод. Изменения изотопного состава углерода в пределах карбонатных микробиолитов наблюдались разными исследователями для разных объектов – от рифейских строматолитов до биогермов мезозоя [1; 3; 4; 6]. Основной вывод, к которому приходят литологи – это разные способы фракционирования углерода и значительная роль $C_{орг}$ и продуктов его преобразования. По величинам $\delta^{18}O$ проведен анализ палеотемператур, прослежены зависимости в значениях $\delta^{13}C$, ‰ PDB и полученных палеотемператур по $\delta^{18}O$ для различных микробиолитов.

Одной из предполагаемых причин роста микробиолитов верхнего триаса является их образование над древними очагами разгрузки УВ. Для уверенной диагностики таких карбонатов обычно приводятся значения ниже –40 ‰ [5–8], но эти данные, как правило, имеют точечный характер, т. е. получены для отдельных компонентов пород (разделение на микритовую, спаритовую части, выделение отдельных агрегатов и т. д.), изотопных состав которых варьирует в широких пределах [6]. Изотопные значения углерода и кислорода, полученные для валовых проб, очевидно, дают усредненные значения. В этом случае относительно низкие значения $\delta^{13}C$ ‰ (до –23.3 ‰) в сочетании с органо-геохимическими данными (УВ-биомаркеры) позволяют предположить активизацию микробиальных процессов над очагами разгрузки УВ и как конечный вариант – формирование карбонатных микробиолитов.

Литература

1. *Жмур С. И.* Роль цианобактериальной системы в формировании высокоуглеодистых пород. – М.: КомКнига, 2010. 160 с.

2. *Юдович Я. Э.* Опыт новой вещественно-генетической классификации конкреций и конкрецо-

идных пород (в порядке обсуждения) // Литология и полезные ископаемые. № 4, 1980. С. 110–123.

3. *Campbell, K. A., Farmer, J. D., Marais. D.* Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and palaeoenvi-ronments // Geofluids. Vol. 2. № 2, 2002. P. 63–94.

4. *Hammer Ш., Nakrem H. A., Little C.T.S., Hryniewicz K.* et al. Hydrocarbon seeps from close to the Jurassic-Cretaceous boundary, Svalbard // Palaeogeology, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2011. № 306. № 1–2. P. 15–26.

5. *Hovland M., Svensen H., Forsberg C. F.* et al. Complex pockmarks with carbonate-ridges off mid-Norway: Products of sediment degassing // Marine Geology. 2005. Vol. 218. № 1–4. P. 191–206.

6. *Jenkins R. G., Kaim A., Hikida Y., Tanabe K.* Methane-flux-dependent lateral faunal changes in a Late Cretaceous chemosymbiotic assemblage from the Nakagawa area of Hokkaido, Japan // Geobiology. 2006. Vol. 5. № 2. P. 127–139.

7. *Peckmann, J., Thiel, V.* Carbon cycling at ancient methane-seeps // Chemical Geology. 2004. Vol. 205. № 3–4. P. 443–467.

8. *Whiticar, M. J.* Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // Chemical Geology. 1999. Vol. 161. № 1–3. P. 291–314.

ПРОЦЕССЫ ДИАГЕНЕЗА

О процессах катионного обмена и аутигенного минералообразования на ранних стадиях литогенеза во внутренних морях

Ю. Н. Гурский
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
Yurgur@list.ru

При исследовании геохимических индикаторов литогенеза существенное значение имеет изучение процессов, происходящих в системе осадок – иловая вода на ранних стадиях диагенеза морских донных отложений. Особый интерес представляет поведение катионов, входящих в состав иловой воды (ИВ) и поглощенного комплекса (ПК) осадков, в котором формируется своеобразный резерв химических элементов, входящих затем в состав аутигенных минералов (АМ), являющихся индикаторами тех или иных процессов, которые развиваются в донных отложениях при диагенезе.

Мы исследовали закономерности поведения при диагенезе многих химических элементов в иловой воде и осадках Черного, Каспийского, Азовского, Балтийского, Средиземного, Красного и других морей, что отражено в публикациях [1–6]. Состав ПК и процессы обмена в системе вода – осадок, наряду с изучением АМ более детально были изучены в первых трех из названных морских водоемов (табл. 1, 2).

Основные проявления диагенеза в донных отложениях внутренних морей связаны с процессами сульфатредукции, катионного обмена и аутигенного минералообразования. Интенсивность редукции сульфатов обусловлена содержанием и составом органического вещества, играющего роль энергетического ресурса процесса. Бактериальное и химическое разложение органического вещества поставляет в ИВ органические и минеральные соединения углерода, азота, фосфора, йода и других элементов. Концентрации их в ИВ во много раз превышают содержания в воде бассейна и закономерно возрастают с глубиной в толще отложений. Наблюдается связь между убылью SO_4^{2-} и накоплением Alk (щелочности), NH_4^+ и HPO_4^{2-} в иловой воде. Величина Alk после достижения максимальных концентраций и предела растворимости карбонатов начинает снижаться, образуются аутигенные карбонаты, развивается восстановительная обстановка, резко понижаются величины Eh и pH.

Катионный обмен характеризует процесс физико-химического уравновешивания между сорбированными катионами ПК осадков и катионами ИВ. Поглощенные катионы обычно связаны с коллоидными компонентами осадка. В системе осадок – ИВ они могут заменять друг друга в эквивалентных количествах в соответствии с законом действующих масс. Наиболее ярко этот процесс проявлен в Черном и Балтийском морях, где после затухания процесса редукции сульфатов наступает второй этап прямой метаморфизации воды и последующее формирование иловых вод хлоркальциевого типа. ПК тесно связан с составом ИВ, контактирующей с осадком. Наблюдается прямая зависимость емкости обмена от суммарной минерализации (УМ) иловых вод (табл. 1). Прослеживается связь между отдельными катионами ПК осадка и катионами ИВ.

При диагенетическом уплотнении и обезвоживании осадка, первоначальное равновесие нарушается. Развивается новый обмен катионами между твердой и жидкой фазами осадка. О направлении процесса свидетельствует взаимосвязь в поведении катионов ИВ и осадка в вертикальном профиле донных отложений. Обмен идет по типу реакций:

$Ca^{2+}_{пк} + 2Na^{+}_{ив} = 2Na^{+}_{пк} + Ca^{2+}_{ив}$;

$Ca^{2+}_{пк} + Mg^{2+}_{ив} = Ca^{2+}_{ив} + Mg^{2+}_{пк}$.

Таблица 1

Изменение состава обменных катионов в современных морских осадках

Горизонт, см	Содержание катионов, мг-экв/100 г					Содержание катионов, экв.%				ΣМ иловых вод, г/л
	Σ кат	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	
Колонка, в которой развит Ca–Na тип обмена. Черное море, ст. 210, глубина моря 30 м (устье р. Риони)										
0–2	17.1	3.4	3.9	7.8	2.0	19.9	22.8	45.6	11.7	17.9
15–25	15.9	2.8	3.1	8.1	1.9	17.7	19.5	50.9	11.9	17.4
75–125	12.5	1.6	2.6	6.4	1.9	12.9	20.7	51.2	15.2	18.1
275–325	9.9	1.2	2.3	4.9	1.5	12.1	23.2	49.5	15.2	18.4
375–425	9.9	1.3	2.8	5.1	0.7	13.1	28.3	51.5	7.1	18.4
490–550	13.8	1.6	2.7	7.2	2.3	11.6	19.5	52.2	16.7	18.8
Колонка, в которой развиты Ca–Mg и Na–Mg типы обмена. Каспийское море, ст. 6, глубина моря 460 м										
35–55	24.2	8.8	5.9	8.3	1.2	36.4	24.4	34.3	5.0	13.9
153–181	18.9	5.3	7.0	5.4	1.2	28.0	37.0	28.6	6.4	13.6
230–265	23.0	6.5	9.1	5.3	2.1	28.3	39.6	23.0	9.1	14.2
470–500	15.0	4.0	6.5	3.2	1.3	26.7	43.3	21.3	8.7	11.9
520–560	10.9	2.2	5.5	2.8	0.4	20.2	50.5	25.7	3.7	11.5
627–647	13.2	2.0	7.4	2.5	1.3	15.2	56.1	18.9	9.8	11.8
Колонка, в которой развит Na–Mg тип обмена. Каспийское море, ст. 16, глубина моря 621 м										
0–50	36.6	13.7	9.5	11.4	2.0	37.4	26.0	31.1	5.5	14.8
82–117	34.1	12.4	10.1	10.7	0.9	36.4	29.6	31.4	2.6	13.7
212–239	35.7	13.3	12.8	8.7	0.9	37.3	35.9	24.4	2.5	14.0
Колонка с сопряженным типом обмена. Азовское море, ст. 3, глубина моря 11 м										
0–5	19.9	3.0	2.4	9.1	5.4	15.1	12.1	45.7	27.1	13.7
5–25	23.0	3.4	3.0	10.5	6.1	14.8	13.0	45.6	26.5	12.0
115–140	25.1	2.5	3.2	15.5	3.9	9.9	12.7	61.9	15.5	13.1
145–170	29.1	2.6	4.8	17.4	4.3	8.9	16.5	59.8	14.8	13.2
286–306	25.1	2.4	3.6	15.7	3.4	9.6	14.3	62.5	13.5	12.7
370–390	16.6	0.9	4.4	9.4	1.9	5.4	26.5	56.6	11.5	11.9
390–415	22.0	1.2	6.5	11.9	2.4	5.4	29.5	54.1	10.9	11.9
Колонка, в которой развит Na–K тип обмена. Черное море, ст. 48, глубина моря 2030 м (район Босфора)										
0–10	29.0	2.9	8.8	14.4	2.9	10.0	30.3	49.6	10.0	22.1
24–70	24.9	1.6	8.8	12.4	2.1	6.4	35.3	49.8	8.5	22.4
70–100	15.5	2.3	6.0	5.2	2.0	14.8	38.7	33.5	12.9	22.4
183–222	8.6	1.5	2.5	2.8	1.8	17.5	29.0	32.6	20.9	22.6
227–269	8.0	1.4	2.3	2.3	2.0	17.5	28.8	28.7	25.0	23.0

Таблица 2

Средние соотношения состава катионов иловой воды и обменного комплекса осадков Черного, Каспийского и Азовского морей (экв. -% от суммы катионов)

Горизонт, см	n	Иловая вода				n	Обменный комплекс			
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}
Черное море										
Голоцен:										
0–10	9	1.5	16.0	80.5	2.0	10	14.3	24.6	52.2	8.9
50–100	12	3.9	15.8	78.6	1.7	26	12.7	29.7	47.6	10.0
Новоэвксин	20	7.3	13.9	77.4	1.4	28	19.0	37.1	31.3	12.6
Нижний слой	5	7.6	10.7	80.6	1.1	6	13.5	57.9	17.7	10.9
Каспийское море										
Верхний слой	8	5.9	33.0	60.3	0.8	10	29.1	27.9	37.5	5.5
100–150	8	5.9	32.7	60.8	0.6	8	26.2	31.6	38.2	4.0
200–250	6	6.8	32.9	58.8	0.5	6	24.0	38.9	32.2	4.9
Азовское море										
Верхний слой	2	6.0	27.5	65.9	0.6	2	15.1	12.1	45.7	27.1
100–200	2	7.1	31.3	60.3	1.3	2	9.9	12.7	61.9	15.5
300–350	2	7.6	31.2	60.5	0.7	2	9.7	14.4	62.4	13.5

Примечание. Дисперсию средних величин не приводим для упрощения; n – число проб

Происходит постепенное изменение состава ПК осадка и одновременно метаморфизация ИВ, вплоть до формирования вод хлоркальциевого типа, как в новоэвксине Черного моря.

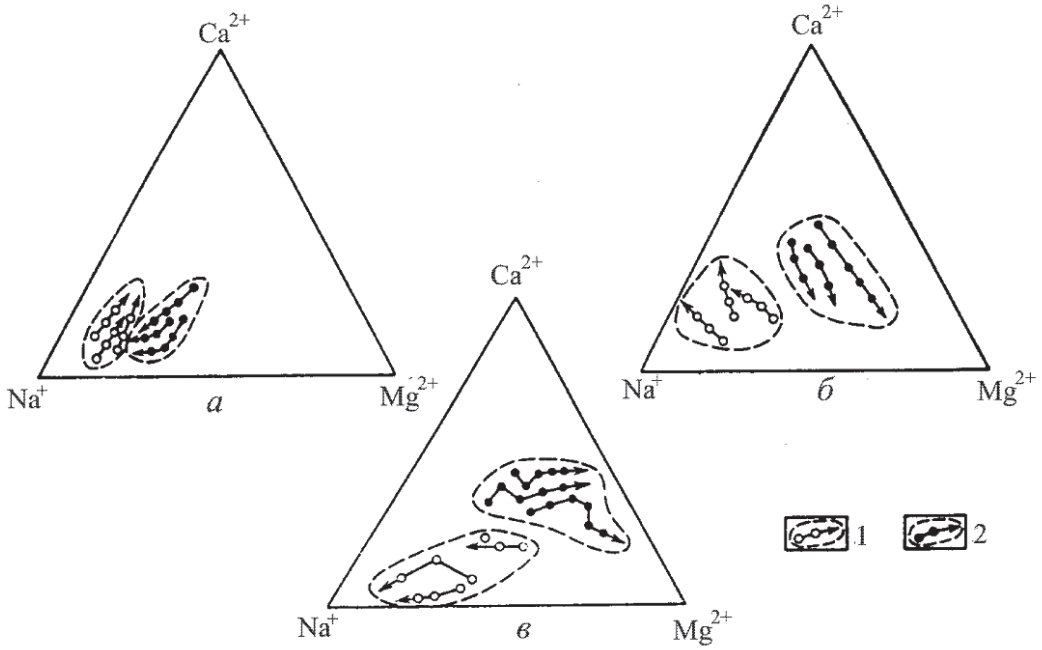
Наши исследования [2–5] процессов химического обмена в системе осадок – ИВ при диагенезе отложений Черного, Азовского, Каспийского и других морей показали, что наряду с относительно хорошо известными Ca–Na и Ca–Mg типами обмена существуют и другие, более редкие и сложные типы обмена (табл. 1). Ca–Na обмен развит во взвеси и верхних слоях осадка. Он связан с ранними стадиями преобразования осадочного материала, который попадает из пресноводных условий в морскую воду. Поэтому чаще всего мы наблюдаем его вблизи при-

устьевых зон моря [6], или при контакте осадочных толщ, содержащих ИВ разного состава и солености. Однако эта реакция энергетически невыгодна и может идти лишь при резком преобладании Na над Ca. Реакция Ca–Mg обмена отражает процесс селективного поглощения Mg осадком в диагенезе при изменении свойств самого осадка. Эта реакция развивается обычно на более поздних стадиях обмена в системе осадок – ИВ. Mg обладает большей энергией поглощения по сравнению с Na. Количество Ca в ПК при этом понижается [7].

Сульфатредукция способствует активизации этих процессов, поскольку удаляет из раствора Ca, нарушая обменные равновесия. Реакции Na–Mg и Na–K обмена имеют локальное проявление. Однако они могут играть важную роль при процессе обратной метаморфизации ИВ (ст. 48 в районе Босфора, табл. 1). Иногда наблюдается обмен одной пары катионов на другую, например Ca + K переходят в ИВ, а Mg + Na – в осадок (ст. 3 в Азовском море, табл. 1). Примеры взаимосвязанного изменения катионного состава ИВ и ПК осадков показаны на треугольных диаграммах (см. рисунок). В каждом из трех вариантов обмена представлен состав катионов по трем колонкам донных отложений. Точки и линии со стрелками изображают направление изменений состава катионов жидкой и твердой фаз осадков на последовательных горизонтах сверху вниз по колонкам. Во всех колонках четко прослеживается обратная связь изменений одноименных катионов в жидкой и сорбированной формах. Обобщенная информация по средним соотношениям состава катионов ПК и ИВ для трех морей представлена в табл. 2. По средним оценкам в ПК осадков Черного моря количество обменного Ca в 3–8 раз, K – в 5–9 раз, Mg – в 1.5–2 раза выше, а Na – в 1.2–1,8 раза ниже по сравнению с ИВ.

Емкость ПК в осадках восточной части Черного моря изменяется от 2.7 до 37 мг-экв/100 г осадка. Наибольшая емкость обмена наблюдается у поверхности современных отложений в слабо уплотненных илах, наименьшая – в глубоководных песках. С глубиной в колонках происходит уменьшение емкости обмена, что отражает процесс осолонения Черноморского бассейна в голоцене. Наблюдается связь емкости обмена с содержанием пелитовых фракций в осадках. В сапропелевых слоях, обогащенных ОВ, величины ПК повышены. При удалении от шельфа в зону впадины ПК снижается.

Изучение процессов аутигенного минералообразования на Ялтинском полигоне Черного моря показало, что изменения в химическом составе ИВ приводят к переходу из жидкой фазы в осадок в основном соединений углерода, серы и железа, прежде всего карбонатов и сульфидов. Это подтвердилось при анализе твердой фазы осадков. Были обнаружены и более редкие минеральные новообразования (фосфаты и сульфаты) – вивианит и барит. Выявлена стадийность в выделении АМ, их стратиграфическая и фациальная приуроченность, а также закономерная связь с изменениями в химическом составе ИВ. В окислительной обстановке, чаще всего на мелководье, близ поверхности осадков, появляются оксигидроксиды Fe и Mn, в которых повышены концентрации Zn, Cu, Ni. В восстановительных условиях формируются мелкозернистая и крупнозернистая разновидности фрамбоидального пирита и грейгит. Магнитный кислоторастворимый грей-



Изменение состава ИВ и обменного комплекса в современных морских осадках: *а* – Ca^{2+}–Na^{+} обмен (Черное море), *б* – Ca^{2+}–Mg^{2+} обмен (Каспийское море), *в* – Na^{+}–Mg^{2+} обмен (Каспийское море); 1 – *иловая вода*; 2 – *обменный комплекс*

гит (мельниковит) образуется в строго анаэробных условиях. В основном он был обнаружен в отложениях новоэвксина. Пирит может формироваться как в строго анаэробной обстановке, так и при аэробно-анаэробном диагенезе. Помимо сульфидов, на Ялтинском полигоне были обнаружены три формы аутигенных карбонатов: 1) криптокристаллические метаколлоидальные неравномерно рассеянные карбонаты, приуроченные к слоям с повышенной концентрацией ОВ в древнечерноморских отложениях; 2) призматические или игольчатые карбонаты и 3) сфероидальные, радиально-лучистые образования шарообразной формы кальцит-арагонитового состава.

В Средиземном море из АМ отмечены известково-глинистые стяжения с мангано-кальцитом и микроэлементами, а также аутигенные карбонаты Ca и Mg. В Красном море – арагонитовые корки и высокомагнезиальные литификаты из отложений верхнего вюрма или голоцена. Во впадинах с рассолами и на поверхности грязевых вулканов часто находят известковые корки, а во впадине Беннок обнаружены кристаллы гипса.

Литература

1. *Витвицкая И. В., Гурский Ю. Н., Левшенко Т. В.* Катионный обмен в системе осадок – иловая вода при диагенезе донных отложений Черного моря (северо-восточная часть) // Литология и полезные ископаемые. 1977. № 3. С. 29–37.

2. *Гурский Ю. Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М.: ГЕОС. 2003. 332 с.

3. *Гурский Ю. Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 2. Иловые воды Красного и Средиземного морей. Зоны эстуариев. Закономерности формирования и классификация вод литогидросферы. М.: ГЕОС. 2007. 450 с. + 4 цв. вклейки.

4. *Гурский Ю. Н., Левшенко Т. В.* О типах катионного обмена в системе осадок – иловая вода в связи с процессами метаморфизации иловых вод // Литология и полезные ископаемые. 1981. № 2. С. 3–10.

5. *Гурский Ю. Н., Левшенко Т. В.* Метаморфизация иловой воды Каспийского моря в связи с процессами обмена иловая вода – осадок // Геохимия природных вод. Л.: Гидрометеоиздат. 1985. С. 488–496.

6. *Гурский Ю. Н., Лисицын А. П.* Геохимические особенности процессов на нижнем этаже маргинального фильтра в системе река – море // Докл. АН, 2011. Т. 436, № 3. С. 368–376.

7. *Sayles E., Manheim F. T.* Interstitial solutions and diagenesis in deeply buried marine sediments: results from the Deep Sea Drilling Project // Geochim. Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. № 1. P. 103–127.

О генезисе цеолитов в мезокайнозойских отложениях Воронежской антеклизы

А. Д. Савко, В. А. Свиридов

Воронежский госуниверситет, Воронеж

asavko@geol.vsu.ru, junior-vlad@mail.ru

В семидесятых годах прошлого века в связи с внедрением прецизионных методов исследований (дифрактометрия и электронномикроскопический анализ) пород осадочного чехла Воронежской антеклизы появились сообщения о находках в отложениях различных стратиграфических подразделений цеолитов. Первой обобщающей работой по этой теме была публикация [4]. Из неё следовало, что цеолиты встречаются в отложениях не древнее юрских, относятся к группе гейландита-клиноптилолита и отмечаются в глинистых и кремнистых породах, нерастворимых остатках карбонатов, глинисто-алевритистых примесях песчаных пород, а также в коре выветривания на карбонатном субстрате. Единичные находки цеолитов отмечались в глинистой составляющей **келловейского и оксфордского ярусов**, а, начиная с альба, встречались постоянно в различных по составу породах. В **альб-сеноманских** мелкозернистых глауконит-кварцевых песках фосфатоносной толщи северо-запада Воронежской антеклизы [5] клиноптилолит встречается в очень мелких кристаллах в глинистой примеси песков (первые проценты), представленной ассоциацией клиноптилолит+гидрослюда+монтмориллонит, в которой гидрослюда имеет терригенное происхождение, тогда как два других минерала – аутигенно-диагенетическое [4].

В верхнемеловых образованиях цеолиты встречаются как в карбонатных, так и кремнистых породах. Незначительная примесь клиноптилолита отмечается в нерастворимом остатке **турон-конъякских мелов**, состоящем из зерен кварца алевритовой размерности и глинистого вещества, к которому тяготеет цеолит. В нерастворимом остатке мергелей его содержание может достигать 30 %. В кремнеземистых мергелях, широко развитых **в сантонских**

породах, нерастворимая часть представлена изотропным опалом, зернами кварца и глауконита, глинистым веществом. Оно состоит из гидрослюды и монтмориллонита с примесью цеолита.

В целом глинистая составляющая карбонатной толщи в минеральном отношении довольно выдержана по разрезу и представлена монтмориллонит-гидрослюдистой ассоциацией с примесью клиноптилолита. В заметных количествах имеются опал и глауконит. Такой состав нерастворимого остатка свидетельствует о широко проявленных диагенетических процессах. Характерно отсутствие каолинита, развитого в источниках сноса [4] и неустойчивого в щелочной среде карбонатного осадка.

На карбонатных породах верхнего мела развита **охристо-глинистая кора выветривания раннепалеогенового возраста (хоперский горизонт)**, детально описанная в работе [1]. Её авторы, приводя дифрактограммы глинистой части элювия, ошибочно приняли рефлексы клиноптилолита (9.0, 7.94. 3.96, 3.90, 2.96, 2.78 Å) за отражения франколита. Последующие исследования подтвердили формирование цеолитов при выветривании. В этом случае, в отличие от диагенетических процессов, наряду с другими минералами образуется и каолинит.

В палеогеновых морских отложениях цеолиты присутствуют в породах большинства стратиграфических подразделений, но наиболее развиты в образованиях **сумской (верхний палеоцен) и киевской (средний эоцен)** свит [2]. В отложениях сумской свиты цеолиты тяготеют к опоковидным глинам, глинистым алевритам и глинистой составляющей мелкозернистых глауконит-кварцевых песков. Размеры кристалликов клиноптилолита, имеющих уплощенно-брусковидную форму и хорошую сохранность, составляют 0.002–0.004 мм. Они сосредоточены во фракции 0.001–0.01 мм. В глинистой фракции кристаллики цеолита довольно равномерно распределены в основной массе, составляя иногда до 25–30 % её объёма. В тонкоалевритовой фракции отмечаются очаговые выделения, приуроченные к лейстам мусковита, трещинкам и неровностям кварцевых зерен и глауконита. Эти данные, а также гидрослюдисто-монтмориллонитовый состав глинистой части сумских отложений однозначно свидетельствует об аутигенно-диагенетическом происхождении цеолитов.

В киевских отложениях максимальные количества цеолитов (в среднем до 40 % объема фракции менее 0.005 мм) отмечаются в тонко-мелкозернистых глауконит-кварцевых глинистых песках, залегающих в основании киевской свиты в южной половине Белгородской области. Мощность их изменяется от 0.5 до 3, иногда до 7 м. В отложениях, нередко с повышенной глинистостью, наблюдается высокое содержание глауконита. За счет большого количества глинистой примеси, в которой концентрируется клиноптилолит, его валовые содержания достигают 8–10 %.

Среди киевких глин, помимо запесоченных, выделяюся ещё четыре литологических разности: алевритовые, карбонатные, кремнистые и высокодисперсные. Алевритовые глины широко распространены на юго-западе и в центральной части Белгородской области, где слагают нижнюю половину разреза киевской свиты. Цеолиты, как и в других типах глинистых пород, представлены клиноптилолитом. В большинстве образцов интенсивность пика 9 Å заметно меньше, чем первого базального отражения гидрослюды, т. е. содержание клиноптилолита в породе обычно низкое. При изучении в шлифах цеолитсодержащих глин видна неправильно-решетчатая структура, обусловленная «дисперсным» характером цеолитизации. При больших увеличениях на электронно-микроскопических снимках устанавливаются скопления мелких полупрозрачных кристалликов брусковидного облика, приуроченных к микротрещинам и порам породы, либо выполняющих камеры кремнистых микроорганизмов. Алевритовые глины являются наиболее продуктивными в отношении цеолитоносности, поскольку валовые количества клиноптилолита в некоторых их разностях могут достигать 20 %.

В несколько меньших количествах клиноптилолит фиксируется в карбонатных глинах. Содержание гидрослюды и монтмориллонита здесь колеблется в пределах от 30 до 50 %; в большинстве образцов монтмориллонит преобладает. В кремнистых глинах, которые слагают разрезы северо-восточной части территории КМА, цеолиты развиты в небольших количествах. Основные минералы глин – гидрослюда и монтмориллонит, часто встречается каолинит (5–15 %) , постоянно – кристобалит и опал.

В высокодисперсных глинах алевритовая примесь составляет первые проценты. По минеральному составу выделяют две разновидности глин: гидрослюдисто-монтмориллонитовую и каолинит-гидрослюдистую. Первая прослеживается в виде пласта мощностью до 5 м над карбонатными глинами на юго-востоке КМА, вторая – в кровле разрезов киевских отложений центральной части региона. Цеолиты отмечаются только в гидрослюдисто-монтмориллонитовых высокодисперсных глинах и в малых количествах. В обогащенных каолинитом (до 35 %) глинах цеолиты отсутствуют.

Формирование клиноптилолита происходило в условиях среды с повышенной щелочностью, где каолинит и некоторые другие минералы разрушались, за счет чего осадок обогащался алюминием и кремнием. Щелочная среда определяла четверную координацию иона алюминия, что приводило к формированию тетраэдрических алюмосиликатных построек и давало начало цеолитам. Щелочные металлы и кальций имелись в осадке в достаточном коли-

честве для образования и глауконита, и цеолитов. Эти минералы встречаются совместно, хотя и не всегда глауконитсодержащие породы включают цеолиты. Зона цеолитообразования сдвинута по отношению к таковой глауконитообразования от прибрежных частей морского бассейна к его центральным частям, более спокойным в гидродинамическом отношении [2].

Формы нахождения минералов и их парагенетические ассоциации в породах, содержащих цеолиты, свидетельствуют о возникновении последних на заключительном этапе процессов литификации осадков, по-видимому в стадию уплотнения и отжима поровых растворов, содержащих алюминаты щелочных и щелочноземельных элементов. Избыток реакционноспособного кремнезема, необходимого для синтеза клиноптилолита, мог создаваться как за счет биогенной кремнистой продукции, так и при разложении терригенных минералов, неустойчивых в среде с повышенной щелочностью, в частности каолинита, что подтверждается отсутствием, либо весьма низкими количествами последнего в цеолитоносных породах. Благоприятные гидрохимические условия для формирования цеолитов на стадии диагенеза создавались в песчано-алевритово-глинистом осадке, который мог быть достаточно непроницаемым для активного обмена элементами с наддонной водной средой, но в то же время обладал потенциально высокой поровой емкостью, что способствовало образованию высококремнистого клиноптилолита.

Наибольший интерес среди цеолитсодержащих пород представляют силициты, образовавшиеся на карбонатных породах верхнего мела в неоген-четвертичное время при формировании современного рельефа после ухода в олигоцене палеогенового моря с рассматриваемой территории. Так, например, карбонатно-кремнистые породы Старооскольского железорудного района представляют собой своеобразную позднекайнозойскую кору выветривания мощностью до 7 м, развитую на мергельных породах сантонского возраста [6]. Её распространение подчинено морфологическим особенностям неоген-четвертичного рельефа. Процессы гипергенеза получили наибольшее развитие по периферийным частям водораздельной площади мергельных отложений на участках с развитой овражной системой, обеспечивающей хороший дренаж выветриваемых пород. Нижняя граница коры субпараллельна дневной поверхности и отбивается по начальным изменениям материнского субстрата. В строении мергельной толщи четко выделяется характерный породный ряд: мелоподобный мергель – мергель – опоковидный мергель – опока. В профиле выветривания снизу вверх карбонатные породы сменяются цеолит-монтмориллонит-кальцит-кремнистыми. Ведущими процессами при этом являются выщелачивание $CaCO_3$, трансформация и разложение терригенных минералов, синтез новых глинистых минералов и цеолитов, кремнистый метасоматоз.

Формирование кор выветривания рассматриваемого района происходило в два этапа. В первый из них на границе мела и палеогена на обширном пенеплене образовался охристо-глинистый элювий, размытый на Старооскольской площади, во второй (неоген-четвертичный) образовалась кремнистая кора выветривания при воздействии поверхностных и подземных вод на выщелоченные карбонатные породы. При растворении карбонатов и образовании высокощелочной среды кремнезем приобретал подвижность, мигрировал вниз по склонам и выпадал в нижних и средних частях поднятий в участках приближения подземных вод к зонам разгрузки, где понижался pH и SiO_2 становился неподвижным, образуя твердую фазу, представленную опалом, тридимитом и кристобалитом. Образование цеолитов, имеющих пластинчатую форму [3], в отличие от брусковидной в осадочных отложениях, происходило здесь в участках с повышенными содержанием терригенной примеси в карбонатных породах.

Повышенные количества клиноптилолита отмечаются в коре выветривания Хотынецкого месторождения (в Орловская область), состоящей из высокопористых цеолитсодержащих трепелов. В их минеральном составе цеолит (клиноптилолит) составляет 30–50 %; опал кристобалит – 5–35 %, монтмориллонит – до 20%, глауконит – 5–7 %. В отдельных случаях выделяются участки с содержанием кальцита 5–20 %.

Цеолитсодержащие породы рассматриваемой коры выветривания, обычно залегающие близко к дневной поверхности, имеют важные технологические и потребительские свойства. Их определяют высокая сорбционная способность, возможность обратимой деградации, получения вяжущих и легких строительных материалов, наполнителей пластмасс, фильтров для промышленных стоков и многое другое. Помимо упомянутого Хотынецкого месторождения разрабатываются Поддубенское близ г. Старого Оскола, в Белгородской, и Михайловское на юго-западе Липецкой областей.

Таким образом, формирование цеолитов в мезокайнозое Воронежской антеклизы имеет полигенетический характер. Они встречены в различных фациях, представленных песчаными, алевритовыми, глинистыми и карбонатными отложениями, тяготеют к глинистой части осадков. Сходные условия для образования цеолитов создавались при диагенезе столь различных осадков. При этом должна была быть щелочная среда, вызванная наличием карбоната, присутствие в ней высоко реакционного аморфного кремнезёма, а также катионов калия и натрия из щелочного резерва морской воды и терригенного алюминия из глинистых частиц. Сходные условия создаются при выветривании карбонатных

пород. Однако при нем основным отличием от диагенетических процессов является открытость системы, приводящей к гораздо большему объему прореагировавшего вещества. Этим и объясняется приуроченность месторождений цеолитсодержащих пород именно к корам выветривания.

Литература

1. *Аскоченский Б. В., Семенов В. П.* Кора выветривания карбонатных пород верхнего мела Воронежской антеклизы. Воронеж: Воронеж. ун-т. 1973. 176 с.

2. *Бартенев В. К., Савко А. Д.* Литология, фации и полезные ископаемые палеогена ЦЧЭР – Воронеж: Воронеж. ун-т, 2001. 146 с. (Тр н.-и. ин-та геол .Воронеж. ун-та. Вып. 7).

3. *Савко А. Д., Жабин А. В., Дмитриев Д. А.* Морфология частиц группы гейландита и минералов свободного глинозема (на примере отложений Воронежской антеклизы) // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Геология. 2001. Вып. 12. С. 51–56.

4. *Савко А. Д.* Глинистые породы верхнего протерозоя и фанерозоя Воронежской антеклизы. Воронеж: Воронеж. ун-т, 1988. 192 с.

5. *Савко А. Д., Мануковский С. В.* Локализация месторождений желваковых фосфоритов на северо-западе Воронежской антеклизы // Изв. вузов. Геология и разведка. 1988. № 4. С. 81–88.

6. *Савко А. Д., Чигарев А. Г.* Кайнозойская кора выветривания Старооскольско района КМА. – Воронеж: Воронеж. ун-т, 2011. 101 с. (Тр н.-и. ин-та геол. Воронеж. ун-та. Вып. 63).

ГЕОХИМИЯ СТАДИАЛЬНОГО КАТАГЕНЕЗА

Аутигенные минералы на стадии катагенеза в терригенных среднедевонско-франских отложениях юга Печоро-Кожвинского мегавала Тимано-Печорской провинции

Т. В. Антоновская, Л. П. Черкес
Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Ухта
t.antonovskaya@sng.vniigaz.gazprom.ru

Аутигенез осуществляется на всех стадиях литогенеза, и максимально активизируется в глубинном катагенезе при высоких пластовых температурах и давлениях [1]. Аутигенные минералы являются косвенными показателями геохимических сред, способствовавших преобразованию пород от начала их появления до современного положения в недрах. Первые аутигенные минералы формируются на стадии диагенеза и продолжают формироваться в условиях ката- и метагенеза. Условия седиментогенеза (комплекс фаций седиментации [2]) играют важную роль при образовании аутигенных минералов. Как показали результаты работ авторов, именно физико-химическая и биологическая среда первичного осадконакопления оказала существенное воздействие на количество и разнообразие аутигенных минералов на стадиях породообразования и преобразования под воздействием всё увеличивающихся температур, давлений, пластовых минерализованных вод, разлагающегося органического вещества, захоронённого вместе с обломками, и некоторых других факторов.

В среднедевонско-франских терригенных отложениях южной части Печоро-Кожвинского мегавала (ПКМ), по разрезу скважин в интервале глубин 3000–3400 м

в больших шлифах, при увеличении в 40 и100 раз выявлены аутигенные минералы, представленные карбонатами, сульфатами, сульфидами и силикатами.

На глубинах от 3000 до 3100 м наблюдаются кальцит ($CaCO_3$), доломит ($CaMg(CO_3)_2$, барит ($BaSO_4$), (возможно гипс ($CaSO_4 \times 2H_2O$)), каолинит ($Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$), регенерационный кварц (SiO_2) и хлорит ($Mg_{10}Al_2(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_{16}$) от знаков до первых процентов. Возраст пород – раннефранский (тиманский). **В интервале глубин 3100–3200 м** (D_3tm) определены кальцит, доломит, каолинит, барит, пирит (Fe_2S), сидерит ($FeCO_3$), анатаз (TiO_2), кварц, лимонит ($HFeO_2 \times nH_2O$), хлорит того же возраста, а также – в более древних, джъерских отложениях практически того же состава, с дополнительным минералом – мусковитом ($K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$). **На глубинах 3200–3300 м** исследовались отложения джъерского и среднедевонского возраста. В джъерских отложениях аутигенные минералы представлены кальцитом, доломитом, каолинитом, баритом, пиритом, сидеритом, лимонитом, хлоритом, анатазом и кварцем. Отмечается тот же состав, что и в вышележащих отложениях (в интервале глубин 3100–3200 м). Среднедевонские породы содержат ограниченный набор аутигенных минералов, включающий регенерационный кварц, пирит, каолинит и кальцит, в содержаниях от единичных и знаков до первых процентов. **В наиболее погруженной части разреза (3300–3400 м)** залегают среднедевонские породы, содержащие всего две разновидности аутигенных минералов – регенерационный кварц и кальцит, до 1 % каждый.

Согласно данным многолетних исследований специалистов Института геологии и разработки горючих ископаемых К. Р. Чепикова, Е. П. Ермоловой, Н. А. Орловой и Г. И. Сурковой, на разных ста-

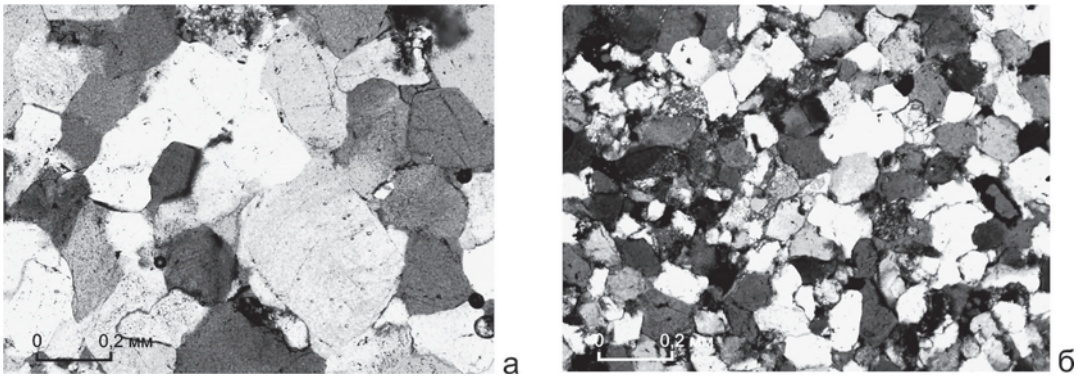
диях преобразования пород происходит формирование аутигенных минералов, характерных для определённого диапазона температур, давлений, химического состава пород и пластовых вод и других факторов [3]. Исходя из этих и некоторых других работ [4], мы считаем, что анатаз формировался в раннем диагенезе, сидерит и каолинит – в течение диагенетической стадии преобразования пород. На протокатагенез приходится основной объём формирования регенерационного кварца, хотя регенерационная каёмка начинает образовываться ещё на стадиях позднего диагенеза и завершается в период глубинного мезокатагенеза ($МК_4$–$МК_5$). Пирит так же, как и регенерационный кварц, свой максимум имеет в протокатагенезе, начиная формироваться ещё во время нахождения породы в стадии диагенеза, и завершает своё формирование в период глубокого мезокатагенеза. Кальцит и доломит начинают выделяться в протокатагенезе на глубинах от 200 м до 1,6 км при температурах, не превышающих 50 °С. Однако основная область их формирования – мезокатагенез ($МК_1$–$МК_5$), начиная с температур 80 °С и выше [1]. Аутигенные кальцит и доломит завершают своё образование в апокатагенезе. Аутигенные гипс и барит – минералы, указывающие на пребывание толщи пород в термобарических условиях среднего и глубинного мезокатагенеза ($МК_2$–$МК_5$) в среде, насыщенной ионами кальция, бария, сернистыми соединениями. Учитывая тип цемента и степень зрелости рассеянного органического вещества, можно точнее определить, через какие зоны литогенеза прошли исследуемые породы.

Современная глубина залегания отложенй среднедевонско-франского возраста – 3–3,4 км. Пластовые температуры и давления – 60–80 °С и 30–33 МПа. Пластовые воды представлены рассолами хлоридного кальциево-натриевого состава (хлоркальциевого типа по В. А. Сулину) с минерализацией 93–130 г/л. Содержания йода, брома, стронция, натрия, магния и кальция превышают минимально-промышленные концентрации. Это является довольно веским аргументом в пользу образования ряда аутигенных минералов только в области мезокатагенеза и глубжею

Можно предположить, что породы, ныне залегающие на глубинах 3–3.4 км, некогда находились в зоне активного водообмена, в стадии диагенеза на глубинах менее 200 м и содержали пресные поровые воды преимущественно гидрокарбонатно-натриевого типа, что породило первые аутигенные минералы. По мере погружения породы оказывались в переходной области от активного к затруднённому водообмену на глубинах от 200 до 1600 м и подверглись воздействию температур до 50 °С, а также – пластовых вод разного химического состава и солёности, например, как в современных верхнепермских и триасовых отложениях, где в верхней части преимущественно пресные воды, а ниже – хлоридно-натриевые с минерализацией от 6.2 до 98.7 г/л. В таких условиях происходило формирование аутигенных минералов зоны протокатагенеза. Далее, в области от затруднённого до весьма затруднённого водообмена, глубже 1600 м, с температурой в пластах более 80 °С и с минерализацией пластовых вод, как в современных интервалах глубин 1.6–3 км, продолжался формироваться ещё один комплекс аутигенных минералов зоны мезокатагенеза. Воды могли быть, как и ныне на данной глубине, хлоркальциевыми (хлоридно-натриевого состава) с минерализацией до 50 г/л, с содержанием брома до 50 мг/л, йода до 5.5 мг/л.

При этом разные по литологическому составу отложения на одних и тех же глубинах имеют разный набор аутигенных минералов. Наиболее чистые кварцевые песчаники среднедевонского возраста, являющиеся основными терригенными коллекторами, содержащими залежи нефти и газа, содержат минимальное количество аутигенных минералов на глубине более 3300 м (регенерационный кварц и кальцит в объёме 1 % породы), чуть большее в интервале глубин 3200–3300 м, где добавляются пирит и каолинит (1–5 %) (рисунок).

Похожие по литологическому составу отложения на разных глубинах имеют почти одинаковый набор аутигенных минералов, что можно наблюдать при анализе раннефранских (джъерских и тиманских) отложений. На той же глубине (3200–3300 м) отложения джъерского возраста содержат до деся-



Песчаники среднедевонские кварцевые (а) и позднедевонские раннефранские олигомиктовые (б) в южной части Печоро-Кожвинского мегавала

ти аутигенных минералов, перечисленных выше. Близость литологического состава джъерских и вышележащих тиманских отложений (джъерский и тиманский горизонты), с той лишь разницей, что джъерские породы более песчанистые, а тиманские – более глинистые, сказалась и на практически идентичном видовом составе аутигенных минералов в обоих стратиграфических подразделениях, при том, что в слоях тиманского горизонта (3100–3200 м) наблюдается тот же набор аутигенных минералов.

В согласии с данными [1], мы подтверждаем, что условия первичного осадконакопления повлияли на набор аутигенных минералов зоны катагенеза. Средне- и верхнедевонснкие отложения разделяет глубокий стратиграфический перерыв в осадконакоплении. В начале позднедевонского времени мелководно-морской бассейн, существовавший в позднеэйфельское и живетское время, отступил, и в яранском веке происходил размыв среднедевонских толщ. Перерыв в осадконакоплении тянулся весь яранский век и начало джъерского. Первые морские осадки стали накапливаться в конце джъерского и в тиманское время при наступлении моря с востока и северо-востока. В частности, Печоро-Кожвинский мегавал представлял собой одноимённый мегаграбен того же простирания, что и современный мегавал, ограниченный с запада и востока сушей, границы которой проходили на западе по Припечорскому разлому, а на востоке по разлому, разделяющему ныне Печоро-Кожвинский мегавал от расположенных восточнее структур Денисовской впадины. И поэтому море в шнурообразный меридионально расположенный залив наступало с севера. А в яранское и большую часть джъерского времени усилился терригенный снос, поэтому тиманские отложения чётко выделяются в шлифах как «грязные» песчаники. Не исключено, что песчаные осадки накапливались в подводной затопленной наступавшим морем речной дельте, где происходило опреснение морской воды [5]. Ничего подобного в среднедевонское время не наблюдалось: осадки накапливались в мелководноморском тёплом бассейне с достаточно активной гидродинамикой вод, что нашло отражение в чистоте среднедевонских кварцевых песчаников, с довольно хорошо окатанными зернами.

Выводы: 1) разные по литологическому составу отложения на одних и тех же глубинах имеют разный набор аутигенных минералов; 2) похожие по литологическому составу отложения на разных глубинах (интервал исследуемых глубин 3000–3400 м) имеют одинаковый набор аутигенных минералов; 3) условия первичного осадконакопления влияют на состав и разнообразие аутигенных минералов в условиях катагенетического преобразования пород.

Литература

1. *Япаскурт О. В.* Основы учения о литогенезе. Учебное пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 379 с.

2. *Юдович Я. Э.* Проблемы геохимической диагностики фаций седиментогенеза / Мат-лы к школе-семинару (Томск, 20–27 ноября 2007). Томск: Дельтаплан, 2007. 188 с.

3. Постседиментационные преобразования пород-коллекторов / Отв. ред. К. Р. Чепиков. М.: Наука, 1972. 90 с.

4. *Шванов В. Н.* Петрография песчаных пород (компонентный состав, систематика и описание минеральных видов). Л.: Недра, 1987. 269 с.

5. *Антоновская Т. В.* Минеральные ассоциации тиманских отложений юга Печоро-Кожвинского мегавала как индикаторы условий осадконакопления // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2013. Материалы минералогического семинара с международным участием (19–22 мая 2013 года). Сыктывкар: Геопринт, 2013. С. 169–171.

Некоторые особенности литологического строения доманиковых толщ Татарстана

А. Н. Кольчугин, В. П. Морозов, Э. А. Королев, А. А. Ескин, И. Н. Плотникова
Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета, Казань
Anton.Kolchugin@kpfu.ru

В последнее время изучение нефтематеринских и потенциально нефтематеринских пород приобрело большую популярность не только среди нефтяников, но и литологов. Это объясняется не утихающими разговорами о возможных перспективах данных толщ в качестве нетрадиционного источника углеводородов, а также финансированием научных исследований в области изучения их геологического строения и опытных работ, направленных на поиск методик рационального освоения.

Объектами исследования являлись образцы керна, отобранные из черносланцевых толщ доманикового горизонта франского яруса верхнего девона Татарстана. В тектоническом отношении район исследования представляет собой купольную часть Южно-Татарского свода и Мелекесскую впадину. Образцы керна характеризовали интервал разреза 1930–1980 м.

Разрез сложен двумя основными литотипами: карбонатно-кремнистыми и карбонатными. В разрезе слои карбонатных пород чередуются с карбонатно-кремнистыми, что вызвано цикличными изменениями условий седиментации. Содержание органического вещества ($C_{орг}$, %) последовательно убывает от кремнистых пород к карбонатным. Карбонатно-кремнистые поды характеризуются невыдержанным минеральным составом, соотношение карбонатной и кремнеземистой составляющей породы изменяется от 45:55 до 80:20. Помимо основных фаз присутствуют аллотигенный мусковит и полевые шпаты. Из аутигенных минералов отмечается пирит.

Карбонатные породы обычно характеризуются серыми окрасками, брекчиевой текстурой, нацело сложены кальцитом, с редким присутствием доломита. Это органогенные известняки, формообразующими компонентами которых являются харовые водоросли, фораминиферы, разрозненные створки остракод и брахиопод. Собственный анализ материала и данные М. С. Афанасьевой показывают, что видовой состав органических остатков соответствует нормальным морским условиям бассейна седиментации [1]. Область накопления пород доманиковой фации представляла собой пассивную континентальную окраину пологого мелководного шельфа. Обстановки осадконакопления представляли собой изолированные тиховодные, относительно мелководные условия с глубинами бассейна 50–100 м, иногда до 300 м (рис. 1).

Наличие тонкослоистой, горизонтально слоистой текстуры у кремнистых пород свидетельствует о застойных вялотекущих процессах седиментации в условиях низкой гидродинамической активности среды. Перекрытие тонкослоистых кремнистых и карбонатно-кремнистых пород карбонатными породами с брекчиевыми текстурами вероятно связано с периодическим обмелением бассейна и влиянием волновой и штормовой деятельности на облик формирующихся осадков.

Согласно большому числу исследователей [2, 3, 4, 7 и др.] накопление черносланцевых формаций, в том числе и доманикитов Волго-Уральского реги-

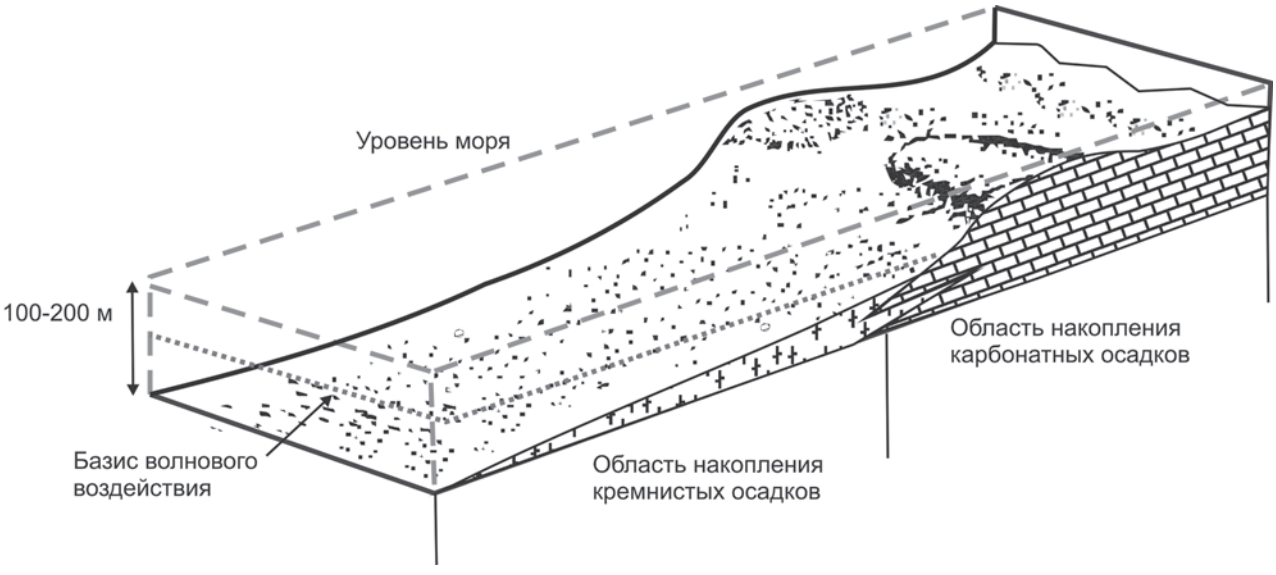


Рис. 1. Схема распространения и накопления осадков в доманиковое время (средний фран) в Волго-Уральском бассейне

она осуществлялось в условиях тектонической и вулканической активизации региона. В частности в пределах Волго-Уральской области формирование данных отложений совпадает с развитием внутриплатформенных некомпенсированных Камско-Кинельских прогибов. Кроме того, на территории Татарии отмечены толщи вулканических пород в нижнем отделе франского яруса [6], которые также свидетельствуют о тектономагматической активизации региона в франском веке.

По мнению Маклеода [4], повышенные содержания углекислоты, метана, железа и других продуктов вулканической деятельности сначала приводит к всплеску биологической жизни, а затем к быстрому массовому вымиранию, что и провоцирует появлению толщ обогащенных органическим веществом. По данным Е. К. Мархинина образование относительно мелководных радиоляриевых кремнистых осадков может провоцироваться сменой гидрохимического состава бассейна, в частности, привносом CO_2 и SiO_2, что приводит к взрыву развития кремниевых организмов и угнетению организмов, строящих свой скелет из карбоната кальция [5]. В таких случаях по данным Б. И. Чувашова появление радиоляриевых осадков на малых глубинах объясняется созданием временных обстановок, имитирующих глубины карбонатной компенсации. Чередование карбонатно-кремнистых и карбонатных пород свидетельствует о цикличном влиянии тектонического фактора в накоплении изучаемых толщ, когда периоды вулканической активности сменялись периодами относительного тектонического покоя [8, 9].

Среди наиболее значимых постседиментационных изменений доманикитов следует выделить перекристаллизацию первично микритового кальцита до спарита, доломитизацию известняков и раскристаллизацию халцедона до кварца, заполнение трещинок, пустот и биопустот агрегатами халцедона и кварца. При этом доломитизация проявлена лишь в тех участках породы, где отмечается высокое содержание рассеянного органического вещества.

Предпринята попытка изучения состава рассеянного органического вещества на качественном уровне – методом термического анализа по методике Т. Н. Юсуповой [10], разработанной в Институте органической и физической химии РАН (г. Казань)

Анализ выполнялся на термической установке STA 449 F3 Jupiter, путем равномерного нагрева образцов со скоростью 10 °С в минуту в температурном диапазоне 30–1000 °С. Перед проведением исследований образцы растирались в агатовой ступке до состояния порошка. Затем навеска порошка 40–60 мг помещалась в корундовую кювету, и проводился анализ. Результатом анализа являются две кривые – кривая ДСК и кривая ТГ. Первая позволяет по экзо- и эндотермическим эффектам установить присутствие в образцах как минеральной составляющей, так и органической составляющей. Органическая составляющая образцов идентифицируется по экзотермическим эффектам в области температур до 600 °С (кривая ДСК), а ее количественное содержание оценивалось по кривой ТГ. Интерпретация этих кривых показывает, что органическая составляющая присутствует в двух видах – легкие углеводороды и тяжелые углеводороды, содержание которых в изученных образцах оказывалось различным. Легкие углеводороды идентифицируются в области температур до 350–400 °С, а тяжелые – 350(400)–600 °С. В этих же температурных интервалах по кривым ТГ оценивалось их содержание (тяжелые преобладают), а также суммарное их содержание (рис. 2)

Анализы показали, что среднее содержание органического вещества составляет по выборке 11 образцов составляет 7.16 %.

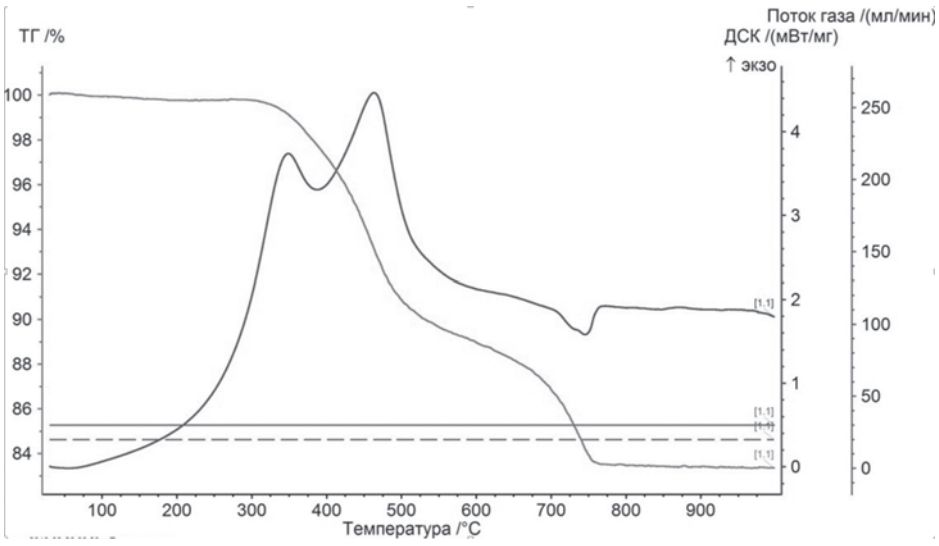


Рис. 2. Кривые ТГ и ДСК термического анализа карбонатно-кремнистой породы

Итак, накопление доманиковых толщ в пределах не только Южно-Татарского свода, но и в целом в центральной части Волго-Уральской антеклизы определялось благоприятными фациальными обстановками в сочетании с периодической вулканической и гидротермальной активностью региона. Постседиментационные изменения карбонатных и карбонатно-кремнистых пород сопровождались, главным образом, перекристаллизацией первичных компонентов осадка, частичной доломитизацией первичных известняков, а также выполнением агрегатами вторичных минералов разнообразных пустот и трещин. Анализ состава сингенетичного органического вещества, показал, что в составе пород присутствуют легкие и тяжелые углеводороды, доля тяжелых среди которых заметно выше.

Литература

1. *Афанасьева М. С.* Радиолярии и экологические особенности бассейнов доманикового типа // Геология, геофизика и разработка и газовых месторождений. 2000. № 12. С. 24–33.

2. *Готтих Р. П., Писоцкий Б. И.* К вопросу о формировании нефтематеринских толщ // Георесурсы, 2006. № 4(21). С. 6–11.

3. *Карпунин А. М, Миронов Ю. Б., Бузовкин С. В., Соболев Н. Н.* Эпохи уранового седиментогенеза черносланцевого типа в осадочных бассейнах Земли // Отечественная геология, 2012. № 1. С. 18–28.

4. *Маклеод Н.* Причины массового вымирания организмов: статистическая оценка многофакторных сценариев / Геология и геофизика, 2005. № 9. С. 993–1001.

5. *Мархинин В. К.* Вулканы и жизнь. М.: Мысль, 1980. 198 с.

6. Тектоническое и нефтегеологическое районирование территории Татарстана / под. ред. Р.С.Хисамова. Казань: «Фэн». 2006. 328 с.

7. *Хаин В. Е., Полякова И. Д.* Углеродистые металлоносные отложения океанской аноксии в фанерозойской истории Земли // Океанология, 2012. Т.52, № 3. С. 423–437.

8. *Чувашов Б. И.* О палеотектонической и фациальной природе кремней и радиоляритов в палеозое и мезозое // Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли. Матер. 5-го Всерос. литол. совещания. Т. II. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. С. 403–406.

9. *Чувашов Б. И.* Соотношение карбонатных и кремнистых пород в девонских, каменноугольных и пермских отложениях Урала: седиментологический парадокс и его объяснение // Карбонатные осадочные последовательности Урала и сопредельных территоий: седименто- и литогенез, минерагения. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2004. С. 189–191.

10. *Юсупова Т. Н., Петрова Л. М., Ганеева Ю. М., Лифанова Е. В., Романов А. Г.* Использование термического анализа при идентификации нефтей Татарстана // Нефтехимия. 1999. № 4. С. 254–259.

Альбитизация плагиоклазов терригенных отложений Западной Сибири – показатель геодинамической обстановки континентального рифтового литогенеза

А. Д. Коробов, Л. А. Коробова, А. Т. Колотухин, В. М. Мухин, Р. И. Гордина

Саратовский национальный исследовательский университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов

korobad@yandex.ru

О развитии вторичной альбитизации в продуктивных коллекторах рифтогенных осадочных бассейнов (в первую очередь Западной Сибири) в разное время писали Г. Н. Перозио [15, 16], В. А. Баженов и др. [1], Р. С. Сахибгареев, Б. С. Погорелов [19], Р. С. Сахибгареев, К. Х. Галикеев [20], М. Ю. Зубков с коллегами [4], Ю. П. Казанский с соавторами [5], Е. А. Предтеченская и др. [17], О. В. Япаскурт [23], А. Д. Коробов, Л. А. Коробова [8] и другие. Однако, геологами не проводился анализ зависимости характера аутигенной альбитизации пород от особенностей тектонического режима территорий, на которых они залегают. Кроме того, не учитывался состав подземных вод в этом процессе. Для решения данной проблемы рассмотрим особенности вторичной альбитизации плагиоклазов терригенного комплекса продуктивных коллекторов, локализованных в контрастных условиях: в области крупной геодинамической аномалии (Красноленинский свод), где находится Талинское месторождение [2, 9] и в относительно спокойной тектонической обстановке Мегионского месторождения (Нижне-Вартовский свод). Это даст возможность, с одной стороны, решать обратную задачу с помощью выявленной специфики альбитизации плагиоклазов: осуществлять районирование территории по степени геодинамической напряженности в периоды тектонической перестройки. А это, в свою очередь, позволит прогнозировать различные типы коллекторов в породах чехла, а также вероятность их насыщения УВ и сохранения залежей. Кроме того, появится возможность более

объективно проводить палеогеографические реконструкции.

Талинское месторождение. Нефтенасыщенные пласты $ЮК_{10}$-$_{11}$ шеркалинской пачки (верхний лейас) Талинского месторождения (Красноленинский свод) заметно улучшают свои фильтрационно-ёмкостные свойства и становятся высококачественными коллекторами в результате глубокого гидротермального преобразования. Максимально переработанные терригенные (обычно разнозернистые и грубообломочные) породы представляют собой диккит-каолинит-кварцевые метасоматиты со сложно построенным пустотным пространством и широким развитием крупных пор и каверн.

Обломки минералов в процессе формирования диккит-каолинит-кварцевых метасоматитов проявляли неодинаковую устойчивость и характер изменений. Так, **растворение калиевых полевых шпатов** ограничивается формированием пустот, в которых помимо аутигенных каолинит-диккитовых агрегатов отмечаются карбонаты, хлориты, примазки битумов. **При растворении плагиоклазов**, которое начинается в центральных частях обломков, возникают каверны неправильной и ячеистой формы размером от тысячных долей миллиметра до 0.1 мм в поперечнике, в которых часто фиксируются аутигенные минералы группы каолинита: диккит и собственно каолинит. также нередко развиваются вторичные кварц, хлорит и карбонаты. Местами пустоты заполнены твердыми битумами [5]. Появление каверн сопровождается развитием в них альбита; альбитизация отмечается также по краям зерен плагиоклазов. Возникновение и нарастание альбита во внешних и внутренних частях обломочных зерен приводит в конечном итоге к почти полной альбитизации более основного по составу терригенного плагиоклаза. При этом он приобретает типичный дырчатый облик, что, в соответствии с теоретическими представлениями С. И. Набоко [11], является отражением деанортизации плагиоклазов, что чрезвычайно характерно для гидротермального минералообразования. В итоге под влиянием циркулировавших горячих растворов в крупнозернистых песчаниках и гравелитах шеркалинской пачки произошла полная замена терригенной ассоциации минералов на гидротермальную. Она осуществлялась последовательно и носила зональный характер (в порядке нарастания кислотности): альбит + хлорит + карбонаты → альбит + каолинит + диккит + кварц → каолинит + диккит + кварц → диккит + кварц + опал → кварц ± опал [8].

Аутигенный альбит шеркалинской пачки представляет собой полый или пористый монокристалл, пустоты которого заполнены вторичными минералами. Среди них необходимо различать две ассоциации, типичные, с точки зрения Д. С. Коржинского [7] и Н. И. Наковника [12] для двух генетически взаимосвязанных гидротермально-метасоматических формаций: пропилитовой (альбит + хлорит + карбонаты) и сернокислотного выщелачивания или вторичных кварцитов (каолинит + диккит + кварц). Следовательно, отмеченные минеральные ассоциации определяют пограничные условия двух процессов – пропилитизации и сернокислотного выщелачивания, которые существовали на Талинском месторождении в период тектоно-гидротермальной активизации. При этом процессы пропилитизации в породах шеркалинской пачки носят эмбриональный характер, а сернокислотное выщелачивание проявлено чрезвычайно широко. Это подтверждается тем, что альбитизация (деанортизация) происходит под действием слабокислых (pH 6) растворов [11].

Из сказанного следует принципиальный вывод о том, что деанортизация и возникновение дырчатого альбита протекали в процессе частичного кислотного выщелачивания (коррозии) всех более основных плагиоклазов терригенного комплекса под влиянием агрессивных нагретых растворов в обстановке пульсирующего стресса. Последний характеризует зоны высокой геодинамической напряженности рифтогенного осадочного бассейна в периоды тектонических перестроек.

Мегионское месторождение. Процесс, протекавший вне зоны активного растворения, характеризуется развитием **регенерационного альбита**. Этот процесс в разное время описывался Р. С. Сахибгареевым с соавторами в продуктивных песчано-алевролитовых породах пласта $БС_8$ (K_1 v-g) Мегионского месторождения нефти (Нижне-Вартовский свод). Характернейшей особенностью является избирательность этого процесса. Регенерации подвергались только обломки кислых плагиоклазов: альбит и альбит-олигоклаз (№ 9–16), хотя в терригенном комплексе присутствуют обломки и более основных плагиоклазов – от олигоклаза № 25 до лабрадора № 53. При этом отмечается, что плагиоклаз регенерационной каймы всегда максимально обогащен натрием, т. е. является наиболее кислым (альбит № 3–7) по сравнению с обломочным ядром [19]. Это говорит о том, что состав растворов был почти идентичен составу альбита. Альбит ($Na[AlSi_3O_8]$), как известно, относится к числу кальций-натровых плагиоклазов, в которых Na является доминантным элементом. Сказанное заставляет усомниться в правильности представлений А. В. Копелиовича [6] об обычной генерации всех полевых шпатов в зоне глубинного катагенеза, которая осуществляется в тесной связи с их массовым растворением.

Петрографические наблюдения показывают, что содержание в различной степени регенерированных обломочных зерен альбита достигает 40 %. На отдельных участках, совпадающих с выявленными разрывными нарушениями, количество таких

зерен сильно возрастает, а площадь каймы разрастания увеличивается и она начинает выполнять функцию регенерационного цемента. Аналогичным образом ведет себя и кварц [20]. Регенерация альбита свидетельствует о весьма высокой активности натрия в гидротермальных растворах. В этой связи возникает закономерный вопрос: каков источник подвижного натрия, необходимого для синтеза аутигенного альбита? Чтобы ответить на этот вопрос рассмотрим состав подземных вод Западной Сибири.

Состав подземных вод и синтез гидротермального альбита. В Западно-Сибирском артезианском бассейне, по данным В. А. Нуднера и А. Д. Резника [14], выделено пять гидрогеологических комплексов. На разрабатываемых нефтяных месторождениях Западной Сибири пятый гидрогеологический комплекс включает в себя не только осадочные толщи юры, но и разуплотненную зону пород фундамента. Мощность этого комплекса в среднем составляет 300–340 м. Подземные воды хлоридные натриевые. Минерализация их обычно не превышает 20–27 г/л, достигая в отдельных случаях (Колпашевское Приобье, район между Уватом и Сургутом и т.д.) 80 г/л. Воды доюрского комплекса в большей степени минерализованы. Так, в пределах Нюрольской впадины их минерализация может составлять 94 г/л [1, 3, 14].

При этом в артезианском бассейне наблюдается пестрая картина распределения вод слабоминерализованных и рассольных, а также довольно резкий переход между ними с образованием специфической гидрогеохимической зональности, примером которой является район Красноленинского свода – крупной гидродинамической аномалии Западно-Сибирской плиты [10]. Здесь геодинамические знакопеременные напряжения, приуроченные к Восточно-Уральскому краевому шву, сформировали гидродинамические аномалии – чередование линейно-вытянутых участков сверхгидростатических давлений (+4.0–5.0 МПа) с участками давлений ниже гидростатических (дефицит давлений 6.0–9.0 МПа). При этом отмечается четкая связь гидродинамической и гидрогеохимической зональностей. По мнению В. В. Нелюбина и его коллег [13], а также А. А. Розина [18], сказанное служит прямым доказательством миграции рассольных флюидов из палеозойского фундамента Западно-Сибирской плиты в мезозойский осадочный чехол. Важно подчеркнуть, что в настоящее время наиболее заметно вертикальные и горизонтальные флюидоперетоки осуществляются в полосе тектонически активных зон. Характернейшей особенностью последних является наличие рассолов в юрско-неокомских породах не-эвапоритового облика, а также проявления углекислых вод, высокие концентрации микроэлементов в растворах и напряженное термическое поле [10]. Следовательно, можно уверенно говорить, что в периоды тектонической перестройки, когда резко возрастала температура, содержание CO_2 и других летучих компонентов, эти флюиды могли трансформироваться в агрессивные высоконагретые рассолы, обогащенные не только натрием, но и выщелоченными из вмещающих пород кремнием и алюминием, то есть именно теми элементами, которые необходимы для синтеза альбита. Это, в частности, подтверждается развитием альбита в прожилках, секущих гидротермальные аргиллиты по кислому кристалло-лито-витрокластическому алевро-псаммитовому туфу (T_1-$_2$) Сыморьяхского месторождения (Шаимский район). Неглинистые минералы прожилка (скв. 10640, глуб. 2109.0 м) представлены наряду с альбитом (13 %), также кварцем (13 %), тальком (2 %) и сидеритом (2 %). Слоистые силикаты сложены смектитами (60 %), и каолинитом (10 %). Минералы прожилка диагностировались с помощью рентгенографического фазового полуколичественного анализа. Образование гидротермального альбита в кислых вулканитах (P_3-T_1) Рогожниковского месторождения, описанное С. В. Шадриной и соавторами [22], происходило при 250–280 °С и способствовало возникновению нетрадиционного гидрофобного коллектора.

Изложенные в докладе материалы позволяют сделать следующие основные выводы.

1. В пределах Западной Сибири установлены коррозионный и.регенерационный типы альбитизации плагиоклазов терригенного комплекса продуктивных коллекторов чехла. Аутигенный альбит является результатом минерагенеза, вызванного тектоно-гидротермальной активизацией рифтогенного осадочного бассейна.

2. В тектонически активных условиях (режим пульсирующего стресса) все без исключения плагиоклазы испытывают частичное кислотное выщелачивание (коррозию) и как следствие – деанортизацию. В большей степени этому процессу подвержены основные, в меньшей – средние и в еще меньшей – слабо кислые плагиоклазы. Характерный облик коррозионного альбита – дырчатость кристаллов.

3. В относительно спокойной тектонической обстановке развивается регенерационный альбит, причём он формируется, как правило, по обломкам терригенного альбита или альбита-олигоклаза. Кроме того, в этих условиях из горячих растворов синтезируется прожилковый альбит.

4. Процесс деанортизации плагиоклазов происходит за счёт собственных (внутренних) ресурсов химических элементов минералов и не требует привноса вещества извне. Возникновение же регенерационного и прожилкового альбита, напротив, предполагает поступление со стороны Na, Al, и Si. Их поставщиками, вероятно, в значительной мере являются рассольные флюиды, высачивавшиеся в зонах разломов из палеозойского фундамента Запад-

но-Сибирской плиты и активно участвовавших в гидротермальном минералообразовании периодов тектонической перестройки.

5. Проведенные исследования позволяют прогнозировать положение участков нефтегазонакопления по минералогическим показателям.

Литература

1. *Баженов В. А., Тищенко Г. И., Раев В. Г.* Постседиментационные изменения выветрелых палеозойских пород Нюрольского осадочного бассейна (Томская область) //Геология и геофизика. 1983. № 11. С. 61–66.

2. *Грамберг И. С., Горяинов И. Н., Смекалов А. С.* и др. Опыт исследования напряженно-деформированного состояния Красноленинского свода (Западная Сибирь) // Докл. АН России. 1995. Т. 345. №2. С. 227–230.

3. *Елизаров В. И., Толстиков Г. А.* Гидрогеологическая характеристика.разрабатываемых нефтяных месторождений Сургутского свода //Подземные воды Сибири и Дальнего Востока. М.: Наука. 1971. С. 219–222.

4. *Зубков М. Ю., Дворак С. В., Романов Е. А., Чухланцева В. Я.* Гидротермальные. процессы в шеркалинской пачке Талинского месторождения (Западная Сибирь) //Литология и полезные ископаемые. 1991. № 3. С. 122–132.

5. *Казанский Ю. П., Казарбин В. В., Солотчина Э. П.* и др. Литология коллекторов Талинского нефтяного месторождения (Западная Сибирь) //Геология и геофизика. 1993. Т. 34. № 5. С. 22–31.

6. *Копелиович А. В.* Явления эпигенетической альбитизации плагиоклазов в песчаниках древних толщ Приднестровья //Тр. Вост.-Сиб. геол. ин-та. 1962. Вып. 5. Сер. геол. С. 109–122.

7. *Коржинский Д. С.* Очерк метасоматических процессов //Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях М.: Изд-во АН СССР. 1953. С. 332–452.

8. *Коробов А. Д., Коробова Л. А.* Пульсирующий стресс как отражение тектоно-гидротермальной активизации и его роль в формировании продуктивных коллекторов чехла (на примере Западной Сибири) //Геология, геофизика, разработка нефтяных и газовых месторождений. 2011. № 6. С. 4–12.

9. *Криночкин В. Г., Балдина Н. А., Федоров Ю. Н.* Особенности проявления тектонических нарушений в литологическом разрезе чехла Красноленинского свода (Западная Сибирь) //Актуальные вопросы литологии. Матер. 8-го Уральского литолог. совещ. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН.2010. С. 168–169.

10. *Матусевич В. М., Рыльков А. В., Ушатинский И. Н.* Геофлюидальные системы и проблемы нефтегазоносности Западно-Сибирского мегабассейна Тюмень: Изд-во ТюмГНГУ. 2005. 225 с.

11. *Набоко С. И.* Физико-химические условия гидротермальной калишпатизации и альбитизации // Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука. 1970. Т. 2. С. 88–97.

12. *Наковник Н. И.* Вторичные кварциты СССР и связанные с ними месторождения полезных ископаемых. М.: Недра. 1968. 335 с.

13. *Нелюбин В. В., Обидин Н. И., Розин А. А., Ставицкий Б. П.* Нижний гидрогеологический этаж //Гидрогеология СССР Т. 26. Западно-Сибирская равнина (Тюменская, Омская, Новосибирская и Томская области). М.: Недра. 1970. С. 130–182.

14. *Нуднер В. А., Резник А. Д.* Минеральные подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна //Подземные воды Сибири и Дальнего Востока. М.: Наука. 1971. С 118–124.

15. *Перозио Г. Н.* Эпигенетические преобразования в песчаниках и алевролитах юры и мела Западно-Сибирской низменности //Литология и полезные ископаемые. 1966. № 3. С. 58–71.

16. *Перозио Г. Н.* Эпигенез терригенных осадочных пород юры и мела центральных и юго-восточных частей Западно-Сибирской низменности. М.: Наука. 1971. 160 с.

17. *Предтеченская Е. А., Шиганова О. В., Фомичёв А. С.* Катагенетические и гидрохимические аномалии в нижне-среднеюрских нефтегазоносных отложениях Западной Сибири как индикаторы флюидодинамических процессов в зонах дизъюнктивных нарушений // Литосфера. 2009. № 6. С. 54–65.

18. *Розин А. А.* Роль вертикальной миграции глубинных флюидов в формировании солевого состава подземных вод Западно-Сибирского бассейна // Советская геология. 1974. № 2. С. 96–104.

19. *Сахибгареев Р. С., Погорелов Б. С.* О времени образования аутигенных плагиоклазов в продуктивных отложениях центральной части Западно-Сибирской низменности // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 3. С. 629–631.

20. *Сахибгареев Р. С., Галикеев К. Х.* Влияние разрывных нарушений на эпигенезглинистых минералов в нефтеносных отложениях неокома Западно-Сибирской низменности //Литология и полезные ископаемые. 1971. № 5. С. 108–119.

21. *Сахибгареев Р. С., Галикеев К. Х.* О выделении тектонических нарушений по аутигенным минералам (на примере пласта $БВ_8$ Мегионского месторождения нефти в Западной Сибири) // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 2. С. 427–430.

22. *Шадрина С. В., Крицкий И. Л., Котельников А. Р., Ковальский А. М.* Гидротермальные процессы и коллекторские свойства кислых вулканитов // Минеральные индикаторы литогенеза. Матер. Российского совещания с международ. участием. – Сыктывкар: Геопринт, 2011. С 280–282.

23. *Япаскурт О. В.* Генетическая минералогия и стадиальный анализ процессов осадочного породо- и рудообразования. М.: ЭСЛАН. 2008. 356 с.

Стабильные изотопы ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) карбонатов как индикаторы постседиментационных изменений (миоцен восточного паратетиса, Керченско-Таманский регион)

Ю. В. Ростовцева[1], В. Н. Кулешов[2]

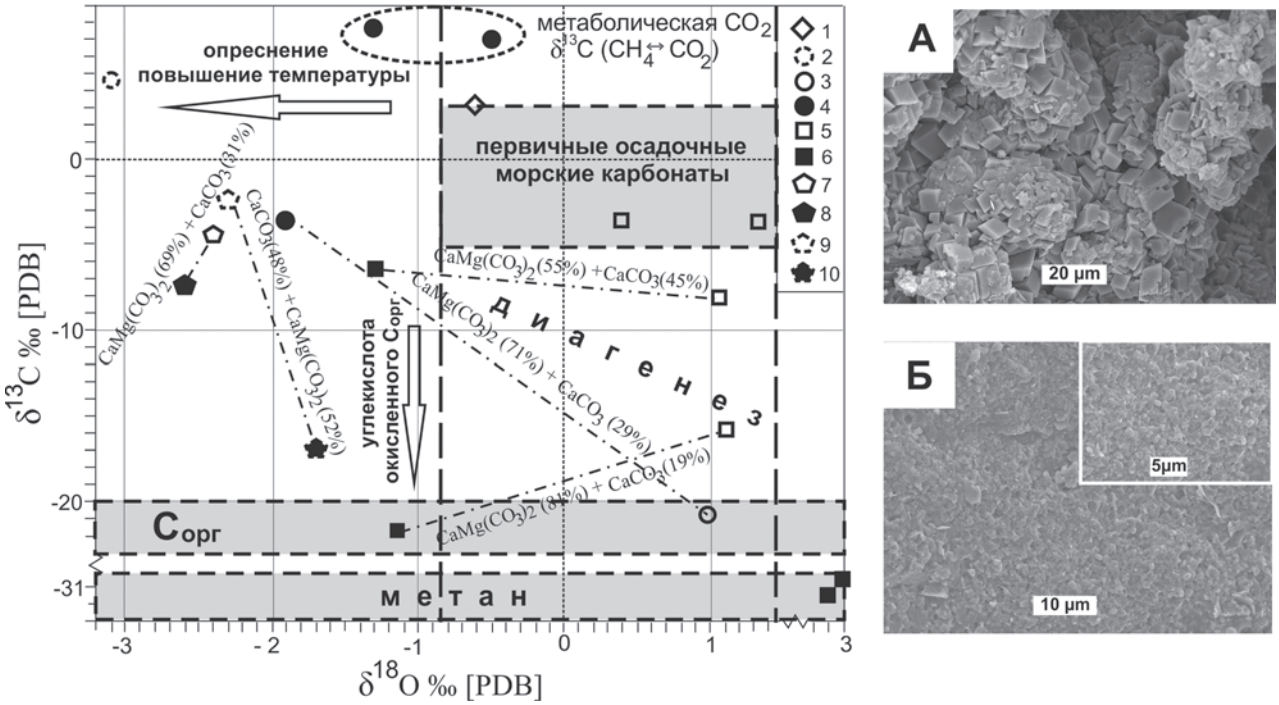
[1] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва

[2] Геологический институт РАН, Москва

rostovtseva@list.ru, kuleshov@ginrus.ru

В переделах Керченско-Таманского региона вскрываются отложения среднего и верхнего миоцена, в относительно глубоководных фациях представленные преимущественно глинами [2]. В этих глинах встречаются прослои карбонатных пород без и с хорошо выраженными признаками вторичных изменений. Постседиментационные преобразования карбонатных пород связаны с развитием аутигенных минералов, прежде всего, доломита и кальцита. Доломитизация имеет наиболее широкое распространение.

Изотопные данные по вторичным карбонатам, а также по отдельным прослоям первичных известняков (без видимых следов постседиментационных преобразований) отложений среднего и верхнего миоцена, показаны на рисунке. Изотопный состав вторичных карбонатов варьирует в широких пределах, от −31.4 до 7.8 ‰ для $\delta^{13}C$ и от −2.6 до 3,1 ‰ для $\delta^{18}O$ (PDB). Полученные данные свидетельствуют о разных условиях и разных источниках углекислоты, участвовавшей в процессе аутигенного карбонатообразования, и по изотопным характеристикам существенно отличающихся от первичных осадочных карбонатов изучаемых отложений. Это хорошо видно на рис. Здесь первичные морские карбонаты занимают узкую область значений $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ (3...−5 ‰ и −0.6...1.5 ‰; соответственно). Вторичные доломиты и кальциты на этом графике занимают разные изотопно-геохимические «поля», Наиболее низкие значения $\delta^{13}C$, установленные для доломитов карагана, обязаны участию преимущественно углерода метана [1]. Доломиты с наиболее легким изотопным составом углерода по сравнению с вторичными доломитами других групп характери-



Изотопный состав карбонатных пород среднего и верхнего миоцена Керченско-Таманского региона.
Вторичные доломиты (разрез г. Зеленского, СЭМ): А – средний сармат, Б – караган.
1–10 – изотопный состав карбонатных пород: 1 – верхний мэотис, 2 – верхний сармат, 3–4 – средний сармат, 5–6 – караган, 7–8 – верхний чокрак, 9–10 – нижний чокрак. Закрашенные значки – доломит, незакрашенные значки – кальцит или арагонит

зуются также и наиболее высокими значениями $\delta^{18}O$ (см. рисунок). Они отлагались, по-видимому, из растворов, либо с более тяжелым кислородом, либо формировались при более низких температурах по сравнению с другими (как первичными, так и вторичными) карбонатами. Следует отметить, что в пробах вторичных карбонатов с наиболее низкими значениями $\delta^{13}C$ кальцит не обнаружен. Доломиты с наиболее легким изотопным составом углерода выделяются в нижних частях некоторых карбонатных прослоев карагана. Верхние части таких прослоев слагаются кальцитом или кальцитом и доломитом. В кровельных частях прослоев с отсутствием или незначительным содержанием доломита присутствуют кристаллы карбонатных минералов (в основном кальцита) разной формы, в том числе призматической. Доломит в подошвенной части прослоев характеризуется ксеноморфными очертаниями и образует однородную сливную массу. Развитие доломита, скорее всего, происходила за счет метасоматического замещения первичного вещества с деградацией морфологии ранее существовавших карбонатных кристаллов. Интенсивность этого процесса ослабевала снизу вверх. Толщина карбонатных прослоев карагана составляет от 5–8 см до 0.2–0.3 м. Прослои меньшей толщины могут быть полностью сложены кальцитом.

При медленном окислении метана (при близких к изотопно-равновесным условиям в системе CH_4–CO_2) образуется изотопно-тяжелая углекислота. Доломиты, обогащенные тяжелым изотопом углерода, выявлены в отложениях среднего сармата (см. рисунок). В этих карбонатах, полностью или в значительной степени доломитизированных, значения $\delta^{13}C$ в доломите составляют 7.8 ‰ и 7 ‰. Изотопный состав кислорода характеризуется отрицательными значениями ($\delta^{18}O$ = –0.5 ‰ и –1.3 ‰), т. е. существенно легче тех, которые установлены в аномально легких (по углероду) доломитах. Это свидетельствует об отдельной фазе вторичной доломитизации. Здесь углекислота также была образована за счет окисления метана, но изотопный состав кислорода минерализованных растворов был легче на 3–4 ‰, или температуры образования доломитов этой фазы были выше на 12–15 °С.

С помощью электронной микроскопии установлено, что карбонаты среднего сармата затронуты доломитизацией по всему объёму породы. В этих карбонатах наблюдается развитие многочисленных вторичных каверн и пор, стенки которых покрыты спаритовыми идиоморфными кристаллами доломита (см. рисунок). В основной массе карбонатов присутствует микритовый доломит с формой кристаллов близкой к ромбоэдрической. Идиоморфность кристаллов доломита, особенно отчетливо проявленная в спарите краевых частей полостей, указывает на осаждение вторичных минералов из растворов. Отдельные поры закрыты кристаллами гипса. На контакте карбонатных прослоев и глин наблюдается развитие гипсовых щеток и жил.

Таким образом, доломитизация карбонатов среднего сармата происходила под действием подземных углекисло-метановых минерализованных вод, обусловивших осаждение вторичных доломитов и сульфатов. Растворы были сульфатсодержащими и несли дополнительное количество катионов Mg^{2+}, что является вполне объяснимым, учитывая широкое развитие в рассматриваемых отложениях глин.

Некоторая часть аутигенных карбонатов была образована, по-видимому, в условиях раннего диагенеза при активном участии окисленного углерода органического вещества ($C_{орг}$). Кальцитам, в этом случае, свойственны легкие значения $\delta^{13}C$ (–21... –2.6 ‰) и как тяжелые, так и легкие величины $\delta^{18}O$, отчасти унаследованные от первичных карбонатов. Доломиты в таких породах характеризуются, как правило, иным, отличающимся от кальцитов изотопным составом углерода и кислорода, что указывает на отдельную фазу их образования. Доломиты формировались при участии растворов с близким и более легким изотопным составом кислорода или при сходных и более высоких (до 10–12 °С) температурах по сравнению с сосуществующими кальцитами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-05-00584а.

Литература

1. *Леин А. Ю.* Аутигенное карбонатообразование в океане/Литология и полезные ископаемые, 2004, № 1. С. 3–35.

2. Стратиграфия СССР. Неогеновая система (полутом 1). М.: Недра, 1986. 420 с.

Влияние угольного метаморфизма на поведение Sc, REE, Th, U в углях Табасского бассейна, Иран

В. И. Рыбалко, С. И. Арбузов
Томский политехнический университет, Томск
rybalko14@yandex.ru, siarbuzov@mail.ru

Угольному метаморфизму в литологии соответствуют дометаморфические преобразования горных пород – катагенез. На стадии регионального угольного метаморфизма при погружении угленосных толщ помимо преобразования органической части угольного вещества происходит изменение неорганического вещества углей.

Влияние регионального угольного метаморфизма на поведение Sc, REE, Th и U рассмотрено на примере одновозрастных углей семи месторождений Табасского угольного бассейна Ирана, характеризующихся единой областью питания бассейна угленакопления, но разной степенью углефикации. Угли имеют среднеюрский возраст, со средней мощностью рабочих пластов 1–2 м [3]. Присутствуют угли газовые жирные (ГЖ), коксовые жирные (КЖ) и антрациты (А).

В основе работы лежат данные инструментального нейтронно-активационного анализа 93 проб углей, выполненного в ядерно-геохимической лаборатории Национального исследовательского Томского политехнического университета (аналитик А. Ф. Судыко). Было проведено также определение зольности и влажности углей (аналитик С. Г. Маслов). Ввиду малого числа проб углей марки ГЖ, они были объединены с углями марки КЖ в одну выборку для сопоставления их с антрацитами.

Потеря органического вещества, характеризующаяся возрастанием средней зольности от 18.8 % для углей марок (КЖ+ГЖ) до 24.3 % для антрацитов (табл. 1), сопровождается потерей и минерального вещества. Это можно проследить на примере ряда золообразующих и малых элементов. Например, содержание Ca в углях в ряду (КЖ+ГЖ) – А уменьшается от 0.66 до 0.45 %.

По мере увеличения степени углефикации содержание Sc и U снижается – как в углях, так и в золе углей (табл. 1). Такая закономерность проявлена и в углях Кузбасса, где отмечается вынос углефильных элементов от углей марки Д до антрацитов [1], а также в углях горы Аллан в Канаде, где отмечено существенное снижение содержание Sc и U в ряду каменных углей с отражательной способностью витринита, изменяющейся от 1.3 до 2.5 % [4].

В то же время, в углях Табасского бассейна при увеличении степени их углефикации отмечается возрастание содержания La, Ce, Yb и Th. При этом концентрации таких элементов-гидролизатов, как Nd, Sm, Eu, Tb, Lu, изменяются незначительно. В общем случае при отсутствии привноса элементов-примесей в угольный пласт факт возрастания их содержания в угле может объясняться двумя причинами: потерей органической массы при углефикации и относительным увеличением их концентрации за счет частичного выноса основных золообразующих элементов. При этом, в золе углей с увеличением степени углефикации снижается содержание практически всех изученных элементов-примесей.

Влияние процессов углефикации на химические элементы различной углефильности можно проследить на примере U и Th (см. рисунок). Поведение этих элементов в углях Ирана хорошо соотносится с их общей геохимией. Уран – высокоподвижный элемент в различных процессах и условиях, торий – элемент-гидролизат, характеризующийся слабой подвижностью в низкотемпературных условиях в кислой и нейтральной среде. По характеру наклона линий тренда (см. рисунок) можно судить о более высоком торий-урановом отношении в углях марки А по сравнению с углями марок КЖ и ГЖ.

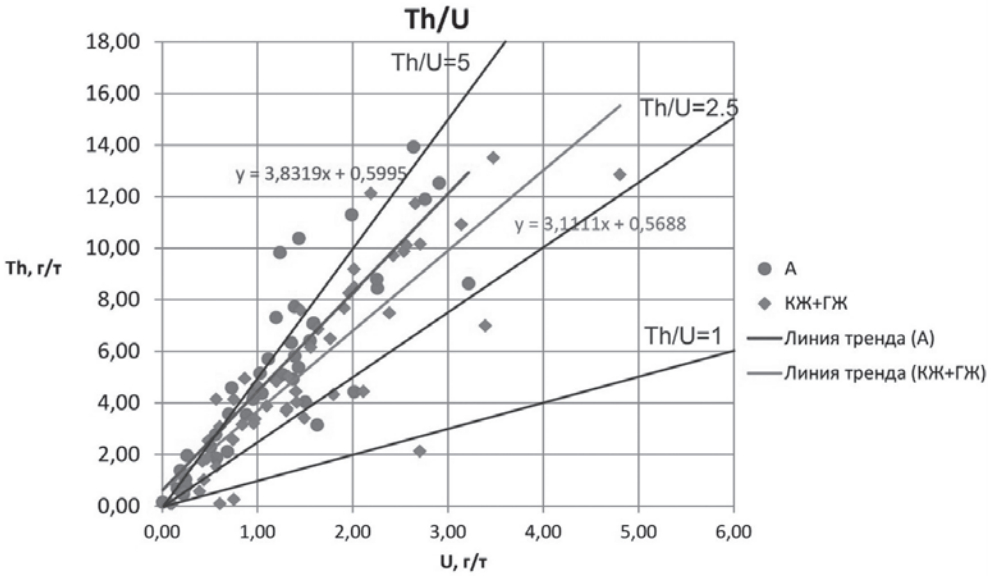
В общем случае редкоземельным элементам свойственно возрастание миграционной способности в углекислых водах с увеличением атомной массы [2]. Согласно оценкам М. П. Кетрис и Я. Э. Юдовича [5], величина отношения La/Yb в бурых углях составляет в среднем 10, в каменных – 11. Эти данные согласуются с результатами, полученными нами для каменных углей и антрацитов Табасского бассейна Ирана, и позволяют сделать вывод, что миг-

Таблица 1

Содержание отдельных элементов-примесей в углях и золах углей различного марочного состава, г/т

	Марка угля	A^d, %*	Sc	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Th
Уголь	КЖ+ГЖ	18.8	8.1	10.6	22.0	9.3	2.4	0.6	0.4	1.1	0.2	1.8	4.9
	А	24.3	7.8	11.2	22.4	9.3	2.2	0.5	0.4	1.4	0.2	1.3	5.5
Зола	КЖ+ГЖ		39.7	56.8	101	44.5	11.6	3.4	2.0	5.4	0.8	9.1	25.8
	А		38.1	51.9	97.9	38.1	10.0	2.8	2.0	5.0	0.7	5.7	23.7

Примечание. A^d – зольность



Торий-урановое отношение в углях. А – пробы из месторождений антрацитов; КЖ+ГЖ – пробы угля из месторождений марок КЖ, ГЖ

Таблица 2

Лантан-иттербиевое отношение в золах углей месторождений Ирана

Месторождение	La, г/т	Yb, г/т	La/Yb
Угли марок КЖ+ГЖ			
Хамкар	66.2	6.1	10.8
Хашуни	60.0	5.8	10.4
Пабдана	54.5	5.5	9.9
Ходжедк	46.6	4.0	11.5
Среднее	**56.8**	**5.4**	**10.5**
Угли марок А			
Джафаран	55.7	5.0	11.2
Мазино	54.8	5.8	10.1
Бадаму	45.5	5.5	10.1
Среднее	**51.9**	**5.0**	**10.4**

рационно-способные тяжелые редкоземельные элементы были частично вынесены из углей на стадиях углефикации, предшествующих формированию углей изученных марок. По мере возрастания степени угольного метаморфизма от марки ГЖ до антрацитов лантан-иттербиевое отношение практически не меняется как в углях, так и в золе углей Ирана (табл. 2).

Таким образом, проведенные исследования показали, что процессы регионального угольного метаморфизма в Иране приводят к увеличению содержания большинства элементов-примесей в углях, что, вероятно, связано с потерей органической массы и возрастанием зольности. При сравнении содержаний элементов-примесей в золе угля для многих изученных элементов-примесей наблюдается снижение концентраций при увеличении степени углефикации. Отмечено возрастание доли легких лантаноидов по сравнению с тяжелыми и возрастание торий-уранового отношения, обусловленное большей подвижностью урана и тяжелых лантаноидов по сравнению с торием и легкими лантаноидами при угольном метаморфизме.

Литература

1. *Арбузов С. И., Ершов В. В.* Геохимия редких элементов в углях Сибири. Томск, Изд. дом «Д-Принт», 2007. 468 с.

2. *Балашов Ю. А.* Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.

3. Геология и полезные ископаемые зарубежных стран. Вып.1. Минерально-сырьевая база Ирана (твердые полезные ископаемые) / Под ред. В.П. Орлова. М.: ВНИИзарубежгеология, 1993. 300 с.

4. *Goodarzy F., Cameron A. R.* Distribution of major, minor and trace elements in coals of the Kootenay group, Mount Allan, Alberta // Canadian mineralogist, 1987. V. 25. P. 555–565.

5. *Ketris M. P., Yudovich Ya. E.* Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. Coal Geol, 2009. V. 78. P. 135–148.

РАССОЛЬНЫЙ КАТАГЕНЕЗ

Пути формирования рудной минерализации в пределах Ухтинской антиклинальной структуры

Н. В. Берг[1], Н. С. Сиваш[2]
[1] ООО «Геотех-2», Ухта
[2] Ухтинский государственный технический университет, Ухта
Berg-Nadya@yandex.ru, Sivash_Nat@mail.ru

Площадь исследования расположена в пределах западной части Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции, в пределах Ухтинской антиклинальной структуры. В геологическом строении территории принимают участие образования верхнего протерозоя, слагающие фундамент, метаморфизованные в зеленосланцевой фации регионального метаморфизма и прорванные гранитами вендского возраста. Отложения фанерозоя, слагающие платформенный чехол, представлены разнообразными, преимущество нормально-морскими, реже континентальными (песчано-карбонатно-глинистой, кремнисто-карбонатно-сланцевой) формациями палеозоя, прорванные дайками и силами базальтов верхнедевонского возраста, мезозоя и кайнозоя

В пределах исследуемой территории выявлен ряд проявлений и пунктов минерализации полиметаллического характера в карбонатах осадочного чехла, отнесенных нами к миссисипскому формационному типу [5, 6]. Минерализация рудопроявлений вкрапленная, прожилково-вкрапленная, иногда в виде сплошных масс рудных минералов и кальцита в породе и по трещинам, в виде выполнения пор и пустот. Рудная составляющая представлена пиритом, марказитом, гематитом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, арсенопиритом, самородным серебром. Среди нерудных минералов преобладает кальцит, реже отмечаются кварц и халцедон, иногда опал, флюорит, барит.

В пределах исследуемой территории широко развиты разрывные нарушения глубокого заложения, имеющие сложное строение, обусловленное неоднократным обновлением на различных этапах тектономагматической активизации территории. Разломы представляют собой сложную систему нарушений с рядом оперяющих трещин шириной от сотен метров до нескольких километров. Тектоническая трещиноватость характерна для всего платформенного чехла и контролирует локализацию жильных образований и рудную минерализацию.

Места пересечения разрывных нарушений северо-западного (субмеридионального) и северо-восточного простирания характеризуются высокой степенью раздробленности и формируют участки повышенной проницаемости, в пределах которых дебиты отдельных скважин достигали 316 м^3 в сек. Воды водоносных горизонтов нижней части платформенного чехла и фундамента напорные, минерализованные от 44 до 50 г/дм^3, хлоридные натриевые и реже кальциево-натриевые, содержат бром, йод, барий, стронций; в составе газов – метан и гелий. Характерной особенностью подземных вод фундамента является повышенная естественная радиоактивность, источником которой являлись вендские граниты. В Ухтинском районе зафиксирован переток подобных вод фундамента в вышележащие горизонты. Наблюдаются также участки повышенной естественной радиоактивности пород платформенного чехла, которые интерпретируются как участки прорыва термальных вод фундамента на современный эрозионный срез, с формированием на таких участках рудопроявлений полиметаллической специализации.

По мнению большинства геологов, изучавших газово-жидкие включения в минералах Pb-Zn стратиформных месторождений, расчет и математичес-

кое моделирование состава бассейновых вод показали, что рудообразующие флюиды близки по составу водам зон затрудненного водообмена нефтегазоносных бассейнов (НГБ), расположенных в непосредственной близости от них. Представлены воды хлоридными натриево-кальциевыми растворами достаточно широкого диапазона температур (100–140 °С) [4]. Для растворов характерна высокая общая минерализация (до 270 г/кг) и концентрация Pb и Zn до 200 мг/кг. По данным С.А. Данилевского [1] и др. (2003 г.) сходные по составу растворы с общей минерализацией 230–270 г/л (в отдельных пробах 310–408 г/л) и температурой 84.6–116.6 °С на глубинах 4500–5860 м установлены на Вуктыльском и других месторождениях Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПП).

Поступление рудных компонентов к местам формирования оруденения и необходимые для этого температуры обеспечивались гидродинамически сосредоточенными потоками рудоносных флюидов по зонам секущих разломов, которыеиграли роль растворособирающих, транзитных и рудоконтролирующих структур [1]. Растворы (рассолы) стратиформных свинцово-цинковых месторождений по данным А. И. Донца формировались из седиментогенных вод при диа-катагенезе пород осадочных, в том числе нефтегазоносных, бассейнов [2]. Источником рудных элементов в седиментационных рассолах могли служить вмещающие породы. В частности, присутствие в карбонатных породах рудных элементов в мобилизуемой форме создает предпосылку их эпигенетической концентрации в форме стратиформных месторождений. Термодинамические расчеты показывают, что формирование высоких концентраций Zn, Cu, Pb, Fe (n 10 – n 100 мг/л) в поровых рассолах седиментационных бассейнов является закономерным геохимическим следствием их диа- и катагенетической метаморфизации в осадочных бассейнах. При такой метаморфизации рудные элементы выщелачиваются из вмещающих пород совместно с Ca. Хотя этот процесс фиксируется регионально, наиболее ярко он проявлен в толщах с эвапоритами [7].

Подобного рода эвапориты установлены в пределах Печорской синеклизы, где пласты солей имеют мощность порядка 50–100 м. Однако Дж. С. Хенер (1982) отмечает, что соленые воды известны и в регионах, где отсутствуют эвапориты. При фильтрации захороненных вод с обычной соленостью через глинистые породы воды обогащаются K, Na, Mg, Ca, SO_4 (мембранный эффект) и превращаются в рассолы. При этом характерно обогащение калием и кальцием относительно натрия, связанное с меньшими размерами иона Na^+, которые способствовали его миграции. Седиментогенные воды (поровые, физически и химически связанные) содержатся в значительном количестве в глинистых, карбонатных и песчаных осадках морских бассейнов. При диакатагенезе захороненные осадки уплотняются и отдают воду (в основном, поровую и пленочную). Экспериментальными исследованиями В. Д. Ломтадзе было показано, что глины, подвергшиеся уплотнению при нагрузке 300 кг/см, выделяют 0.37 $м^3$ воды на 1 $м^3$ осадков [2].

По данным рентгеноструктурного и минералогического анализов в пределах рудопроявления «Курские Дачи», «Ниаель» и в отложениях по берегу р. Чуть установлены гипс, доломит, гематит, хлорит, барит, полевые шпаты, что позволяет предположить протекание процессов рассольного катагенеза. Известно, что минеральными индикаторами рассольного катагенеза являются гипс, доломит, целестин, а также: эпигенетический барит и гематит; некоторые слоистые силикаты, обогащенные Na (парагонит) и Mg (хлорит); некоторые геохимические особенности слоистых силикатов (присутствие в них Rb и Cs), аутигенные полевые шпаты и турмалин; эпигенетический флюорит [7]. Характерными признаками рассольных доломитов, в отличие от первичных пелитоморфных, являются: значительные колебания концентрации Mg в пределах небольших объемов породы. Отсюда – пятнисто-мозаичное распределение доломита в толще, присутствие ассимилированных остатков нормально-морской фауны, скрадывание первичной слоистости, часто относительно крупный размер доломитовых кристаллов, сахаровидный облик пород, часто повышенная пористость [7]. Действительно, для пород сирачойской и доманиковой свит характерны такие эпигенетические изменения, как укрупнение кристаллов доломита до 1–1.5 см, сильная закарстованность и «песчаниковидный» их облик, а в пределах сирачойской свиты встречены «узорчатые известняки» и кокардовые текстуры.

Основным источником энергии для перемещения рудоносных растворов из наиболее погруженных частей НГБ в направлении Тимана и Омра-Сойвинского поднятия явились аномально высокие пластовые давления, создаваемые элизией и (или) поступлением растворов из нижележащих образований осадочного чехла и фундамента по системам разрывных нарушений или в результате естественного гидроразрыва пласта [1].

Кроме того, для Тимана и южной части примыкающей к нему Ижма-Печорской впадины (синеклизы), на механизм действия элизионной гидродинамической системы накладываются термогидродинамические (термоконвекционные) системы. В качестве одного из доказательств функционирования термоконвекционной рассольной системы Ч. Спиракис и А. Хейл считают наличие в докембрийском фундаменте рассолов со следами нефти на глубине 600 метров ниже его поверхности [4]. Что касается Ухтинской складки, то в водах фундамента

до глубины ~500 метров не только наблюдались многочисленные газо- и нефтепроявления, но и была получена фонтанная нефть [3].

Анализ фактического материала показал, что одни и те же поперечные зоны северо-восточного простирания контролируют на Южном Тимане распространение радиоактивных вод, в Ижма-Печорской синеклизе распространение нефтяных и газовых месторождений, а на бортах положительных структур – рудопроявления и месторождения асфальтита. В пределах самих положительных структур к участкам пересечения поперечных зон с разломами северо-восточного простирания приурочены рудопроявления и пункты минерализации цинка. Причем схема выделения минералов сохраняется: сульфиды (прежде всего пирит) → кальцит → асфальтит. В скважинах северо-восточного крыла Ухтинской складки установлена связь интервалов с обильной сульфидной минерализацией и различными нефте-газопроявлениями, причем нередко отмечается их совместное нахождение в одном интервале, в том числе и в фундаменте, хотя чаще нефтегазопроявления занимают более низкое гипсометрическое положение. Минерализация пор и трещин приводит к снижению фильтрационно-ёмкостных свойств разреза и формирует покрышку, под которой скапливаются углеводороды.

Таким образом, четко прослеживается факт совместной миграции рудного вещества и углеводородов, что подтверждается ревизией документации керна скважин.

Литература

1. *Данилевский С. А., Склярова З. П., Трифачев Ю. М.* Геофлюидальные системы Тимано-Печорской провинции. Ухта: ГУП «Тимано-Печорский научно-исследовательский центр», 2003. 298 с.

2. *Донец А. И.* Стратиформные свинцово-цинковые месторождения в карбонатных толщах: Типизация и основы прогнозов: автореферат дис. док. геол.-мин. Наук. М.: 2003. 50 с.

3. *Вокуев Л. А., Алексеев В. Н., Овчинников Э. М.* и др. Геологическое строение северо-восточного склона Южного Тимана и предпосылки к проведению дальнейших поисково-разведочных работ на нефть и газ. 1979. УФ Комигеолфонда.

4. *Ручкин Г. В., Донец А. И.* Стратиформные свинцово-цинковые месторождения в карбонатных толщах. М.: ЦНИГРИ, 2002. 123с.

5. *Сиваш Н. С., Берг Н. В.* Миссисипский тип полиметаллического оруденения в карбонатах Ухтинской площади/ Научно-техническая конференция: Сборник научных трудов. Ухта: Изд-во УГТУ, 2010. С. 135–139.

6. *Сиваш Н. С., Берг Н. В.* Оруденение миссисипского типа: поисковые критерии, поисковые признаки / Научная Всероссийская конференция с международным участием «Новые горизонты в изучение процессов магмо- и рудообразования»: Материалы конференции. М: ИГЕМ РАН, 2010. С. 205–207.

7. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимическая диагностика литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 740 с.

Рассольный катагенез нижнепермских отложений юго-востока Днепровско-Донецкой впадины

Н. П. Сюмар, С. Н. Стадниченко

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

siumar@meta.ua, stadnik_sm@ukr.net

Особенностью Днепровско-Донецкой впадины (ДДВ) является наличие мощных толщ верхнедевонских и нижнепермских соленосных отложений, а подземные воды (рассолы) характеризуются значительной изменчивостью минерализации и содержания макро- и микрокомпонентов. В связи с этим возникает необходимость в рассмотрении катагенеза с учетом влияния галогенных пород (пластового и штокового залегания) на общие гидрохимические и гидродинамические условия и дальнейшие преобразования в системе «рассол–порода».

В изучаемом разрезе нижнепермской подсолевой толщи зафиксирован ряд минеральных новообразований, объяснить которые с позиций стадиальных литогенетических преобразований исходных отложений довольно сложно. К ним относятся минералы, выполняющие поры и трещины в теригенних породах: доломит, ангидрит, барит, целестин, галит, сильвин, вторичные сульфатный и галитовый цементы. Данные факты находят объяснение, если допустить миграцию в под- и околосолевые отложения межкристальных рассолов из верхней галогенной толщи в пластовые воды (что значительно повышает их минерализацию) и/или влияние рассолов выщелачивания галогенных отложений пластового залегания и соляных штоков. А. А. Махнач объединил понятием «**галокатагенез**» совокупность катагенетических изменений, которые происходят под влиянием поступления рассолов разного генезиса в над-, меж- и подсолевые отложения системы

«рассол–порода» [3]. В. Н. Холодов выделил данный тип катагенеза как «рассольно-гравитационный» для осадочных бассейнов инфильтрационного типа [5].

Нижнепермский комплекс с угловым и стратиграфическим несогласием залегает на каменноугольных отложениях. Терригенная красноцветная (картамышская) формация сложена аргиллитами, аргиллитоподобными глинами, песчаниками и алевролитами с подчиненными пластами терригенно-карбонатных и терригенно-сульфатных пород; образованиями континентальных, переходных и морских фаций. На красноцветной формации с трансгрессивным несогласием залегает галогенная. Нижнепермская галогенная формация делится на две субформации: соленосную (никитовская и славянская свиты) и калий-магниеносную (краматорская свита). Соленосная субформация представлена чередованием пластов каменной соли, известняков, аргиллитов, мергелей, ангидритов, галопелитов. На размытой поверхности палеозоя с угловым и стратиграфическим несогласием залегает дроновская свита триасовой системы [1, 2].

В пределах исследуемого разреза выделяется верхнекаменноугольно-нижнепермский водоносный комплекс, преобладают воды смешанного генезиса – смеси древнеинфильтрогенных, седиментогенных и литогенных вод [6]. Вертикальная гидродинамическая и гидрохимическая зональность нарушается в районах развития солянокупольных структур. Водоносными являются песчаники, трещиноватые доломиты, ангидриты и известняки с плотными водонепроницаемыми толщами ангидритов, доломитов и каменной соли. Пластовые воды нижнепермских отложений представлены высокоминерализованными, преимущественно хлоркальциевыми рассолами (74–323 г/л), максимальная минерализация связана с зонами распространения галогенных отложений, по мере погружения толщ отношение rNa/rCl снижается от 0.99 до 0.46. На участках распространения гипсов и ангидритов встречаются рассолы с повышенным содержанием сульфатов.

Комплекс аналитических исследований пород включал петрографические и структурно-текстурные, минералогический, рентген-дифрактометрический, спектральный анализы. Особое внимание уделялось изучению минеральных новообразований в порах с помощью EDS+WDS, с микроанализатором системы INCA Energy+ на базе сканирующего электронного микроскопа JEOL-6490 LV (лаборатория физических методов исследований ИГН НАН Украины) – рис. 1.

Карта минерализации подземных вод (рис. 2) построена с использованием математического аппарата программного комплекса Spatial Analyst, ArcView 3.2a. По результатам электронномикроскопических исследований порового (межзернового, микротрещинного) пространства и химического состава аутигенных минералов в отложениях галогенной формации (песчаниках славянской свиты) минеральные продукты галокатагенеза представлены кристаллами доломита (ромбоэдрами) и кристаллами галита (Рябухинская и Копыловская площади, рис. 1 *а, г*); в глинистых породах минеральные продукты галокатагенеза не обнаружены, в песчаниках никитовской свиты установлены вторичный галитовый цемент (Чутовская площадь), а в

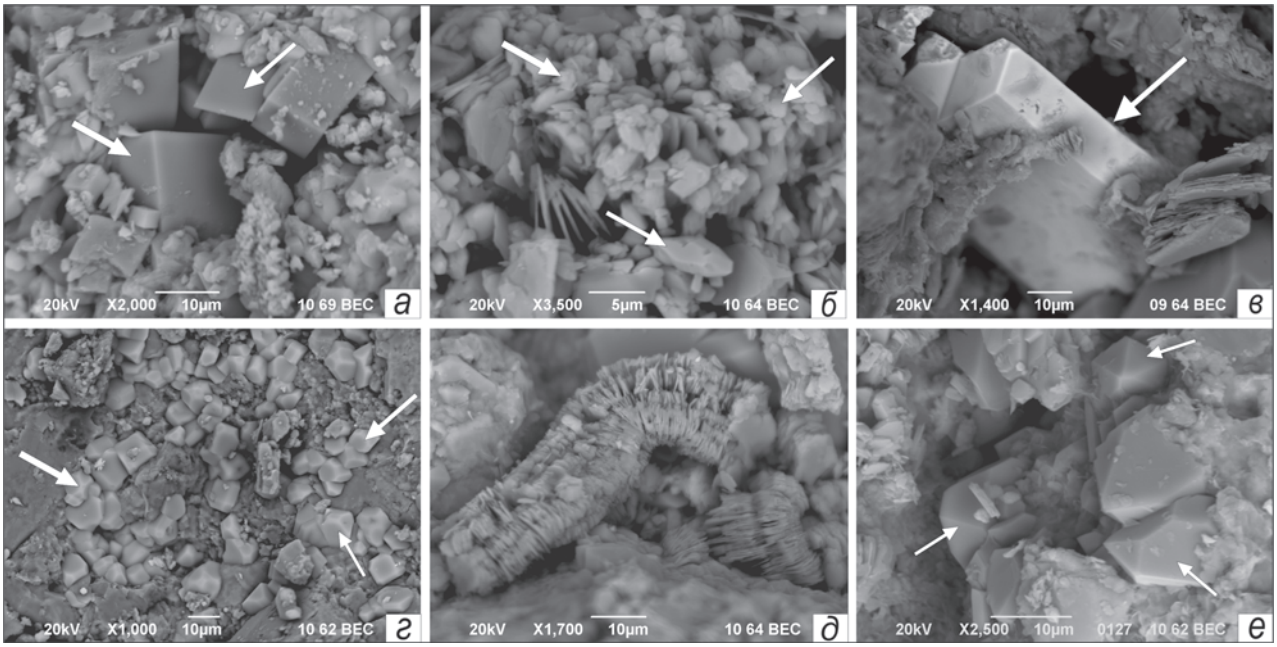


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки минеральных новообразований: *а* – доломит, скв. Копыловская-31 (инт. 2644–2650 м); *б* – ангидрит, скв. Северо-Волвенковская-54 (инт. 1373–1381 м); *в* – барит, там же; *г* – галит, скв. Рябухинская-208 (инт. 2751–2758 м); *д* – структурированный иллит, скв. Северо-Волвенковская-54 (инт. 1373–1381 м); *е* – образование идиоморфного кварца, скв. Кобзевская-50 (инт. 3434–3442 м)

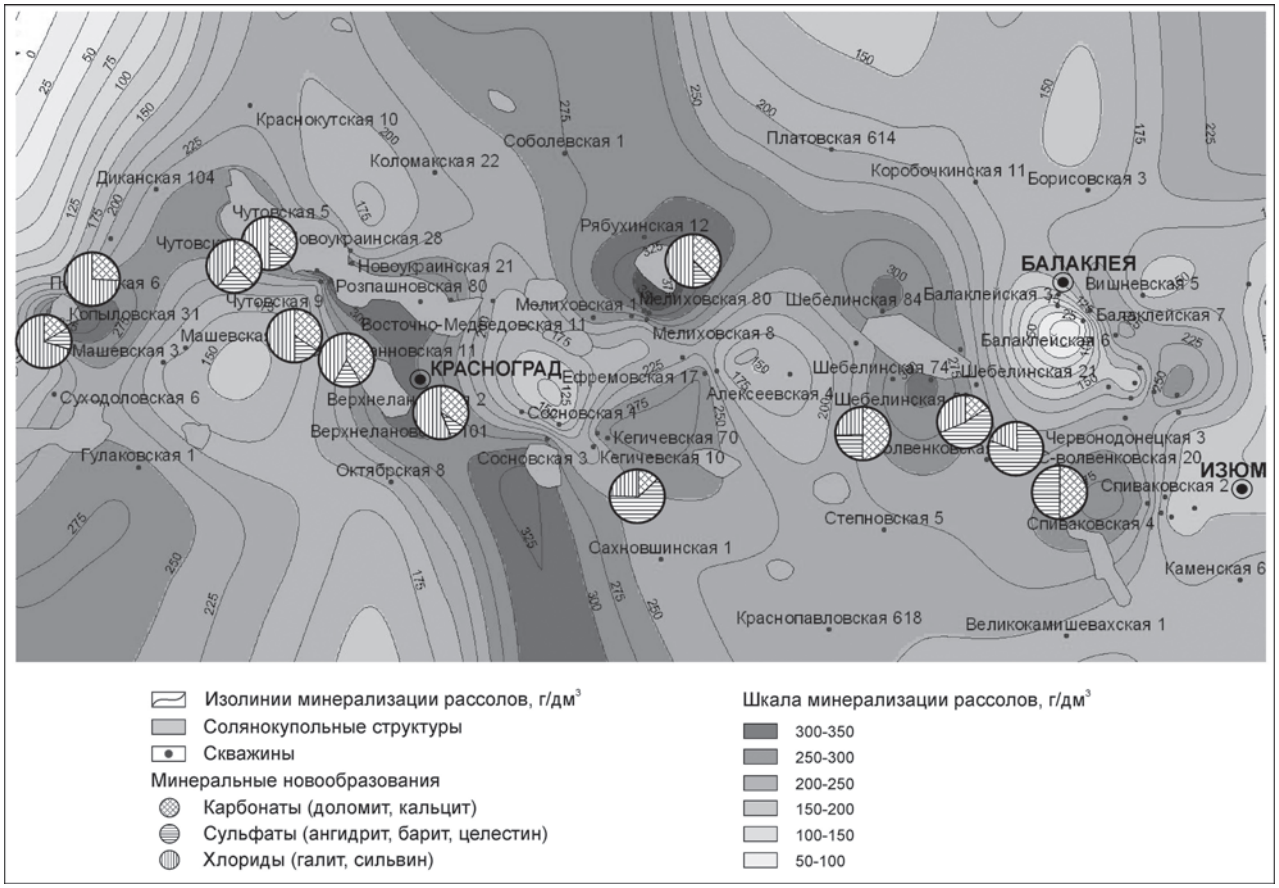


Рис. 2. Карта изогипс минерализации рассолов верхнекаменноугольно-нижнепермского водоносного комплекса юго-востока ДДВ и распространение минеральных новообразований в нижнепермских отложениях

аргиллитах и алевроаргиллитах – новообразования ангидрита (Кобзевская площадь). В песчаниках и алевропесчаниках картамышской свиты выявлены новообразованные кристаллы доломита, ангидрита, барита, целестина и галита, выполняющие поровое пространство (рис. 1 *б, в*), в глинистых отложениях этой красноцветной формации, распространены металлические образования. Данные минеральные новообразования обнаружены на фоне стадиальных катагенетических изменений, фиксируемых по образованию иллита (рис. 1, *д*), железистого хлорита, поликристаллов каолинита и кристаллов кварца (рис. 1, *е*).

Обнаруженые ромбоэдры неметасоматического *доломита* могли сформироваться в результате синтеза из ионов Mg^{2+}, Ca^{2+} и CO_3^{2-}, присутствующих в рассолах. В отличие от метасоматической реакции доломитизации все исходные вещества реакции доломитообразования находятся в жидкой фазе. Так, в образце песчаника из скв. Копыловская-33 (инт.2644-2650 м) обнаружены новообразования доломита – ромбоэдрические кристаллы правильной формы, которые выполняют поровое пространство. Доломитизация происходила вследствие осаждения минералов из межсолевого рассола отложений славянской свиты с минерализацией 281 г/л и значительным содержанием ионов кальция (41 г/л) и магния (7.9 г/л).

Резкое изменение гидрогеохимических условий в меж- и подсолевых отложениях связана с поступлением в эти толщи межкристальных рассолов сульфатной стадии осолонения бассейна галогенеза, рассолы имели общую концентрацию солей 140–280 г/л, основную роль в их химическом составе сыграли сульфаты кальция, содержание которых было близко к насыщению, и магнию, меньшую – хлориды магния и других щелочных металлов. Основным следствием их влияния на подстилающие системы в условиях нарастающих температур было образование *ангидрита*, реже *целестина* и *барита* [4]. Эти новообразования найдены в образцах алевропесчаников и алевролитов с Кобзевской и Северо-Волвенковской площадей, с минерализацией пластовых рассолов 153.84–217.,81 и 231.1 г/л соответственно. О высоком содержании сульфатов в пластовых водах свидетельствует значительное содержание сульфат-иона (3840.89 мг/л) в поровом растворе из образца аргиллита с Северо-Волвенковской площади.

Распространенность вторичного *галита* на площадях, где минерализация подземных вод превышает 270–280 г/л (Копыловская, Веснянская, Марьяновская, Ланновская, Рябухинская, Северо-Волвенковская (северный блок структуры), Западно-Спиваковская) также указывает на поступление рапных рассолов, в особенности в приразломных зонах.

На основе анализа карты минерализации подземных вод (рассолов) в комплексе с литологическими данными (рис. 2) установлено преобладание новообразований сульфатов – ангидрита, барита и целестина в пределах площадей, где отсутствуют соляные штоки и наиболее интенсивное проявление галокатагенеза в разрезах, приуроченных к солянокупольным образованиям верхнедевонской галогенной формации (новообразования галита и доломита).

Таким образом, обнаруженные минеральные новообразования являются индикаторами галокатагенеза; они сформировались в результате взаимодействия в системе «рассол–порода» (преимущественно процессов обменной адсорбции и осаждения из перенасыщенных растворов).

Установлено, что процессы галокатагенеза проявляются во всем интервале распространения формаций (1150–4510 м), имеют структурно зависимый характер, связанный с локальными участками поступления рассолов (зонами микротрещиноватости в слабопроницаемых пластах, трещинами, разломами, зонами боковых контактов солянокупольных структур).

Литература

1. *Айзенверг Д. Е, Берченко О. И., Бражникова Н. Е.* и др. Геология и нефтегазоносность Днепровско-Донецкой впадины / Стратиграфия. Киев: Наук. думка, 1988. 148 с.

2. *Кореневский С. М., Бобров В. П., Супрунюк К. С., Хрущов Д. П.* Галогенные формации северо-западного Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины. М.: Недра, 1968. 238 с.

3. *Махнач А. А.* Постседиментационные изменения межсолевых девонских отложений Припятского прогиба. Минск: Наука и техника, 1980. 200 с.

4. *Махнач А. А.* Стадиальный анализ литогенеза. Минск: БГУ, 2000. 255 с.

5. *Холодов В. Н.* Новое в познании катагенеза. Сообщ. 1. Инфильтрационный и гравитационно-рассольный катагенез / Литология и полез. ископаемые, 1982. № 3. С. 3–22.

6. *Швай Л. П.* Подземныые воды Днепровско-Донецкой впадины в связи с нефтегазоносностью. М.: Недра, 1973. 104 с.

ФЛЮИДНЫЙ ЛИТОГЕНЕЗ

Аргиллизитовые флюидолиты Торгашинского месторождения известняка (Восточный Саян) и их минералого-геохимические особенности

С. С. Бондина[1], С. А. Ананьев[1], Т. А. Ананьева[2], Р. А. Цыкин[1]

[1] Сибирский федеральный университет, Красноярск

[2] Красноярский государственный педагогический университет им. В. П. Астафьева, Красноярск

srk_sibir@mail.ru., sananiev@mail.ru., tananeva@mail.ru, Rtsykin@sfu-kras.ru

На правобережье р. Енисей у южной окраины г. Красноярска, в пределах Торгашинского хребта, находится толща известняков карбонатной формации, относимая к торгашинской свите. Известняки являются цементным и, участками, флюсовым сырьем, используемым предприятиями Красноярска. Они вскрыты карьерами «Увал Промартели», «Цветущий лог», «Черный мыс». Наличие столь крупных горных выработок позволяет изучать карбонатную толщу с вертикальным размахом почти в двести метров.

Торгашинское месторождение находится в пределах Красноярского антиклинория в северо-западной части Восточного Саяна и расположено в поле распространения торгашинской и шахматовской свит нижнего кембрия, слагающих единую карбонатную толщу. Общая площадь распространения толщи на водоразделе рек Енисей и Базаиха составляет около 50 км^2. Она сложена, в основном, известняками с линзами и прослоями доломитовых известняков и доломитов, с единичными прослоями брекчированных известняков, алевролитов, песчаников. Рельеф местности здесь предгорный с высотными отметками вершин до 616 м и относительными превышениями до 400 м.

Одной из особенностей торгашинских известняков является их красноцветность. Они имеют красновато-коричневую, коричневую, бурую окраску с вариацией цвета от светлого до темного разной интенсивности. Однако изучение обнажений показало, что известняк окрашен ожелезненным аргиллизитом, заполняющим все проницаемые пути – от тончайших трещин до жильных тел, часть которых может содержать кальцитовые ониксы и зоны дробления. Сами же известняки скрыто-мелкозернистые серые с оттенками различных тонов – от обычных светло-серых до более редких темно-серых. Текстуры породы: массивная, пятнистая, иногда брекчиевидная и довольно редко неотчетливо-слоистая. Такие текстуры характерны для известняков сложного рифогенно-хемогенного генезиса.

Отбор аргиллизитов осуществлялся во всех трех карьерах. Пробы представлены глинами либо сильно аргиллизированными породами. Отобраны они с бортов карьеров с поверхности известняка, из трещин, зон дробления, цемента флюидолитов, темноокрашенных ониксов, полостей кальцитовых жеод. Все пробы для выделения аргиллизитов и удаления кальцита подверглись кислотному растворению. До и после обработки соляной кислотой проводился весовой анализ проб. Он показал, что содержания кальцита варьируют от 5.26 % до 98.68 % при среднем значении 66.65 %.

Подготовленные пробы (31) аргиллизитов были проанализированы в Лаборатории рентгеновских методов исследований Центра коллективного пользования СФУ и в центре коллективного пользования (ЦКП) «Аналитический центр геохимии природных систем» Томского государственного университета с использованием методов: рентгеноспектрального элементного анализа (РСА); рентгенофазового анализа (РФА); синхронного терми-

ческого анализа (СТА) и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Изучение минерального состава аргиллизитов [1] методом количественного РФА показало, что во всех пробах присутствуют только два минерала (масс. %) – кварц (37.0–77.7) и каолинит (9.9–47.,2), в 26 пробах есть мусковит (1.44–18.0) и анатаз (0.34–1.40), в 25 – гематит (0.49–7.61), в 22 – иллит (1.14-9.22), а также сидерит в 14 пробах (0.34–2.46). Остальные минералы встречены в единичных (1–5) пробах. Всего установлено, вместе с перечисленными, 28 минералов. Среди них магнетит в пяти пробах, рутил и лизардит в четырех, в трех – нонтронит, тосудит, клинохлор, в двух – анкерит и гиббсит, в одной – тальк, монтмориллонит, фаялит, ортоклаз, бертьерин, берналит, андрадит, авгит, арагонит, гояцит, диопсид, магнезиокафролит. Термический ТГ/ДТА анализ проб подтвердил присутствие во всех пробах каолинита по наличию эндотермических пиков в диапазоне 530–572 °С со средним значением потери массы 5.3 %. В некоторых пробах подтверждено присутствие кальцита и сидерита.

Анализы позволили выбрать 18 проб, которые можно считать типичными аргиллизитами торгашинской толщи. Они отобраны из аргиллизированных известняков, кальцитовых ониксов и цемента аргиллизит-известняковых флюидолитов. Данные рентгеноспектрального элементного анализа (РСА) этих аргиллизитов выявляют следующий состав в % масс. (n/x_{min}-$x_{max}/x_{сред.}$): O – (18/52.30–58.76/56.01); Si – (18/23.50–33.05/27.59); Al – (18/5.63–11.47/8.83); Fe – (18/0.83–4.85/2.59); C – (17/1.44–3.32/2.52); K – (18/0.04–1.64/0.75); Ti – (18/0.11–0.76/0.44); Ca – (18/0.03–1.64/0.45); Mg – (18/0.01–0.56/0.21); Na – (13/0.03–0.08/0.05); Mn – (13/0.01–0.04/0.02); P – (1/0.03); Sr – (1/0.02). Корреляционный анализ показывает, что на уровне значимости $R_{0.05}$ = 0.49 значимые отрицательные корреляционные связи установлены между кислородом и Fe, Ca, Mn, а также кремнием и Al, Fe, Ti, Ca. Положительные значимые связи установлены между железом и Ca, Mn и очень сильная – между K и Mg. Кластерный анализ выявляет три положительно связанные группы элементов: P-Sr-O-Si; K-Mg-C-Na; Fe-Mn-Ca-Ti-Al, имеющие между собой отрицательные связи, значимой из которых является связь последней группы элементов с двумя первыми. Исключив из рассмотрения элементы-примеси, можно утверждать наличие значимых отрицательных корреляционных связей между минералообразующими Fe–Ti и O–Si, а также между Si и Al.

Минералогический анализ данной выборки из 18 проб аргиллизитов по результатам РФА выявляет следующий состав в весовых % (n/x_{min}–$x_{max}/x_{сред.}$): кварц (18/43.7–71.1/58.2); каолинит (18/9.9–47.2/29.5); мусковит (17/1.44–8.13/4.16); иллит (15/1.14–9.22/4.65); гематит (18/0.54–4.65/2.55); анатаз (18/0.38–1.06/0.71); сидерит (11/0.34–1.85/0.65); кальцит (5/0.18–1.26/0.74); рутил (4/1.23–2.32/1.59); лизардит (2/1.20–1.52/1.36); магнетит (2/0.28–0.59/0.44). Статистическая обработка этих данных в виде расчета корреляционной матрицы выявляет значимые корреляционные связи: отрицательные между кварцем и каолинитом, гематитом и анатазом, каолинитом и мусковитом, и положительные – между каолинитом и гематитом, гематитом и сидеритом.

Нашла объяснение сильная отрицательная связь между Si и Al (R = –0.63), что противоречит совместному нахождению этих элементов в породообразующих минералах – каолините, мусковите, иллите. Причина заключается в сильной отрицательной корреляционной связи двух главных породообразующих минералов – кварца и каолинита (R = –0.83). Разное поведение Si и Al в аргиллизитах отмечалось и обсуждалось ранее в работах многочисленных исследователей, что отражено в обзорах М. В. Борисова на страницах «Геовикипедии» (wiki.web.ru).

Для анализа поведения редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных типах торгашинских пород (23 пробы) была построена диаграмма «атомный номер–нормализированное содержание элемента» (рис. 1). Все кривые имеют слабый отрицательный наклон с более или менее четко выраженной отрицательной европиевой аномалией, что свидетельствует о небольшом обеднении тяжелыми РЗЭ. На фоне стандартных закономерностей выделяется ряд резких аномалий. Во всех типах торгашинских пород наблюдаются резкие пики положительной эрбиевой аномалии. Кроме этого все карбонатные породы характеризуются резкой отрицательной цериевой аномалией.

Кальцитовые ониксы имеют явно выраженную положительную празеодимовую аномалию, а крупнокристаллический кальцит имеет резкий отрицательный неодимовый пик. Это несколько противоречит утверждению, что РЗЭ являются одними из наименее подвижных элементов, на которые слабо влияют процессы гидротермального изменения.

Обращает на себя внимание практически полное сходство кривых распределения РЗЭ в кальцитовых известняках и ониксах, хотя рисунок последних вызван примесями аргиллизитов. Это свидетельствует о том, что содержание последних несущественно и не влияет кривую ониксов. На этом фоне аномальной выглядит кривая жильного крупнокристаллического кальцита, она в большей степени близка к кривой аргиллизитов. Вероятно, это связано с непредставительностью выборки, состоящей всего лишь из двух проб, причем одна из них была аргиллизирована. В целом, к геохимическим особенностям торгашинских пород следует отнести контрастную положительную эрбиевую аномалию и отрицательную цериевую.

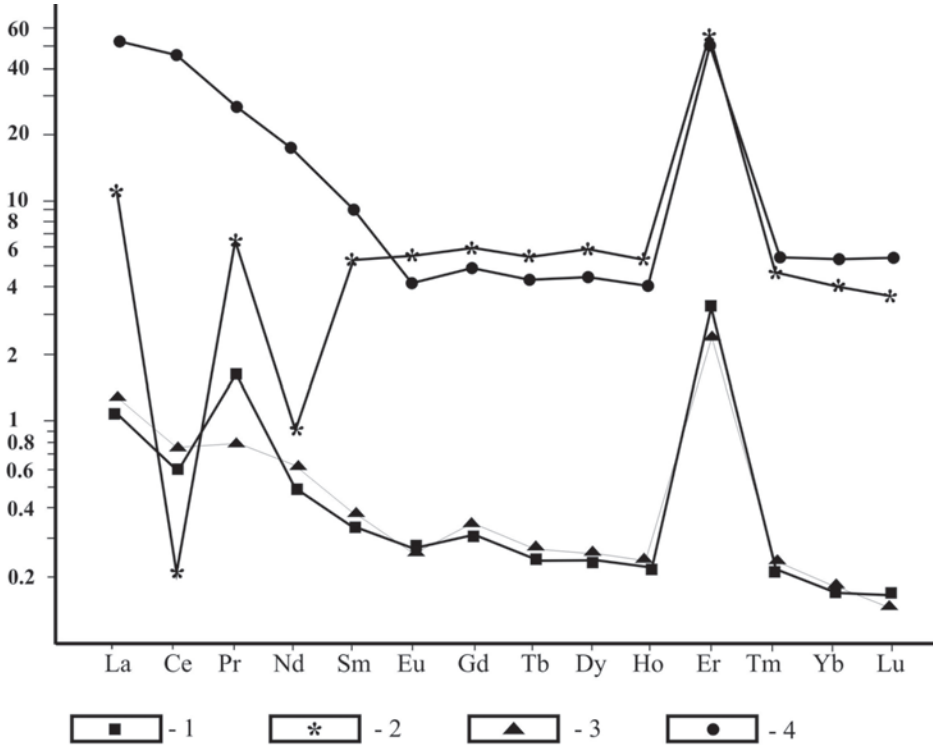


Рис. 1. Кривые распределения редкоземельных элементов, нормированные по хондриту [Wakita et al., 1971] : 1 – кальцитовый оникс; 2 – кристаллы кальцита; 3 – кальцитовый известняк; 4 – аргиллизиты

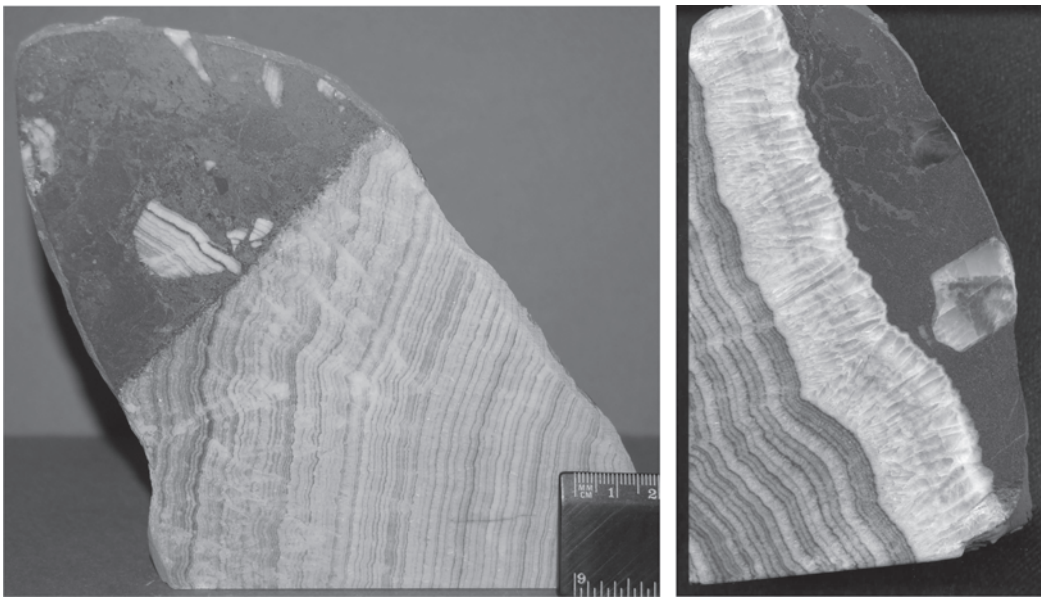


Рис. 2. Примеры дробления пород с поглощением аргиллизитовой массой обломков оникса, кристаллов кальцита и известняка

Итак, исследования показывают, что глинистые продукты в торгашинских известняках являются типичными железистыми аргиллизитами кварц-каолинитового парагенезиса. Однако необычен механизм аргиллизации. Традиционно аргиллизация осуществляется путем метасоматического замещения пород. В нашем случае известняки не замещаются, а импрегнируются глинистыми продуктами. Аргиллизация торгашинских известняков связана с этапом среднепалеозойской (O_1–S_2) тектоно-магматической активизации региона и имеет стадийный характер. Тектоническая деформация и дробление карбонатной толщи сопровождались внедрением напорных низкотемпературных гидротерм, содержащих аргиллизитовую массу. Этот процесс носил флюидизатно-эксплозивный характер и привел к появлению флюидолитов [2]. По механизму образования аргиллизиты можно считать особым типом флюидолитов, которые формируют как самостоятельные тела, так и выступают в качестве цемента псаммито-псефитовых известняковых флюидолитов.

Стадийность процессов аргиллизации проявляется в том, что на первом этапе образования флюидизатно-эксплозивных пород в обломках не встречаются ониксы, жильный и друзовый кальцит. На втором этапе в телах аргиллизитов образуются кальцитовые ониксы. Геологические наблюдения позволяют утверждать, что и впоследствии, в процессе тектонических деформаций и дробления пород, пластические аргиллизитовые массы перемещались и перераспределялись. Позднее дробление сопровождалось заполнением свободного пространства пластичной массой аргиллизитового материала, содержащего обломки оникса, кристаллов кальцита и известняка (рис. 2).

Литература

Бондина С. С., Ананьев С. А., Ананьева Т. А., Цыкин Р. А. Аргиллизиты Торгашинского месторождения известняка / Вестник Красноярского государственного педагогического университета им. В. П. Астафьева, 2013. № 3 (25). С. 250–255.

Цыкин Р. А., Бондина С. С., Ананьев С. А. Флюидолиты и другие гидротермалиты Торгашинской карбонатной формации нижнего кембрия (Восточный Саян) / Вестник Красноярского государственного педагогического университета им. В. П. Астафьева. 2012. № 3 (21). С. 332–339.

Флюидный катагенез палеозойских граувакк Боровской (юго-запад Западной Сибири) и Магнитогорской (Южный Урал) структур

Л. В. Кокшина, Г. А. Мизенс

Институт геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург

kokshina@igg.uran.ru

Ассоциации аутигенных минералов в составе песчаных пород нередко свидетельствуют о влиянии различных наложенных процессов на фоновый ката- и метагенез этих образований. Признаки такого воздействия прослеживаются и в верхнедевонских и нижнекаменноугольных песчаниках Боровской и Магнитогорской структур, которые по составу отвечают петрокластической разновидности полевошпатовых и кварц-полевошпатовых граувакк, по классификации В. Н. Шванова [15], реже собственно грауваккам [6, 9].

Так, на некоторых участках разреза **Боровской зоны** в псаммитах присутствует аномальный набор вторичных минералов, прослеживающийся либо по всей толще (более 2000 м), либо встречающийся локально независимо от состава пород, что не согласуется с общей картиной постдиагенетических преобразований, которые по комплексу аутигенных минералов и по отражательной способности витринита отвечают уровню мезокатагенеза ($МК_{2-3}$).

В составе граувакк этой зоны обращают на себя внимание выделения цеолитов – клиноптилолита, в количестве до 30 % от объема породы, а также, в некоторых порах, натролита [7], которые были встречены лишь в одном участке, среди нижневизейских красноцветных образований. В то же время состав аллотигенных компонентов этой породы не отличается от выше- и нижележащих песчаников, в рентгенограммах которых только иногда содержатся незначительные следы анальцима, несмотря на обилие свежих плагиоклазов и обломков вулканитов. Здесь же встречаются кристаллы сфалерита. Гнезда и микроскопические вкрапленники последнего обнаружены и в других частях палеозойского разреза. В том числе, их можно встретить в карбонатных толщах. В порах по всему разрезу встречается пирит и халькопирит, иногда минералы титана (по-видимому, брукит). В карбонатах и песчаниках местами присутствуют небольшие агрегаты фиолетового флюорита. В глинистых породах и песчаниках в визейской части разреза нередки выделения барита и целестина, как в виде отдельных кристаллов и агрегатов из нескольких кристаллов, вкрапленных в породе, так и агрегатов, выполняющих пустоты, а иногда и трещины. Характерно наличие пятнистого кальцитового цемента, каолинита в составе цемента и в порах, кристаллов ангидрита, появляющихся местами в виде порового и пойкилобластового цемента в песчаниках, а также в порах и полостях в карбонатах, в том числе, местами частично замещая ромбические кристаллы доломита.

Степень фоновых преобразований песчаников **Магнитогорской мегазоны** соответствует позднему катагенезу ($МК_{3-5}$), что было установлено по составу и особенностям новообразований [6]. В отличие от пород Боровской зоны, наложенные процессы не оставляют здесь улик в виде атипичного минералообразования. Однако, несмотря на устойчивый состав аллотигенных компонентов в рядом расположенных разрезах или участках пород, иногда наблюдается резко различная насыщенность аутигенными минералами (пренитом, пумпеллиитом, эпидо-

том, кварцем и кальцитом). Особенно характерны в этом отношении песчаники западных разрезов ирендыкской свиты и рыскужинской толщи, измененные до стадии метагенеза ($АК_1$), тогда как стратиграфически более древние образования (ильтибановская и мансуровская толщи) менее изменены.

Другой необычный факт, несоответствующий общей картине изменений пород – это присутствие в составе улутауской свиты (например, в нижнем течении р. Таналык) и ильтибановской толщи (р. Урал напротив с. Ильтабаново) участков с резко повышенным содержание пренита и пумпеллиита. Так, в песчаниках улутауской свиты обнаружены ориентированные цепочки светлых изометричных пятен диаметром до нескольких миллиметров, сложенных в основном пренитом. Этот новообразованный алюмосиликат в пределах светлых пятен, в отличие от основной массы породы, слагает агрегаты крупных розеток и лейст (до 0.5 мм). Вдоль упомянутых цепочек отмечается также насыщение породы пумпеллиитом (густоокрашенным, с размером чешуй до 0.3–0.4 мм). В верхней части ирендыкской свиты у оз. Кара-Балык-Ты, как и в песчаниках ильтибановской толщи и улутауской свиты, часто встречаются прерывистые и сплошные полосы, обогащенные пренитом. Эти полосы, толщиной до 5–6 см, ориентированы параллельно напластованию. О влиянии наложенных процессов свидетельствуют также неравномерное распределение кальцита и аутигенного кварца. В пределах однородных толщ девонского разреза Магнитогорской мегазоны насыщенность пород этими минералами может значительно варьировать – от первых процентов до 10–12 % (кварц) и 15–25 % (кальцит).

Схемы протекания наложенных («наложенно-эпигенетических») процессов в различных системах подробно рассматриваются Б. А. Лебедевым [8], подчеркивающим, однако, что в естественной среде редко удается наблюдать их в «чистом виде», обычно имеет место смешение нескольких процессов. Кроме того, для некоторых осадочных бассейнов он разработал модели развития вторичных преобразований. С помощью одной из таких моделей (разделенной на несколько этапов) можно попытаться объяснить процессы, протекавшие в Боровской зоне. Так, первый этап характеризуется значительным влиянием реакций типа вода–порода, связанные с поступлением из фундамента углекислоты. С этим этапом связана активная локальная карбонатизация и каолинитизация, на что обращают внимание многие исследователи [11, 13, 14, 19 и др.]. Второй этап (доминирование реакций порода–углеводороды с образованием залежей углеводородов) слабо выражен на изученной территории. Третий этап связан с «компрессионным эпигенезом» (реакции в системе воды–воды) [8]. Он выражен в подъеме вод из нижней части разреза, а также из фундамента в ходе тектонической активизации. При этом происходит миграция и рассеяние УВ, что выражено в постоянном присутствии битумного вещества в порах, а также в виде пленок по поверхностям многочисленных стилолитов и парастилолитов в зауральских породах. С этим же этапом связаны процессы рудообразования [3, 5, 8, 10, 13 и др.]. Присутствие рассеянных сульфатов в Боровской зоне, вероятно, связано с окислением различных сульфидов, ряд устойчивости которых объясняет существенное сохранение пирита и рассеянное присутствие сфалерита [2]. Следует отметить, однако, что существуют и другие модели развития наложенных изменений, в том числе и менее разработанные, такие, как классификация катагенетических аномалий [12] и более обобщенные, охватывающие многие наложенные процессы [18]. Обстоятельный анализ результатов исследований в этом направлении «флюидного литогенеза» выполнил Я. Э. Юдович [16, 17]. Он обобщил многочисленные разрозненные данные, среди которых особенно значимой он считает целостную концепию Г. А. Беленицкой.

Катагенетические аномалии в песчаниках Магнитогорской мегазоны носят своеобразный характер, не выраженный в присутствии «атипичных» минералов, что затрудняет его отнесение к моделям Б. А. Лебедева [8]. По классификации катагенетических аномалий Е.А. Предтеченской [12], они могут рассматриваться, как спровоцированные дизъюнктивными нарушениями. При этом предполагается, что разломы являлись проводниками не только химического вещества, но и энергии, способствующей более глубокому (метагенетическому) преобразованию пород. Прежде всего, это породы ирендыкской и рыскужинской свит, существенно более измененные, по сравнению с другими. Появление участков, насыщенных аутигенными минералами, возможно, в некоторых случаях связано с зонами дилатантного предразрушения [1], образование которых вызвано местным стрессовым давлением. Подобные ослабленные зоны могли запечатлеться визуально в форме более светлых «цепочек» и «полос». Кроме того, внедрение флюида по уже «проторенному пути» является закономерным [4], вероятно именно с этим процессом связано образование отдельных, непересекающихся зон насыщенного заполнения аутигенными минералами. Следует отметить, что структурные аномалии, вызванные флюидным литогенезом, не раз описывались исследователями, зачастую они могут иметь и более масштабные проявления [16, 17].

По классификации О. В. Япаскурта [18] наложенные преобразования Боровской и Магнитогорской структур попадают в локальный гидротермально-метасоматический тип. Подобные изменения он связывает с участками повышенной трещиноватости, разрывами и др. Таким образом, несмотря на

различия классификаций и подходов, природа атипичных наложенных преобразований, вероятнее всего, связана с поступлением флюидов и энергии по тектоническим зонам.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-05-31274мол_а) и интеграционного проекта УрО, СО и ДВО РАН № 12-С-5-1014.

Литература

1. *Белкин В. И., Медведский Р. И.* Жильный тип ловушек нефти и газа // Советская геология, 1987. № 9. С. 25–33.

2. *Белогуб Е. В., Щербакова Е. П., Никандрова Н. К.* Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. М.: Наука, 2007. 160с.

3. *Виноградов В. И.* Изотопный состав серы и вопросы генезиса стратиформных месторождений свинца и цинка // Литология и полезные ископаемые, 1969. № 5. С. 60–68.

4. Галкин В. А. Роль флюидов в формировании деформационных структурных парагенезов // Вестник МГУ, Сер. 4, 1993. № 5. С. 59–70.

5. *Зарипов О. Г., Ушатинский И. Н.* Аутигенно-минералогические формы железа в нефтегазоносных отложениях Среднего Приобья // Труды ЗапСибНИГНИ, 1970. Вып. 35. С. 253–263.

6. *Кокшина Л. В.* Особенности катагенеза девонских петрокластических граувакк Магнитогорской мегазоны (Южный Урал) // Литосфера, 2013. № 5. С. 26–41.

7. *Кокшина Л. В., Мизенс Г. А.* Следы флюидного катагенеза в палеозойских граувакках Магнитогорской мегазоны (Южный Урал) и Боровской зоны (юго-запад Западной Сибири) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского: Сб. науч. ст., вып. 16. Пермь: Перм. гос. нац. иссл. ун-т, 2013. С. 183–189.

8. *Лебедев Б. А.* Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: Недра, 1992. 239 с.

9. *Мизенс Г. А., Кокшина Л. В.* Петрографическая характеристика девонских и нижнекаменноугольных терригенных образований юго-запада Западно-Сибирской плиты (Вагай-Ишимская и Тобол-Убаганская структуры) // Геология и геофизика, 2012. № 11. С. 1513–1529.

10. *Нестеров И. И., Щепеткин Ю. В., Рыльков А. В.* Эпигенетическое пиритообразование в нефтеносных отложениях Западно-Сибирской низменности // Труды ЗапСибНИГНИ, 1972. вып. 58. С. 196–203.

11. *Перозио Г. Н.* Эпигенез терригенных осадочных пород Западно-Сибирской низменности // Тр. СНИИГГиМС – М.: Недра, 1971. 160 с.

12. *Предтеченская Е. А.* Катагенетические преобразования нижне-среднеюрских нефтегазоносных отложений Западно-Сибирского осадочного мегабассейна. Автореферат диссертации ... доктора г.-м. наук. Екатеринбург, 2011. 40 с.

13. *Предтеченская Е. А., Шиганова О. В., Фомичев А. С.* Катагенетические и геохимические аномалии в нижне-среднеюрских нефтегазоносных отложениях Западной Сибири как индикаторы флюидодинамических процессов в зонах дизъюнктивных нарушений // Литосфера, 2009. № 6. С. 54–65.

14. *Розин А. А., Сердюк З. Я.* Преобразование состава подземных вод и пород Западно-Сибирской плиты под воздействием глубинного углекислого газа // Литология и полезные ископаемые, 1970. № 4. С. 102–113.

15. *Шванов В. Н.* Петрография песчаных пород (компонентный состав, систематика и описание минеральных видов). Л.: Недра, 1987. 269 с.

16. *Юдович Я. Э.* Флюидное минералообразование: альтернатива литогенезу? Обзор // Уральский геологический журнал, 2009. № 4 (70). С. 31–80.

17. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.

18. *Япаскурт О. В.* Аспекты теории постседиментационного литогенеза // Литосфера, 2005. № 3. С. 3–30.

19. *Boles J. R.* Calcite as an indicator of vertical fluid transport in hydrocarbon systems // Mineralogy for the New Millennium: 18 General Meeting of the International Mineralogical Assotiation. Edinburgh: IMA, 2002. P 302.

Эпигенетические преобразования юрских углей на Западно-Сибирской плите

К. Г. Скачек[1], В. Г. Колокольцев[2], А. В. Брылина[2]
[1] ООО «ЛУКОЙЛ-Западная Сибирь»
[2] ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург
kolokoltsev@rambler.ru

На Западно-Сибирской плите в определенных зонах эпигенетические процессы кардинально трансформируют структурно-текстурный облик осадочных пород, их минеральный и химический состав [4, 2]. Как известно, процесс замещения одних минеральных компонентов другими с образованием новых минеральных ассоциаций называют метасоматозом, а производные этого процесса (новообразованные породы) – метасоматитами.

В Западносибирском нефтегазоносном бассейне метасоматоз участвует в формировании вторичных коллекторов и в создании вторичных флюидоупоров [4]. При отрицательном балансе, когда вынос химических компонентов преобладает над привносом, в метасоматической колонке формируется новое пустотное пространство и возникают вторичные коллекторы. Метасоматоз с преобладанием привноса вещества приводит к уменьшению эффективной пористости и образованию локальных метасоматических флюидоупоров. Кальцитовые вторичные флюидоупоры, развитые в верхнеюрских и нижнемеловых нефтеносных пластах, служат экранами в нефтяных ловушках и нередко становятся причиной появления сложно построенных месторождений с резко меняющимися от скважины к скважине глубинами водонефтяных контактов [1].

Метасоматические кальцитовые флюидоупоры отличаются от хемогенных карбонатно-глинистых петрографическими и геохимическими свойствами. Одним из индикаторов метасоматической природы карбонатных флюидоупоров является изоморфная примесь в кальците марганца, магния, железа.

На нефтяных месторождениях Широтного Приобья метасоматиты развиты по песчаникам, алевролитам, глинам, мергелям, углям.

Метасоматиты по углям и угольным включениям [6] развиты во многих регионах. К ним можно отнести минерализованную древесину, которая обычно является объектом изучения палеоботаников. Минералого-петрографические характеристики таких новообразований в публикациях встречаются редко.

При изучении верхнеюрских разрезов выделено три типа метасоматитов по угольному протолиту: углисто-кварцевые структурно-унаследованные, новоструктурные углисто-кварцевые и структурно-унаследованные углисто-кальцитовые.

На Повховском месторождении в одной из скважин на глубине 2932.8–2934.25 м вскрыт угольный пласт. Он залегает на темно-серых алевролитах и перекрывается серыми мелкозернистыми песчаниками (рис. 1). В составе углей преобладают гумолиты. Основной углеобразующей группой мацералов является витринит, разнообразный по исходному материалу и сохранности анатомии растений: γ-витринит древесинный, β-паренхинит и паренхо-

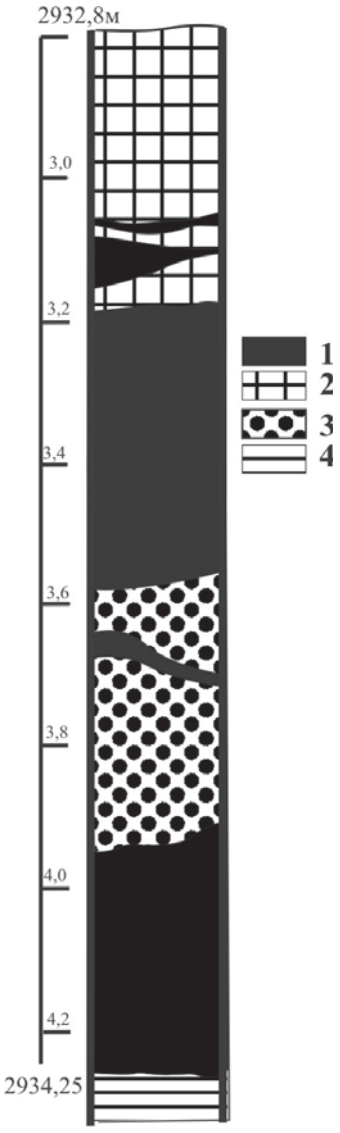


Рис. 1. Метасоматическая минерализация в пласте угля. Зарисовка по фотографии керна: 1 – уголь; 2 – зона окварцевания угля; 3 – зона кальцитизации угля; 4 – алевролит темно-серый

аттрит, а также феллинит. Большая часть витринита относится к восстановленному типу, что подтверждается присутствием в углях фрамбоидов пирита. По показателю отражения витринита значительная доля углей относится к газовой стадии углефикации (марка Г), реже – к длиннопламенной (Д) или к переходной марке Д–Г.

Окварцеванием охвачена верхняя часть пласта (2932.80–2933.2 м). В зоне окварцевания порода участками имеет полосчатую текстуру из-за разных концентраций реликтового углистого вещества. В подошве зоны сохранились небольшие участки угля, слабо затронутого окварцеванием. Состав новообразованных пород угольно-пирит-кварцевый: кварц 92–95 %; пирит 3–5 %; углистое вещество 1–4 %; акцессории в шлифе не обнаружены. Под микроскопом фитогенная структура новообразованной породы выражена реликтами клеточного строения растительной ткани. Растительное вещество замещено мелко-среднезернистым кварцем (рис. 2), а стенки клеток и пор содержат остаточное углистое вещество коричневого цвета. Благодаря реликтовой фитогенной структуре и остаточному углистому веществу уверенно определяется угольный состав протолита этого кварцевого вещественно-заменного структурно-унаследованного метасоматита.

Этот же пласт угля ниже (в интервале глубин 2933.65–2933.95 м) преобразован в массивный буровато-коричневый кальцитолит с разнонаправленными более поздними прожилками белого кальцита. Верхний контакт кальцитолита с углем постепенный, быстрый. В кальцитолите сохранилась структура растительной ткани (рис. 3). Как и в зоне окварцевания стенки растительных пор декорированы красновато-коричневым реликтовым углеродистым веществом. Состав углеродисто-кальцитового метасоматита простой: кальцит – 90–93%; углистое вещество – 7–10%, акцессории в шлифе не видны. Этот структурно-унаследованный вещественно-заменный метасоматит имеет следующий состав кальцита (в %): CO_2 – 47.03; MgO – 1.70; CaO – 50.28; MnO – 0.62; FeO – 0.37.

Пространственно-временные взаимоотношения продуктов кремне-кислотного и кальцитового метасоматоза по керну скважины не ясны. Можно предположить, что кальцитолиты имеют форму пла-

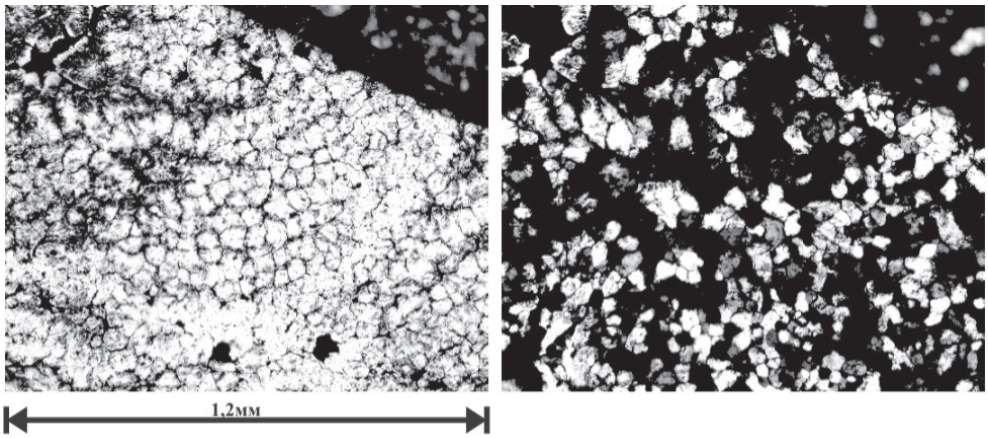


Рис. 2. Углеродисто-пирит-кварцевый структурно-унаследованный метасоматит фитогенной структуры. Месторождение Повховское, гл. 2932.75 м. Слева без анализатора – структура растительной ткани, справа с анализатором – мелкозернистая структура новообразованного кварца

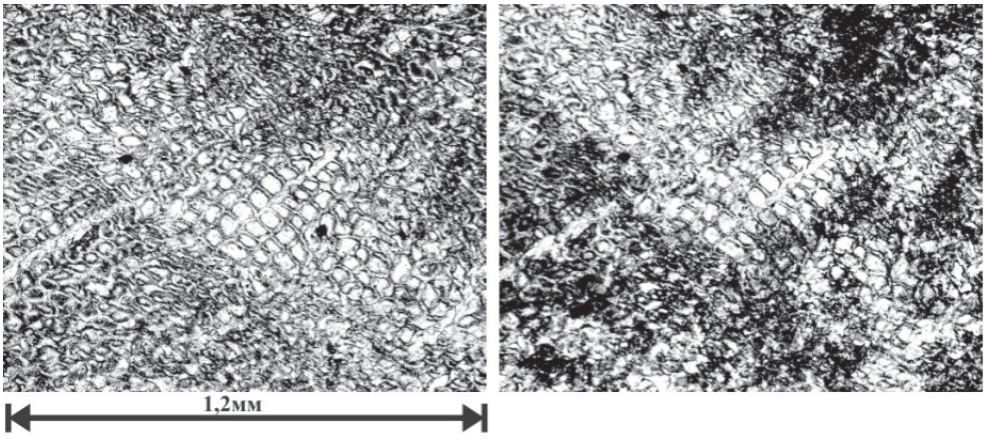


Рис. 3. Углеродисто-кальцитовый структурно-унаследованный метасоматит фитогенной структуры, гл. 2933.5м. Слева без анализатора – структура растительных тканей, справа в скрещенных николях – пойкилобластовая структура кальцита

стов. Кварцевые метасоматиты, напротив, скорее всего, образуют метасоматические жилы, развитые в зонах разуплотнения на поздних стадиях литогенеза, которую Б. А. Лебедев [4] назвал стадией наложенного эпигенеза. Косвенным подтверждением жильной формы являются кварцевые, пирит-кварцевые и кальцит-пирит-кварцевые прожилки на соседнем месторождении Яркое. Здесь они рассекают глауконитсодержащие кальцитолиты георгиевской свиты, которая непосредственно перекрывает васюганскую свиту.

Углеродисто-кварцевые метасоматиты с отчетливо выраженной фитогенной структурой встречаются в керне и других скважин. Соседней скважиной они вскрыты на глубине 2930.85 м. В новообразованном мелко-среднезернистом агрегате кварца сохранилась сложная структура проводящей ткани древних растений (рис. 4).

При замещении кремнеземом угля, не имеющего ярко выраженной структуры растительных тканей, усложняется реконструкция протолита в метасоматитах. Такого типа новообразования описаны ранее на примере месторождения Дружное [3]. Угольный пласт, залегающий на глубине 2913.7–2915.3 м (скв. 8027), покоится на песчаниках, перекрывается метровой пачкой глинистого алевролита, выше которого залегают песчаники георгиевской свиты с сульфидно-никелевой минерализацией. Как и на Повховском месторождении, верхняя часть угольного пласта интенсивно окварцована, а нижняя – преобразована в кальцитолит. Толщина зоны окварцевания угля составляет 0.25 м. Макроскопически в новообразованной породе на сколах видны реликты черного угольного вещества. В шлифе тонко- и мелкозернистая структура кварца имеет некоторое сходство с углистым мономинеральным кварцевыми алевролитами. Отличается от них наличием в зернах обильных мелких пылевидных включений углистого вещества (рис. 5) и, что очень важно, отсутствием каких-либо характерных для осадочных алевролитов акцессорных минералов.

В подошве угольного прослоя (2914.9–2915.3 м) зона кальцитизации представлена карбонатной породой массивной текстуры буро-коричневого цвета. В контакте с углем кальцитолит имеет

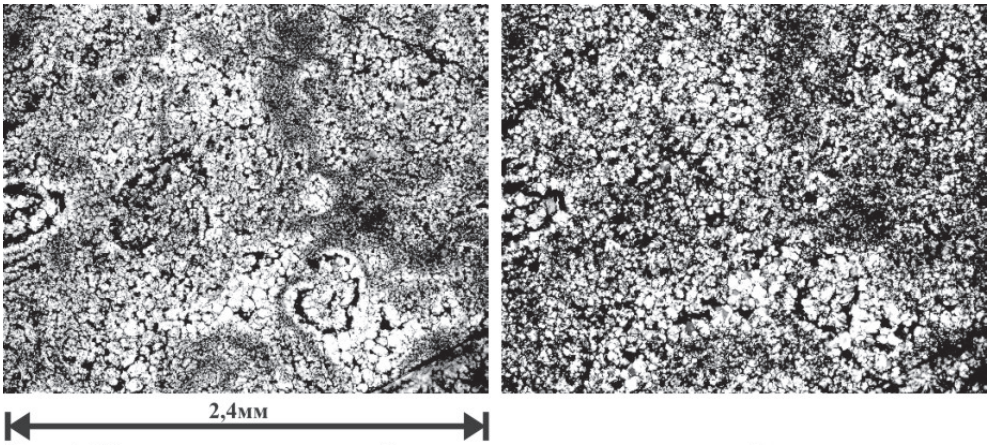


Рис. 4. Углеродисто-кварцевый структурно-унаследованный метасоматит фитогенной структуры. Глубина 2930.85 м. Слева без анализатора – фитогенная структура, справа в скрещенных николях – мелкозернистая структура кварца

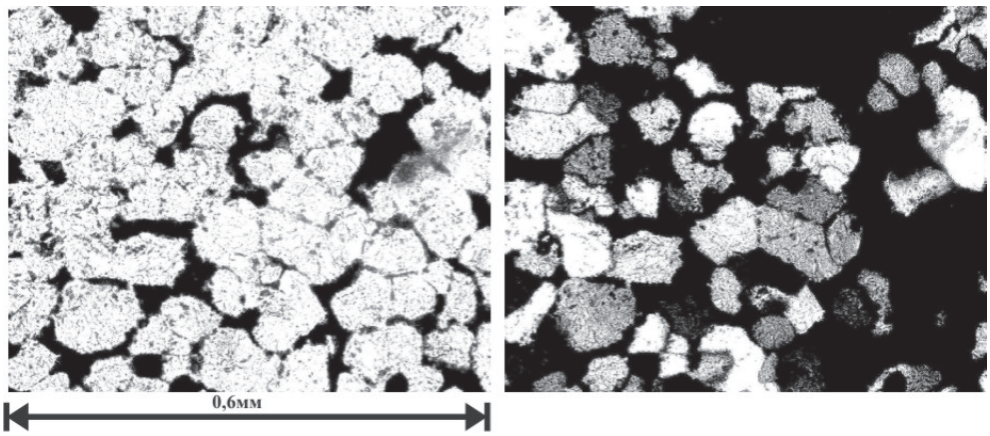


Рис. 5. Углеродисто-кварцевый новоструктурный метасоматит. Месторождение Дружное, скв. 8027, глубина 2930.85 м. Мелкозернистая структура новообразованного кварца: слева – без анализатора, справа – в скрещенных николях

более светлую (желтовато-коричневую) окраску и сферолитовую структуру. По данным рентгено-фазового анализа кальцитолит состоит на 97–98 % из кальцита и содержит незначительную (2–3 %) примесь анкерита либо железистого доломита. В кальцитолите великолепно сохранилась структура растительной ткани и тонкие рассеянные остатки угля, придающие породе коричневато-бурый цвет.

Приведенные данные о трех типах наложенно-эпигенетических процессов в углях с кардинальным преобразованием вещественного состава и их структурно-текстурного облика позволяют сделать вывод о чрезвычайно широком распространении метасоматизма в породах мезозойского осадочного чехла Западно-Сибирской плиты и необходимости его специального изучения. Встречающиеся в мезозойских толщах мономинеральные кварцевые зернистые породы, рассматриваемые обычно как кластолиты, не всегда первичны. Сходные по составу и структуре породы могут возникнуть в результате флюидно-метасоматических наложенно-эпигенетических процессов. Такие новообразования могут иметь пластовую, а также жильную (простую либо очень сложную) форму, обусловливая морфологию нефтяных ловушек. Все это необходимо учитывать при литологическом изучении и прогнозировании месторождений углеводородов.

Литература

1. *Колокольцев В. Г., Ларичев А. И., Скачек К. Г., Шишлов С. Б.* Природа пустотного пространства в нижнемеловых нефтяных коллекторах Южно-Ягунского месторождения (Западная Сибирь) по результатам стадиального анализа // Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли: Матер. 5-го Всерос. литол. совещания (Екатеринбург, 14–16 октября 2008 г.). Т. 1, 2008. С. 328–330.

2. *Колокольцев В. Г., Ларичев А. И., Скачек К. Г.* Метасоматическая трансформация седиментогенных текстур в нефтяных коллекторах Западной Сибири // IX Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле». Москва. Т. 1. 2009. С.128.

3. *Колокольцев В. Г., Ларичев А. И. Мордвинцев М. В.* Экстраординарные метасоматические преобразования осадочных пород в чехле Западно-Сибирской плиты // Актуальные вопросы литологии: Матер 8-го Уральского литол. совещ. (Екатеринбург, 2010). Екатеринбург, 2010. С. 138–139.

4. *Лебедев Б. А.* Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: Недра, 1992. 239 с.

5. *Поспелов Г. Л.* Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, 1973. 355 с.

6. *Юдович Я. Э.* Геохимия угольных включений в осадочных породах. Л.: Наука, 1972. 84 с.

Флюидный литогенез и гидротермальные титанистые минералы в породах чехла Западной Сибири

А. Д. Коробов[1], Л. А.Коробова[1]

[1]Саратовский национальный исследовательский университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов

korobad@yandex.ru

В осадочных породах рутил, брукит, анатаз и лейкоксен входят в число обломочных зёрен терригенных осадков, а также встречаются в виде новообразований, возникших в процессе диагенетических и более поздних превращений осадочного материала. В одних случаях аутигенные титановые минералы возникают за счёт изменений титансодержащих минералов из обломочных пород [9, 13, 14, 16]. В других случаях очевидна генетическая связь титанистых новообразований с органическим веществом [1, 4, 12]. При этом геологами в недостаточной степени проводился анализ развития аутигенных титанистых минералов в зависимости от природы наложенных (эпигенетических) изменений, которые, в свою очередь, контролировались особенностями флюидного литогенеза [6]. В этой связи рассмотрим поведение новообразованных лейкоксена и анатаза в меловых и юрских отложениях Обь-Иртышского междуречья (Межовская, Веселовская, Чебачья площади), где в первом случае господствовали гидротермальные, а во втором – глеевые [10] преобразования.

Вторичные процессы, протекавшие в меловых отложениях. В песчаниках и алевролитово-песчаных породах, испытавших гидротермальную каолинизацию, которая в дальнейшем сменяется кальцитизацией, отмечается появление вторичных титансодержащих минералов – лейкоксена и анатаза. Аутигенный лейкоксен представлен неправильными бесформенными зёрнами или образует оторочки вокруг кристаллокластов. Под микроскопом в проходящем свете они кажутся темно-коричневыми, почти черными, а в скрещенных николях нередко обнаруживают точечную тусклую поляризацию, видимо, вследствие частичной раскристаллизации лейкоксенового вещества. Новообразованный анатаз формируется в виде совершенных правильных призматических и таблитчатых кристаллов размером 0.005–0.300 мм. Он развивается по цементу и отдельным зёрнам полевых шпатов, слюд, сфена. При из-

менении сфена наряду с лейкоксеном и анатазом возникают мельчайшие кристаллики кварца, а также микрокварцит и кальцит.

Каолинит формируется по зёрнам полевых шпатов, слюды, обломкам неустойчивых пород и акцессорных минералов. Новообразования каолинита наблюдаются также по цементу, представленному хлоритом и гидрослюдой. Ему присущи отчетливая спайность по оси «с» и совершенство триклинной кристаллической решётки [13, 14, 15].

Кальцит развивается по сохранившимся от предшествующей аргиллизации ингредиентам алевролитово-песчаных пород. Его формирование очень напоминает процесс каолинизации. В первую очередь подвергаются изменениям полевые шпаты. В шлифах чётко видны их контуры или реликты при полном или частичном замещении кальцитом. Новообразования кальцита наблюдаются также по слюдам и цементу, представленному гидрослюдой и хлоритом. Эпидот, цоизит и клиноцоизит также в различной степени преобразуется в кальцит [14].

Из литературных данных [9, 13, 14, 16] известно, что различные ингредиенты обломочных пород содержат в качестве изоморфной примеси титан. Очевидно, что гидротермально разрушенные кластогенные минералы, а также первичный цемент могли служить источником этого элемента при формировании титановых минералов в нижнемеловых отложениях Обь-Иртышского междуречья. Подтверждением сказанному служит тот факт, что терригенные породы неокомского возраста, не подвергшиеся каолинизации и кальцитизации, не обнаруживают новообразованных титанистых минералов, хотя химические анализы показывают устойчивое повышенное содержание в них TiO_2: в песчаниках и алевролитах 0.85–1.15 %, а в аргиллитах 1.00–1.14 % [14]. Титан входит в состав сфена (в количестве 40.8 %), который также представлен в этих отложениях.

Разложение пород, как уже отмечалось, протекало в две стадии: раннюю кислотную (каолинизация) и позднюю щелочную (кальцитизация). Если допустить, что каолинизация терригенного комплекса и первичного цемента пород приводила к высвобождению титана из состояния его рассеяния в алюмосиликатной массе, то кальцитизация, в таком случае, должна была способствовать его аккумуляции. В зависимости от физико-химических условий и, прежде всего, от кислотности-щелочности среды, которая контролировалась тектонической ситуацией [6], титан или подвергался минерализации «на месте» в непосредственной близости (связи) с материнским кластогенным материалом, или успевал мигрировать на некоторое расстояние, или вообще покидал пластовую систему. Чтобы представить себе механизм накопления аутигенных титанистых минералов разберем обстановку смены каолинизации кальцитизацией при тектонической перестройке региона.

Обязательным условием каолинизации является растворение значительной минеральной части алевролитово-песчаных пород. Подвижные компоненты должны выноситься на заметные расстояния, иначе реакция прекратится. Если исходить из традиционных геостатических представлений, то в условиях гидрогеологической закрытости наиболее вероятным фактором перемещения растворов, по мнению Б. А. Лебедева и его коллег [7], является разность pH. Именно она обеспечивает в кислой среде образование каолинита, а в щелочной – отложение растворенных продуктов реакции с возникновением кальцита. Однако с позиций элементарной физики трудно себе представить, что различия концентраций H^+ могли быть тем энергетическим источником, который вызывал движение растворов. Проще и логичнее допустить, что в рассматриваемых районах Обь-Иртышского междуречья в период тектоно-гидротермальной активизации в открытых трещинах и вмещающих их породах существовал режим малоамплитудных колебаний (без стресса). Он создавал проточную систему с постоянно обновляемыми под действием глубинного CO_2 кислыми водами. Принципиально важным является то, что режим этих колебаний не должен был нарушать герметичность пласта. В этом случае могла осуществляться гидротермально-метасоматическая каолинизация и стягивание перемещающимися растворами подвижного титана к зонам нарушений.

Разгерметизация системы в условиях повышенного давления CO_2, вызванная заметным усилением тектонических подвижек и активизацией трещинообразования, приводила к вскипанию горячих растворов, потери углекислоты и ощелачиванию вод. Это вызывало карбонатный метасоматоз (кальцитонакопление), который приходил на смену каолинизации (аргиллизации) с выпадением титана в виде вторичных минералов. Процесс связан с резким увеличением (в два-три раза по сравнению с неизменёнными песчаниками) содержания вторичных титанистых минералов. За счёт этого заметно возрастает выход тяжелой фракции из пород [13]. Предложенный механизм аккумуляции элемента находится в полном соответствии с данными Б. Б. Полынова [11], который установил, что среда для выпадения окиснотитановых минералов является щелочной (pH> 7). Сказанное позволяет сделать важный вывод, что резкое увеличение содержания аутигенных лейкоксена и анатаза и, как следствие, заметное возрастание выхода тяжелой фракции, является прямым признаком многократной разгерметизации пластовой системы и ощелачивания вод за счёт трещин растяжения. Это говорит о плохих экранирующих свойствах перекрывающих толщ.

Вторичные процессы, протекавшие в юрских отложениях. В указанных образованиях на Чебачьей, Межовской и Веселовской площадях, затронутых наложенным эпигенезом, как правило, не отмечается выделение титановых минералов. Чтобы объяснить это рассмотрим особенности карбонатонакопления в юрских породах, поскольку, по аналогии с меловыми отложениями, именно с карбонатным метасоматозом связана аккумуляция подвижного титана.

Специальные исследования [13,14] показали, что среди вторичных карбонатов юрских отложений доминируют сидерит, анкерит и доломит, а кальцит находится в подчиненном положении. Выявлены особенности их распределения по разрезу. Так, сидерит, в меньшей степени анкерит и доломит присутствуют в трещинах и порах грубозернистых пород юрской континентальной толщи на границе с фундаментом, а также в кровельной части пород самого складчатого основания. Характерно, что сидерит в таких случаях почти всегда генетически связан со структурно несовершенным каолинитом [5]. При удалении от зоны контакта «фундамент-чехол» вверх по разрезу происходит уменьшение разновидностей вторичных карбонатов и освобождение их от изоморфных примесей Fe и Mg. Вследствие этого доломит-анкерит-сидеритовая ассоциация минералов постепенно уступает свое место единственному минералу кальциту [15]. Поэтому в районах дизъюнктивных нарушений мощного регионально выдержанного верхнеюрского глинистого экрана в вышележащих меловых алевролитово-песчаных породах появляются строго фокусированные зоны развития аутигенного кальцита. Сидерит там встречается весьма редко [13, 14].

В этой связи важно подчеркнуть, что в рассматриваемых отложениях два крайних члена в ряду карбонатных минералов (кальцит и сидерит) ассоциируют с двумя типами каолинитов, различающихся по своей природе и структурной упорядоченности. При этом, если в условиях высокого содержания CO_2 появление кальцита, идущего на смену триклинному структурно совершенному каолиниту, играет определяющую роль в аккумуляции вторичных титанистых минералов (лейкоксена, анатаза), то парагенезис сидерита с структурно несовершенным каолинитом такого результата не дает. В чём же тут дело?

Любопытны в этом отношении наблюдения Н.В. Ренгартен [12], которые показывают, что разложение в каменноугольных песчаниках Карагандинского бассейна обуглившихся растительных остатков с образованием сидерита или замещение углисто-глинистых осадков каолинитом с примесью сидерита, как правило, не сопровождается возникновением титансодержащих минералов. По мнению этого исследователя, в кислых восстановительных условиях, где господствует аутигенная каолинит-сидеритовая ассоциация, при повышенном давлении CO_2 титан выделяется из содержащих его минералов и органической массы. В такой обстановке он способен только к миграции и покидает с растворами пределы этого пласта. К такому же выводу приходят А. В. Лейпциг с соавторами [8], которые показали, что в процессе каолинизации углистой пачки на пятом участке Аркалыкского бокситового месторождения происходит полный вынос оксидов титана – их содержание опускается ниже уровня чувствительности анализа. Аналогичные условия складывались в некоторых осадочных нефтегазоносных отложениях Западной Сибири.

Общеизвестно, что породы чехла этого региона отличаются различным содержанием органического вещества и неодинаковой способностью продуцировать кислые (pH около 6.0–6.5) восстановительные растворы, которые вызывали сидеритизацию и каолинизацию (иногда обеление) пород в процессе, получившем название «оглеение» или «глеевый эпигенез» [10]. На территории Обь-Иртышского междуречья встречаются континентальные юрские отложения, представленные фациями поймы, крупных озёр, застойных водоёмов и болот. В них в изобилии содержатся обуглившиеся растительные остатки. Поэтому в юрских аргиллитах, алевролитах и песчаниках весьма характерны сидеритизированные и каолинизированные разности пород и прослои сидерита [15], т. е. оглеённые отложения. Оглеению также способствуют крупные скопления («залежи») глубинного CO_2, обнаруженные в рассматриваемых толщах А. А. Розиным и З. Я. Сердюк [13].

Формирование минерального парагенезиса каолинит+сидерит – индикатора процесса оглеения [10] – происходит при низких значениях pH, обеспечивающих высокую подвижность титана. Однако, как отмечалось, в районах разрывных нарушений с переходом от юрских отложений к перекрывающим меловым в трещинах растяжения меняется баланс в системе карбонатов «сидерит-кальцит» в пользу последнего. Следовательно, если при тектонических подвижках, захвативших складчатое основание и осадочные породы, в континентальных толщах юры среда оставалась по-прежнему кислой (каолинит+сидерит), особенно в зоне контакта «фундамент-чехол», где сидерит доминирует, то в нижнемеловых отложениях при раскрытии трещин она резко менялась от кислой к щелочной (каолинит!кальцит).

Из этого вытекает важный вывод о том, что антагонизм между минералами TiO_2 и сидеритом обусловлен, в нашем случае, различными кислотно-щелочными условиями, необходимыми для их образования: кислая среда для сидерита и щелочная для двуокиси титана. Сохранению кислой среды и миграционной способности титана в континенталь-

ных юрских отложениях при тектонических подвижках способствовало нахождение в них на отдельных участках большого количества обуглившихся растительных остатков, продуцирующих органические кислоты. Кроме того, относительно слабая проницаемость пород (наличие верхнеюрского глинистого экрана) препятствовала разгерметизации пластовой системы, потери CO_2 и ощелачиванию нагретых вод. То-есть флюидоупор мог сохранять в подстилающих коллекторах глеевую обстановку в период тектонической перестройки.

Наблюдения Н. В. Ренгартен [12], Н. Э. Гернгардт [2], Б. Ф. Горбачёва с коллегами [3] и Э. Г. Сочневой [17] говорят о том, что анатаз часто возникает при раскристаллизации лейкоксена. Правильная форма аутигенных зёрен анатаза в меловых отложениях Обь-Иртышского междуречья свидетельствует о медленном процессе его возникновения. Кроме того, надо подчеркнуть, что анатаз в этих породах ассоциирует с триклинным структурно совершенным каолинитом (антистресс-минералом). Режим, способствующий такой кристаллизации, мог возникнуть только при наличии разбавленных горячих растворов и отсутствии в системе минералообразования резких перепадов давления и температуры. Резкие изменения физико-химических параметров растворов при тектоно-гидротермальной активизации обусловлены, как было показано [6], часто повторяющимся пульсирующим характером бокового давления.

Из этого следует важный вывод, что гидротермальный процесс на Межовской, Веселовской и Чебачьей площадях, приуроченный к трещинам растяжения и вмещающим их породам, протекал в тектонически относительно спокойных условиях.

Литература

1. *Вернадский В. И.* Заметка о титане в биосфере // Труды Биогеохимической лабор. АН СССР. 1937. Вып. 4. С. 39–49.

2. *Гернгардт Н. Э.* Лейкоксен в песчаниках-коллекторах нефтяных месторождений Южного Тимана // Известия вузов. Геология и разведка. 1962. № 6. С. 50–55.

3. *Горбачёв Б. Ф., Власов В. В., Ситдиков Б. С.* Об особенностях формирования аутигенного анатаза в зоне катагенеза // Литология и полезные ископаемые. 1964. № 5. С. 105–108.

4. *Казенкина Г. А.* Аутигенные минералы титана в угленосных отложениях Западного Забайкалья (Тугнуйская депрессия) //Известия Сиб. Отделен. АН СССР. 1958. № 4. С. 45–50.

5. *Коробов А. Д., Коробова Л. А., Киняева С. И.* Гидротермальные процессы в палеорифтах Западной Сибири и их роль в формировании жильных ловушек УВ доюрского комплекса Шаимского района // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2004. № 12. С. 63–72.

6. *Коробов А. Д., Коробова Л. А.* Пульсирующий стресс как отражение тектоно-гидротермальной активизации и его роль в формировании продуктивных коллекторов чехла (на примере Западной Сибири) //Геология , геофизика, разработка нефтяных и газовых месторождений. 2011. № 6. С. 4–12.

7. *Лебедев Б. А., Аристова Г. В., Бро Е. Г.* и др. Влияние эпигенетических процессов на параметры коллекторов и покрышек в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Л.: Недра. 1976. 132 с. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 361).

8. *Лейпциг А. В., Вильшанский В. Н., Савельева З. И.* Типы и условия преобразования бокситов на контакте с углистыми породами // Литология и полезные ископаемые. 1985. №2. С. 68–81.

9. *Лукин А. Е., Гарипов О. М.* Литогенез и нефтеносность юрских терригенных отложений Среднеширотного Приобья //Литология и полезные ископаемые. 1994. № 5. С. 65–85.

10. *Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М.: Недра. 1968. 332 с.

11. *Полынов Б. Б.* Кора выветривания. Л.: Изд-во АН СССР. 1934. 240 с.

12. *Ренгартен Н. В.* Минералы титана в угленосных осадочных породах // Труды ГИН АН СССР. 1956. Вып. 5. С. 125–132.

13. *Розин А. А., Сердюк З. Я.* Преобразование состава подземных вод и пород Западно-Сибирской плиты под воздействием глубинного углекислого газа // Литология и полезные ископаемые. 1970. № 4. С. 102–113.

14. *Розин А. А., Сердюк З. Я.* К вопросу изучения разрывных нарушений в осадочном чехле Западно-Сибирской плиты по минералого-петрографическим и гидрохимическим аномалиям //Тр. СНИИГГиМС. 1971. Вып. 132. С. 84–89.

15. *Сердюк З. Я., Яшина С. М., Запивалов Н. П., Шерихора В. Я.* Об особенностях преобразования континентальных отложений юры Западной Сибири под воздействием глубинных факторов // Континентальный литогенез. – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР. 1976. С. 123–134.

16. *Сердюченко Д. П., Добротворская Л. В.* О некоторых минеральных новообразованиях в осадочных породах // Докл. АН СССР. 1949. Т. 69. № 3. С. 119–122.

17. *Сочнева Э. Г.* Лейкоксен из продуктивных горизонтов одного месторождения Европейской части СССР //Известия вузов. Геология и разведка. 1970. № 7. С. 41–47.

Литогенетические преобразования пород-покрышек над битумной залежью Сюкеевского месторождения в зонах прорывов газоводных флюидов

Э. А. Королев
Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, Казань
Edik.Korolev@kpfu.ru

Многие продуктивные структуры Волго-Уральской нефтеносной провинции содержат многоуровневые залежи углеводородов, локализованные в отложениях девонской, каменноугольной и пермской систем, что объясняется вертикальной миграцией водонефтяных флюидов снизу вверх по ослабленным зонам. При этом остается неясным – как происходит прорыв флюидов через плотные породы-покрышки. Изучение Сюкеевского битумного месторождения позволило в какой-то мере раскрыть механизм миграция газоводных флюидов через флюидоупоры.

Сюкеевское месторождение приурочено к одноименной Сюкеевской брахиантиклинали, осложняющей восточную оконечность Улеминского вала. Залежи битумов располагаются в отложениях эваporитового комплекса казанского яруса биармийского отдела пермской системы и локализованы в микрозернистых, седиментационно-диагенетических доломитах; покрышками служат слои доломитовых мергелей и гипсов мощностью от 1.0 до 15.0 м [1]. В настоящее время восточное крыло Сюкеевской брахиантиклинали частично срезано водами Куйбышевского водохранилища. Это дает уникальную возможность – пронаблюдать в обнажении пути восходящей миграции газоводных флюидов от кровли битумной залежи вверх, в породы-флюидоупоры.

В обнажениях зоны внедрения глубинных растворов хорошо выражены в виде штоковых и трещинно-жильных образований в толще гипсов, доломитов и доломитовых мергелей. Под внедрениями штокового типа подразумеваются относительно небольшие вертикальные образования цилиндрической либо близкой к таковой формы. Как правило, они приурочены к сводовой части Сюкеевской брахиантиклинали. Характерно сильное изменение состава пород-флюидоупоров в локальных участках. По характеру структурно-минералогических преобразований здесь можно выделить две разновидности штоков: травертиновые и брекчированных пород.

Травертиновые штоки представляют собой вертикальные, небольшие по диаметру (до 2.5 м) трубчатые каналы, секущие доломиты и доломитовые мергели. Обычно каналы доходят до мощного (~4.5 м) гипсового пласта, либо до выше залегающего глинистого слоя, где они резко обрываются. Травертиновое тело штока фиксируется лишь там, где он проходит через карбонатные породы. В гипсовом пласте шток прослеживается в виде полых трубчатых каналов различного диаметра. В пределах тел травертиновых штоков прослеживается определенная минералогическая зональность. Центральная часть штока полностью сложена известковым туфом без каких-либо реликтов исходной породы. Туф характеризуется высокой и неравномерной кавернозностью, которая образовалась вследствие выщелачивания обломков карбонатных пород, заключенных между переплетающимися кальцитовыми прожилками. В доломитовых породах туф по составу известковистый, а в доломитовых мергелях – известково-кремнистый, в котором халцедоновые агрегаты армируют кальцитовые прожилки, придавая им механическую прочность. Поэтому при береговой абразии известково-кремнистые туфы часто образуют останцы, возвышающиеся в пределах абразионных террас волноприбойной зоны или крупные глыбовые развалы в местах обрушения тела штока (рис. 1).

Штоки брекчированных пород представляют собой обособленные вертикальные тела диаметром до 3.5 м, состоящие из сильно раздробленных осадочных пород-флюидоупоров (рис. 2, а). Угловатые обломки исходных доломитов и доломитовых мергелей сцементированы натечными корочками эпигенетического кальцита красно-бурого, темно-коричневого, либо медово-желтого цвета. В пределах штоков реликты карбонатных пород могут иметь различную ориентировку в зависимости от интенсивности флюидной проработки. При «щадящем» воздействии, когда внедрение растворов шло в основном по границам плитчатых отдельностей пород, обломки сохраняют первичное залегание. В случае интенсивного воздействия, когда флюиды шли, прорывая и выщелачивая исходные породы без учета их литологических особенностей, обломки приобретали наклонное и субвертикальное положение. Натечный кальцит, цементирующий взломанные породы, образует кокардовые оторочки по границам обломков, состоящие их шестоватых кристаллов, ориентированных перпендикулярно подложке. В межзерновом пространстве располагаются механические примеси оксидов и гидроксидов железа, придающих окраску аутигенным натечным агрегатам. Неравно-

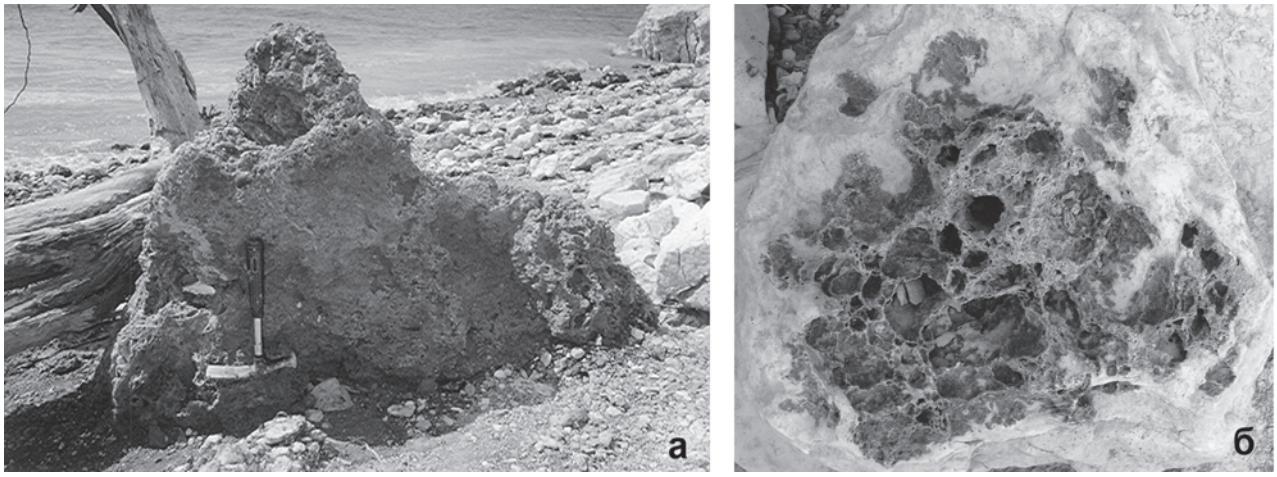


Рис. 1. Фото травертиновых штоков: а – травертиновый останец на поверхности абразионной террасы р. Волги; б – начальная стадия формирования штока в доломите

мерное выщелачивание карбонатных пород и последующая такая же неравномерная цементация привели к появлению многочисленных, самых разнообразных по размерам и форме каверн, которые во всех направлениях пронизывают тело штока.

Боковые контакты штоков брекчированных карбонатных пород с неизмененными доломитами и доломитовыми мергелями резкие. Часто граница между ними подчеркивается крупными трещинами выщелачивания, стенки которых инкрустированы каскадами натечных кальцитовых корочек. В отличие от травертиновых штоков они не имеют боковых ответвлений в виде кальцитовых и халцедоновых прожилков, внедряющихся во вмещающие породы. Кроме того, тела брекчий без прерывания сплошности могут протягиваться не только через карбонатные, но и через гипсовые толщи, чего не наблюдается у травертиновых аналогов (рис. 2, б).

Внедрения **трещинно-жильного типа** формировались в случаях проникновения газонефтяных флюидов в полости тектонических трещин. Вследствие неравновесности с вмещающими породами, растворы активно участвовали в перераспределение минерального вещества, что приводило к образованию различных эпигенетических минералов, выполняющих трещинные полости. В трещинах проявляются все признаки, характерные для зон внедрения гидротермальных растворов (пластовая форма тел, метасоматическая зональность). Здесь отчетливо фиксируются вертикальные подводящие каналы и боковые оперяющие жилы, где шло отложение привнесенного вещества. Центральные подводящие каналы представляют собой существенно расширенные (до 40 см) в результате выщелачивания карбонатных пород субвертикальные трещины, прослеживающиеся вверх по разрезу до ближайшего глинистого слоя. Упираясь в этот флюидоупор, канал резко обрывается. Стенки расширенных трещин испещрены вертикальными бороздами растворения и кавернами. Поверхности выщелоченных участков

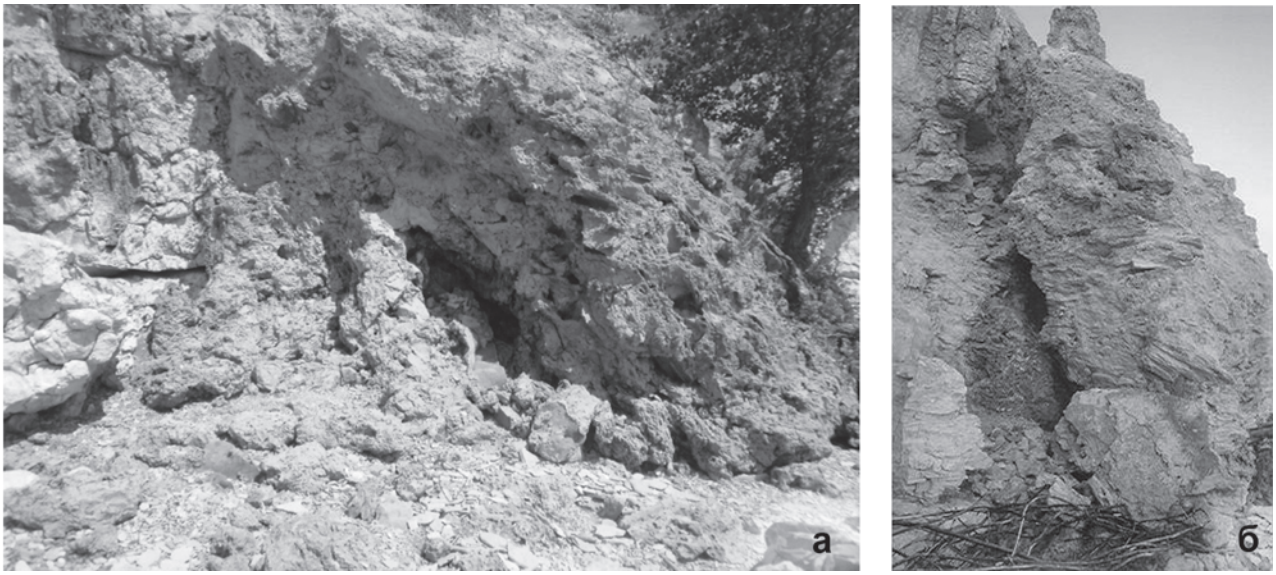


Рис. 2. Фото штоков брекчированных пород: а – шток, секущий слои доломитов и доломитовых мергелей; б – шток, секущий гипсовый слой

покрыты натечными корочками медово-желтого кальцита. Полости трещин частично выполнены халцедоновыми желваками изометричной и эллипсоидной формы размером от 2.0 до 40.0 см, которые тоже покрыты натечным кальцитом. Часто кремнистые образования, контактирующие с карбонатными стенками трещин, имеют неровную поверхность, повторяющую очертания всех форм выщелачивания. На контактах халцедоновых желваков с гипсовыми линзами, находящимися в доломитах, последние перекристаллизовываются в крупные монокристаллы «марьиного стекла».

От основного вертикального канала, как правило, отходят оперяющие его горизонтальные ответвления, внедряющиеся по границам литологических разностей пород, либо по трещинам расслоения между плитчатыми отдельностями доломитовых мергелей. В ответвлениях наблюдается та же последовательность отложения минералов, что и в вертикальном канале. Ближе к подводящему каналу формируются кремнистые стяжения, которых по мере удаления от источника питания постепенно уменьшаются в размерах. Далее по простиранию кремнистые стяжения сменяются корочками, желваками и различными по форме натеками медово-желтого кальцита. По границам боковых жил фиксируется интенсивная битуминозная пропитка вмещающих карбонатных пород.

Все слои биохемогенных доломитов и доломитовых мергелей вблизи зон разгрузок глубинных флюидов несут следы воздействия агрессивных растворов в виде различных эпигенетических преобразований; иногда область, затронутая процессами преобразования, характеризуется хорошо выраженной минералогической зональностью. От питающего канала в боковые стороны можно выделить последовательно сменяющие друг друга зоны окремнения → кальцитизации → выщелачивания гипса.

Помимо жильных образований, развивающихся по тектоническим трещинам, в пределах Сюкеевской брахиантиклинальной структуры широко развиты **тела, связанные с трещинами гидроразрыва**. Их характерной особенностью является приуроченность к кровле битуминозной залежи, локальное развитие в пределах гипсовых стяжений и доломитовых мергелей, экранированных сверху гипсовым флюидоупором, весьма интенсивное проявление в виде плотной сети селенитовых прожилков, буквально пронизывающих породы в строго определенных направлениях. Селенитовые прожилки мощностью от 0.5 до 5.0 см начинаются от подошвы гипсовой покрышки над битумной залежью и прослеживаются вверх по разрезу до ближайшего доломитового слоя, где они резко обрываются. На границах литологических разностей пород от вертикальных прожилков отходят горизонтальные ответвления, которые по мере удаления от питающего канала либо постепенно сужаются и выклиниваются, либо наоборот раздуваются за счет наложения (пересечения) нескольких разнонаправленных селенитовых жилок. Обращает на себя внимание высокая плотность их расположения в породе, в ряде случаев достигающая 80 единиц на 1 м^2. Все трещины гидроразрыва, залеченные селенитом, по периферии имеют оторочку зеленоватого гипса, которая затем резко переходит в неизмененный молочно-белый гипс-алебастр. В пределах селенитовых прожилков повсеместно развиты вкрапления тонкозернистого фрамбоидального пирита.

Выявленные зоны инъекционных внедрений в плотных породах позволяют предположить, что восходящая миграция водонефтяных флюидов могла осуществляться путем: 1) частичного растворения неустойчивых компонентов пород; 2) внедрения в трещины с последующим распространением по латерали вдоль контакта между литологически неоднородными породами; 3) гидроразрыва пластов.

Литература

1. *Троепольский В. И., Гордеев Е. В.* История изучения, современное состояние и перспективы Сюкеевского месторождения битуминозных пород как объекта возможной комплексной разработки для использования в народном хозяйстве. Казань: Казанск. унив., 1990. 155 с.

Новые данные об ископаемом аналоге углеводородного высачивания п. Арамашево (Средний Урал)

Л. В. Леонова[1], С. П. Главатских[1], А. А. Галеев[2]

[1] Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

[2] Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань

lvleonova@yandex.ru glavatskih.stepan@gmail.com akhmet.galeev@ksu.ru

Следы ископаемых аналогов придонных углеводородных высачиваний, известные на восточном склоне Среднего Урала, установлены в отложениях разного геологического возраста, сформировавшихся в различных фациальных обстановках морских бассейнов [1, 2]. В частности, в нижнедевонских карбонатных отложениях с развитыми биогермными постройками, в скальных выходах у р. Реж около п. Арамашево (Свердловская обл., Алапаевский р-н) (рис. 1), обнаружен комплекс пород со следами палеосипа. Признаки, свидетельствующие о том, что здесь когда-то на морском дне существовали

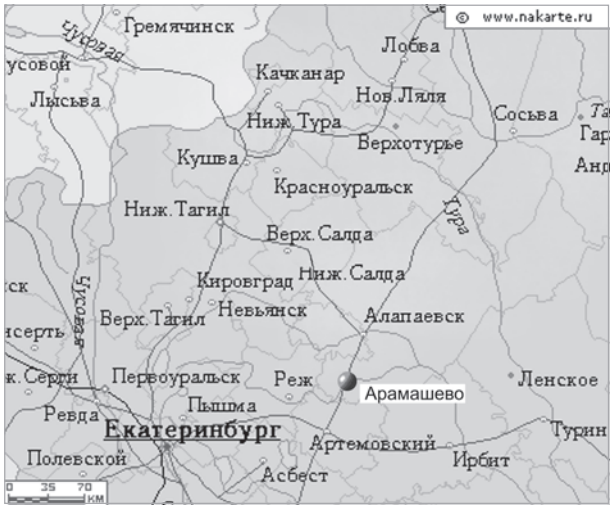


Рис. 1. Обзорная схема расположения объекта исследований

очаги разгрузки газо-флюидных потоков, установлены на разрезе Шуйского и в 250 м ниже по течению р. Реж, под мостом (рис. 2). В данной работе приводятся новые данные, полученные при изучении образцов методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6390LV, JEOL) и энерго-дисперсионной спектрометрии (Inca Energy 450 с углеродным напылением), взятых в геологической точке «Мост».

Хотя большая часть обнажения карбонатной толщи была разрушена при прокладке трассы между п. Арамашево и станцией Самоцвет, при низком уровне воды под мостом можно обнаружить полипняки табулят и желваковидные бактериальные образования со следами пятнистой битуминизации и специфичного псевдоморфного замещения. Так, найденная здесь шаровидная колония *Favosites gothlandicus Lamarck* имеет ~ 40 см в диаметре (рис. 3, а), тогда как остальные не превышают 5–9 см. На сколе полипняка видно, что он был частично захоронен в газовом пузыре с битуминизированным участком в центре (рис. 3, б). Газ препятствовал заполнению осадком полых ячеек табулят, а впоследствии – проникновению водных растворов и отложению хемогенного кальцита или глинистого субстрата. Очевидно, процесс проходил на самых ранних стадиях седиментогенеза, когда органо-минеральные постройки кораллов уже существовали, а осадок ещё был в стадии накопления. Так, в шлифах наблюдается неравномерная пропитка битумом первоначально карбонатных стенок табулят и псевдоморфное за-

Рис. 2. Расположение разреза и геологических точек наблюдения со следами палеосипов в окрестностях п. Арамашево

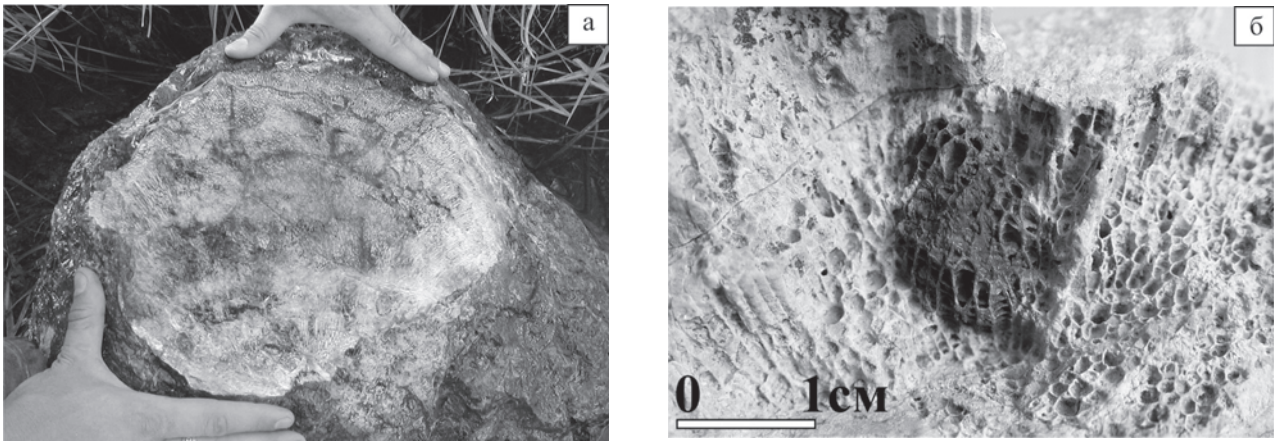


Рис. 3. Гигантская шаровидная колония фавозитид in situ: а – вертикальный скол полипняка в процессе извлечения образца; б – фрагмент колонии, частично захороненный в газовом пузыре с локальной зоной битуминизации

мещение их кварцем и опалом. Аналогичным минеральным составом замещены трубки червей-симбионтов, развивавшихся совместно с колонией. Однако, кальцитизованные чехлы цианобионтов, поселившихся позже, в уже опустевших ячейках, также как и вмещающая порода, не подверглись битуминизации и замещению минералами кремнезёма.

Ранее проведенные исследования методом термовесового анализа (дериватограф «Q-1500 D») показали, что в пробах вещества колонии табулят *F. gothlandicus* присутствуют кальцит ~ 82 %, битум – до 0.5 %, опал и кварц ~ 12 % и пирит до 5 % (мельниковит). Данные анализа этих же образцов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР ПС100.Х, рабочая частота 9.272 ГГц) подтвердили наличие битума. Так, на спектрах ЭПР в области радикалов наблюдались сигналы с характеристиками: g = 2,0026, Δ = 5 Гс., установленные в пробах колонии табулят точки «Мост» и из бактериальных желваков (разрез Шуйского). Кроме того, после лабораторного прогрева образцов до 600 °С появились сигналы ЭПР, типичные для остатков ископаемого рассеянного органического вещества белкового ряда низкой степени метаморфизма органических веществ (g = 2.0027 и ΔH = 1.5–2 Гс) (животные, бактерии). В пробах исходных пород, не подвергавшихся лабораторному прогреву, на спектрах ЭПР наблюдалось линии радиационных центров SO_3^- и SO_2^-. Наличие этих дефектов структуры свидетельствует об отсутствии вторичных процессов, разрушающих минеральные агрегаты породы, а также о наличии радиационного фона во время формирования отложений [3].

С помощью метода сканирующей электронной микроскопии на свежих сколах изучались пробы из вмещающей породы и битуминизированного участка колонии табулят. В зоне битуминизации установлено присутствие разноразмерных скоплений фрамбоидального пирита (рис. 4, а) и единичных микрокристаллов пирита октаэдричского габитуса.

Анализ элементного состава представлен в табл. 1. На участках с бактериоморфными структурами (рис. 4, б) наблюдается увеличение содержания Mg, Si, Al. Железо присутствует постоянно, но его содержание ниже, чем в зоне пиритизации. Присутствие S и Ti – переменное, иногда отмечается наличие P и Zn (таб. 2). Однако наиболее интересная минерализация колонии табулят приурочена к участкам с глобулярными микрообразованиями. Под электронным микроскопом наблюдаются скопления минералов, фиксируемые по яркому свечению в режиме обратно-отраженных электронов (рис. 5, а).

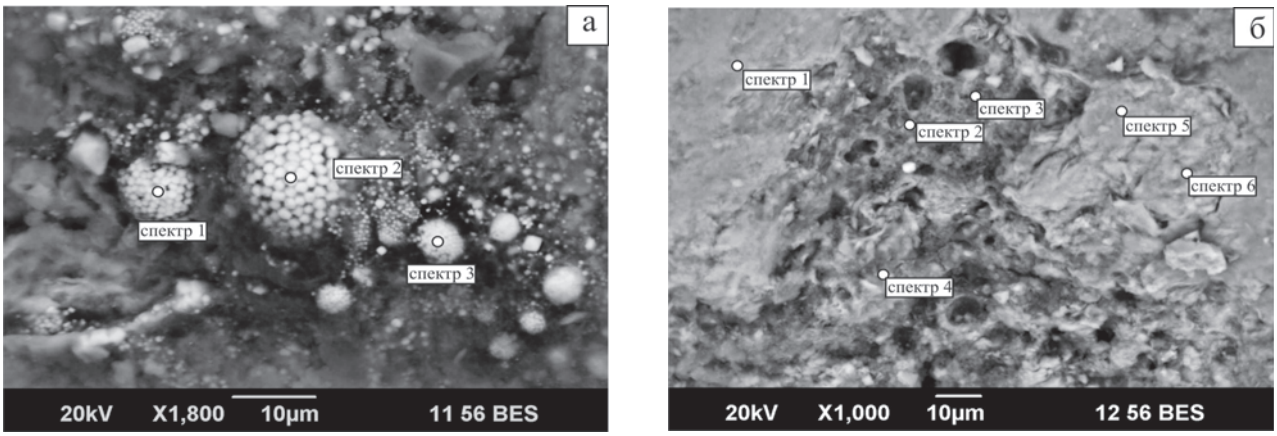


Рис. 4. Микрофотографии пробы битуминизированного участка колонии табулят: а – скопления фрамбоидального пирита; б – бактериоморфные структуры

Таблица 1

Элементный состав битуминизированного участка колонии табулят с фрамбоидальным пиритом

Спектр	Mg	Al	Si	S	Ti	Fe	O	Итог
Спектр 1	0.45	0.49	1.32	24.68	0.18	26.08	46.78	100.00
Спектр 2		0.14	0.40	26.56		25.30	47.59	100.00
Спектр 3		0.15	0.56	24.44		29.15	45.71	100.00

Таблица 2

Элементный состав битуминизированного участка колонии табулят с бактериоморфными структурами

Спектр	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Итог
Спектр 1	55.69	9.41	9.78	16.58				0.61		7.73	0.20	100.00
Спектр 2	48.56	6.89	9.12	18.14	0.61	1.52	0.36	2.81	4.69	7.29		100.00
Спектр 3	47.56	7.78	9.01	18.88	0.39	1.21		2.23	2.79	9.72	0.42	100.00
Спектр 4	61.25	10.82	7.26	12.99		0.29		0.92	0.21	6.27		100.00
Спектр 5	56.93	9.18	9.09	17.05				0.72		7.04		100.00
Спектр 6	52.36	8.44	8.80	16.88		1.77		2.60		8.87	0.28	100.00

Согласно данным ЭДС-спектрометра, здесь фиксируются повышенные содержания Hg и Cd. Вероятным минералом здесь может быть киноварь, минерал гидротермального генезиса. Вмещающая порода – известняк, сложена зернами неправильной формы и содержит включения неясного происхождения (рис. 5, б). ЭДС-анализ этих образований показал, что элементный состав отличается от вмещающих зерен кальцита присутствием Na, Al, S, Cl, K и Fe. Содержание кальция ниже, а кремния и магния – выше (таб. 4). Не исключено, что включения имеют органическое происхождение.

Итак, использование физических методов исследования при изучении осадочных пород, несущих следы газо-флюидных высачиваний, позволяет составить суждение об элементном составе флюида. Кроме того, метод сканирующей электронной микроскопии дает возможность увидеть результат жизнедеятельности бактериальных сообществ, активно развивающихся в обстановке придонных излияний. В общем, можно отметить, что благодаря использованию этого метода, подтверждены выводы о придонной минерализации органо-минеральных построек кораллов, происходившей на ранней

Таблица 3

Элементный состав битуминизированного участка колонии табулят с глобулярными микрообразованиями и специфичной минерализацией

Спектр	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Cd	Hg	Итог
Спектр 1	12.65	0.54	0.69	1.31	13.29		0.46	0.42	1.99	8.65	60.01	100.00
Спектр 2	9.17	0.48	0.63	1.47	14.40		0.31	0.55	4.74	9.07	59.20	100.00
Спектр 3	8.14	0.50	0.79	1.95	15.22			0.48	6.72	8.61	57.59	100.00
Спектр 4	16.53	1.00	1.41	3.40	12.19		0.35	0.49	4.67	5.97	53.97	100.00
Спектр 5	29.47	0.97	1.78	2.95	11.49		1.67	0.69	4.04	2.57	44.38	100.00
Спектр 6	60.75	2.77	4.32	5.90	11.07		12.42	0.24	2.52			100.00
Спектр 7	56.75	2.38	3.53	5.18	13.78		15.62		2.76			100.00
Спектр 8	26.14	3.02	6.69	28.57	15.76	1.48	0.54	1.48	16.32			100.00
Спектр 9	18.57	1.01	1.67	3.98	11.35		0.70	0.48	3.03	5.38	53.83	100.00
Спектр 10	55.48	5.06	5.75	8.88	9.25		9.61		5.97			100.00

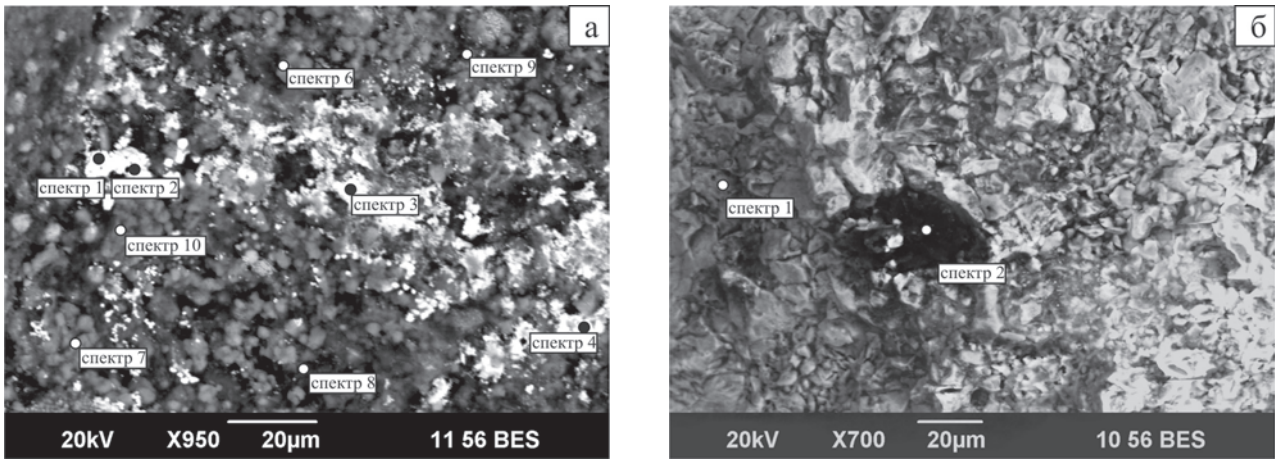


Рис. 5. Микрофотографии исследуемого образца: а – участок с глобулярными микрообразованиями и специфичной минерализацией битуминизированной части полипняка; б – проба вмещающей породы

Таблица 4

Элементный состав пробы вмещающей породы

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Итог
Спектр 1	29.22		0.45		1.15				69.17		100.00
Спектр 2	34.61	5.18	1.32	2.90	6.88	5.65	7.17	5.83	27.86	2.59	100.00

стадии формирования осадка. Уточнен элементный состав флюида, поставлявший кроме углеводородов такие элементы как Si, Mg, Fe, Hg, Cd, а также Zn и Ti. Повышенное содержание серы, скорее всего, является результатом бактериальной активности. Если предположить, что газовой компонентой флюида был не только метан, но и сероводород, то трудно объяснить процветание и гигантизм у кораллов, которые очень чувствительны к снижению уровня кислорода в воде и изменению pH среды обитания, как показали эксперименты с современными кораллами [4].

Литература

1. *Леонова Л. В., Королев Э. А., Галеев А.А, Каверина В. П.* Ископаемый оазис на краю базальтового поля. Геология морей и океанов // Матер. XVII Междунар. науч. конф. по морской геологии (Москва: 12–16 ноября 2007). Т. I. Москва: ГЕОС. 2007. С. 233–236.

2. *Леонова Л. В., Галеев А. А., Главатских С. П.* Биоминеральная цементация песчаников (Средний Урал, Верхнесалдинский р-н, п. Песчаный) // Органическая минералогия: Матер. IV Рос. совещ. с междунар. участием. (Черноголовка: 23–25 октября 2013). Черноголовка: ИПХФ РАН. 2013. С. 60–63.

3. *Муравьев Ф. А.* Литолого-минералогическая характеристика пермских маркирующих карбонатных горизонтов Республики Татарстан. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. к. г.-м. н. Казань, 2007. 24 с.

4. *Наймарк Е. Б.* Кораллы гибнут из-за органических загрязнений // Новости науки 5.06.12 http://elementy.ru/news/431837

Современная дегазация и процессы седиментации галечников в подводной части пляжной зоны бухты Ласпи (Южный Берег Крыма)

В. И. Лысенко

Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова, Севастополь. Украина

Niagara_sev@mail.ru

Районом проявления современной газовой дегазации на мелководье является бухта Ласпи на Южном Берегу Крыма. Участок приурочен к центральной части бухты, где она несколько вдается в побережье и находится на расстоянии 15.0–20.0 м от береговой линии. Глубина моря в зоне выходов составляет около двух метров. Берег напротив выходов газа представляет собой клиф высотой около двадцати метров. Он сложен в нижней части породами таврической серии, а западнее и восточнее участка – четвертичными пролювиально-делювиальными отложениями. Породы таврической серии слагают ядро Ласпинской антиклинали и представлены серо-черными глинами с прослоями песчаников, алевролитов и аргиллитов. Прямолинейная береговая линия и смятие пород свидетельствуют о наличии тектонической зоны северо-западного простирания, по которой юго-восточная часть антиклинали опущена. Рядом в береговом овраге перпендикулярно берегу проходит второй разлом. Предположительно, с зоной их пересечения связано поле струйного выделения газовых флюидов из пород таврической серии. Участок выделения газов находится на абразионной террасе, перекрытой маломощным чехлом (около 1 м) морских пляжных отложений.

Наблюдения за выходами газа проводились в летний период с 2004 по 2013 г.г. За это время местоположение конкретных точек выходов пузырьков газа и их количество менялось, но сам участок дегазации остался приблизительно в тех же границах. Его общая площадь около 500 м^2. Большая часть выходов пузырьков газа находится на поверхности скального образования, представляющего собой ассиметричный вал длиной 30, шириной 10 и высотой не больше 0.5 м и характеризуется пологой наклонной поверхностью в сторону открытого моря и крутым (до 70 градусов) уступом со стороны берега. Вал вытянут вдоль простирания береговой линии. В местах выхода газа отмечаются небольшие воронки (0.5–1.5 см), окруженные миллиметровыми валиками, которые в западной научной литературе получили название покмарков [6].

В разное время периода изучения насчитывалось от 10 до 20 таких покмарков. В среднем из них наблюдается выход от 30 до 80 пузырьков газа в минуту. Наблюдается некоторая периодичность в их выбросах. Вначале происходит отрыв двух-пяти мел-

ких пузырьков, затем, в нарастающем темпе, 15–30 более крупных, а потом наступает затишье на 10–15 сек. Впоследствии цикл повторяется. В течении дня количество выбросов из одного покмарка изменяется как в большую, так и в меньшую сторону. За период наблюдения установлен факт увеличения размеров пузырьков и объемов выбросов газа в периоды новолуний и полнолуний.

Состав углеводородов в газе принципиально не отличается от глубоководных сипов Черного моря [6]. Главным компонентом является метан (от 54.5 до 91.8 %). Наличие невысоких концентраций этана (от 1.2 до 2.8 %) и пропана (от 0.006 до 0.018 %) в пробах газа, непостоянство газового состава во времени и пульсирующий характер его выделения из пород таврической серии, являются доказательством глубинного генезиса газа.

Пробы воды, отобранных из покмарков, имеют сильный запах сероводорода, который является одним из компонентов газового флюида. Его концентрация в газе не превышает первых процентов, но этого достаточно для создания анаэробных условий около выходов пузырьков газа в карбонатной постройке. Учитывая, что выходы газа на дне бухты происходят непосредственно из толщи таврической серии, следует полностью исключить возможность образования сероводорода в результате разложения современной органики.

Большая часть слабоволнистой поверхности вала в бухте Ласпи покрыта тонким слоем желеподобного мата серовато-розового цвета. Под матом поверхность отложений перекрыта тонкой (1.0–3.0 мм) пористой корочкой игольчатого арагонита серовато-белого цвета с шелковистым блеском на изломе. Валообразная постройка в средней и нижней частях сложена конгломератами. Они имеют слабовыраженную слоистость, повышенную пористость и содержат большое количество мелких створок двухстворчатых моллюсков и трубок серпул. Цементом конгломератов и гравелитов является желто-белая карбонатная пленка мощностью от 0.5 мм до 5.0 мм, которая облекает галечный материал. Часть пленочного цемента представлена волокнистым арагонитом белого цвета. На поверхности гальки известняков и в пустотах цемента конгломератов встречаются звездчатые сростки кристаллов арагонита (размером 2.0–4.0 мм) и новообразования прозрачного кальцита призматической формы до 3.0 мм. Иногда и между гальками встречаются сферолиты сноповидных удлинённых кристаллов арагонита, размером 1.0–3.0 мм. Содержание Cu, Pb, Ni, Co, Zn, Sr, Ba, P, V, и B в карбонатном цементе в несколько раз выше, чем в галечниковом материале. Повышенные содержания этих элементов характерны для современных глубинных карбонатных построек Черного и других морей и являются доказательством их глубинного генезиса [6].

Можно предположить, что в зоне выхода метана бухты Ласпи происходит его частичная переработка метанотрофными археями в органическое вещество и углекислый газ. Поэтому процессам накопления галечников сопутствуют процессы их «мгновенного» диагенеза, т. е. превращения в конгломераты. Поступление галечного материала с волновыми процессами на поверхность карбонатной постройки и его цементация происходят одновременно. На высокую скорость цементации указывают многочисленные находки в центральной части постройки крупных кристаллов арагонита и кальцита, мелких створок раковин двухстворчатых моллюсков и серпул. Возможность таких высоких скоростей образования карбонатного цемента подтверждается экспериментами, проведенными в институте микробиологии РАН: всего несколько часов требуется для того, чтобы чехлы бактерий окаменели [4]. В сезон активных динамических процессов, связанных с зимними штормами, часто происходит разрушение карбонатной постройки и на пляж выбрасываются плитчатые глыбы конгломератов. За небольшой промежуток времени к летнему периоду зона дегазации залечивает свои «раны» за счет жизнедеятельности биологических сообществ. Можно считать, что вал вокруг полей струйной дегазации углеводородов, сложенный конгломератами, является своеобразной карбонатной постройкой бухты Ласпи – аналогом глубинных построек Черного и других морей. Объемы выбросов газа здесь, по-видимому, в сотни раз меньше, чем на больших глубинах Черного моря. Поэтому скорость и масштабы карбонатизации на шельфе и на континентальном склоне значительно превышают скорость процессов в пляжной зоне. Наличие на образцах микробных матов, поднятых с больших глубин Черного моря, позволяет утверждать, что там идут интенсивные современные процессы образования карбонатного материала [6]. Считается, что возраст карбонатных построек на дне Черного моря в соответствии с ростом глубины изменяется от трех тысяч до семнадцати тысяч лет и более [6].

Одни исследователи объясняют это процессами колебаний верхней границы сероводородной зоны, другие – фазами глобального оледенения [6] и структурной перестройкой зон разломов с участками дегазации [6]. Также высказывается предположение, что для строительства карбонатных построек используется метан, который образуется за счет переработки органического вещества древнечерноморских отложений, возрастом более 3.5 тысяч лет. В этом случае трудно определить время, когда происходил сам процесс формирования построек, и объяснить, почему нижняя часть её сложена углеводородом из более древних пород, а верхняя – из более молодых.

С чем же связаны такие большие цифры возраста современных карбонатных построек, получен-

ные с помощью радиоуглеродного метода? По мнению автора, при интерпретации результатов возраста не учитывались следующие факторы: образование изотопа углерода ($\delta^{14}C$) из азота происходит в верхних слоях атмосферы [3], а поступление его из атмосферы в водную среду Черного моря происходит через значительный промежуток времени [3]; в сероводородной зоне вертикальная циркуляция водных масс с изотопами ($\delta^{14}C$) отсутствует или очень слабая, что связано с градиентом солености; колебания содержаний изотопов углерода $\delta^{13}C$ в образцах построек [6] означает открытость системы его поступления [3]; образование карбонатных построек происходит в основном за счет поступления метана и углекислого газа из недр, а незначительная часть – за счет углекислоты из окружающей водной среды; при осаждении карбоната в процессах бактериального окисления метана используется в основном легкий углерод и происходит обеднение его тяжелыми изотопами.

Перечисленное указывает на завышенный возраст карбонатных построек, тогда как на современное образование указывают следующие факты: обрастание бактериальными матами [1]; присутствие в них мелких карбонатных включений (бактериального жемчуга) [1]; сохранность хрупких древовидных карбонатных построек высотою до пяти метров в сейсмической зоне и существование их в районах активного накопления осадочного материала [6].

Исследователи, занимающиеся радиоуглеродным датированием, установили факты удревнения возраста органических соединений, получающих углерод с процессами глубинной дегазации [2, 5, 7]. Так, возраст современного мха, растущего в гидротермальных источниках современных вулканов, определённый радиоуглеродным методом, оказался от шести до восьми тысяч лет [5]. Сведения по искажению датировок «аутигенных» карбонатных образований около очагов разгрузки флюидов впервые приводились в работе П. Аарона с соавторами [7]. Результаты получены при изучении карбонатных образований и раковин двухстворчатых моллюсков из Мексиканского залива в зонах дегазации. Оказалось, что датировать можно только раковины, имеющие изотопный состав нормальных морских карбонатов ($\delta C^{13} = 0 \pm 3$ ‰) и высокие значения δC^{14}. Датировка остальных образцов содержит значительную ошибку [7]. Взяв за основу этот метод, работы по уточнению возраста были проведены на материале, поднятом около очагов разгрузки флюидов на склонах котловины Дерюгина в Охотском море. В результате пересчета поправка в возрасте составила от одной до девяти тысяч лет [2]. Образование аутигенных карбонатов происходило здесь за период не более двух тысяч лет, а большинство из них имеют современный возраст [2].

На Черном море подобную работу по корректировке возраста можно выполнить для карбонатных построек шельфовой зоны, в которых отмечаются включения обломочного материала современных раковин. В будущем, чтобы подвести «радиоуглеродный» возраст карбонатных построек сероводородной зоны Черного моря к календарному, необходимо ввести поправки на изотопное соотношение углеводорода, скорость циркуляции водных масс и глубину их находки. Численное значение этих показателей можно получить при исследовании конкретных эталонных объектов на шельфе, континентальном склоне и в котловине Черного моря подводными аппаратами в течение нескольких лет.

В заключении следует отметить, что карбонатная постройка в подводной части пляжной зоны бухты Ласпи является уникальным геолого-биологическим объектом и требует дополнительных исследований. Ее образование, как и подобных построек на шельфе и континентальном склоне Черного моря, происходило в зоне соприкосновения и взаимодействия литосферы, гидросферы, атмосферы (пузырьки газа) и биосферы. Общим для них является образование карбонатного вещества в местах дегазации метана, при наличии бактериальных матов с метанотрофными археями. Различный внешний вид карбонатных построек связан с физико-географическими условиями их формирования. Кроме разной внешней формы, возможно, они будут характеризоваться разным химическим и изотопным составом углеводородов. Это объясняется образованием карбонатного цемента построек пляжной зоны бухты Ласпи в кислородной среде, а карбонатных матов и труб на больших глубинах в восстановительных условиях сероводородной зоны.

Литература

1. *Гальченко В. Ф.* Метанотрофные бактерии. М: ГЕОС, 2001. 500 с.

2. *Логвина Е. А., Прасолов Э. М., Арсланов Х. А.* и др. Коррекция измерений радиоуглеродного возраста карбонатов из очагов разгрузки углеводородных флюидов // Геохимия, 2012. №11. С. 1064–1069.

3. *Николаев С. Д., Свиточ А. А.* Ядерные методы абсолютной геохронологии. Методы палеографических реконструкций. М: МГУ, 2010. С 332–342.

4. *Розанов А. Ю., Заварзин Г. А.* бактериальная палеонтология // Вестник РАН, 1997. Т. 67, № 3. С. 241–245.

5. *Тюрин А. М.* Три постулата радиоуглеродного датирования // Сборник статей по новой хронологии. 2009. Вып. 8. С. 1–7.

6. *Шнюков Е. Ф., Кобалев В. П., Пасенков А. А.* Газовый вулканизм Черного моря. Киев: Логос, 2013. 383 с.

7. *Aharon P., Schwarcz H. P., Robtrts H. H.* Radiometric dating of submarine hydrocarbon seeps in the Gulf of Mexico // Geol. Soc. Amer. Bull. 1997. V. 109. № 5. P. 568–579.

Прикладное значение флюидного литогенеза

И. Г. Печенкин

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, Москва

pechenkin@vims-geo.ru

В последние годы активно развивается новое направление в литологии – «флюидное». К нему стали относить целый комплекс проблем, связанных с формированием осадков и их последующей трансформацией на всех стадиях развития, протекающей собственно в осадочном чехле и связанной с поступлением глубинных флюидов из фундамента [1, 5].

Особое место занимают исследования эпигенетических (наложенных) процессов, которые играют важную роль в расшифровке направленности и последовательности рудогенеза [2, 4]. Наиболее благоприятные обстановки для рудообразования – такие зоны бассейнов, где происходит разгрузка нефтяных и газовых флюидов с последующим их разрушением. Это часто способствует коренному преобразованию пород, вдоль бортов нефтегазоносных бассейнов. Оно охватывает осадочные породы широким фронтом в плане и разрезе. Последующие изменения, связанные с инфильтрацией кислородных вод, создают предпосылки для локализации полиминерального оруденения на восстановительных геохимических барьерах. Начиная с 1950-х гг. выполнялись пионерские разработки советских геологов-уранщиков по изучению изменений осадочных толщ. Однако специфика таких работ (секретность) не позволяла ознакомиться с ними широкой геологической общественности в полной мере.

Очаги разгрузки пластовых вод как действующие, так и древние, существуют не только в пределах раздвигающегося океанического ложа (черные и белые курильщики), но и на дневной поверхности, в краевых частях артезианских бассейнов в зонах тектонических напряжений сжатия. Разгрузка флюидов различного состава с формированием цилиндрических и конических тел характерна для многих районов Мира. Они встречены в США (песчаники Наваха в штате Юта), в Германии (район Баттеберг, Земля Рейнланд-Пфальц) в отложениях третичных песков, где известны как *Blitzroehren* (Громовые стрелы), в Аргентине (Центральная Патогония) в виде вертикальных конических тел, в Канаде (Квебек) в четвертичных отложениях со слабой цементацией стенок труб, в Испании (о. Менорка) где обнаружены субгоризонтальные карбонатные конические тела, в эоценовых песчаниках формации *Poole* (Южная Англия) также установлены ожелезненные трубки. В Австралии такие образования, локализующиеся в краевых частях нефтегазоносных бассейнов, обнаружены в трех районах (*Nambang, Box Head* и *Bridgwater*). Широко известны «Побиты камни» (Болгария), впервые описанные в 1829 г., которые долгое время служили предметом споров об их происхождении. Последние публикации [5, 6] свидетельствуют о превалировании сегодня гипотезы формирования карбонатных столбов более 50 млн. лет назад в условиях, близких к современным, открытым в Дании (о. Каттегат) и описанных как «кипящие рифы» [7]. Такие геологические тела выявлены и в России (Донской край, Ростовская обл. и др.). Наиболее значимо обнажение вблизи г. Тула (Георгиевский карьер). Здесь среди светло-желтых песков и бурых песчаников нижнего карбона хорошо видны контуры ожелезненных трубчато-цилиндрических тел. В. М. Турлычкин (2006) описывал их как реликты древнего леса, другие относили к трубчатым костям динозавров, хотя еще в 1925 г. гидрогеологом А. П. Ивановым отмечалось, что это цементация вдоль водяных струй ныне исчезнувших родников. Нами показано, что часто описываемые в литературе как реликты растений (Давиташвили Л. Ш., Захариева-Ковачева К., 1975; Несов Л. А., Головнева Л. Б., 1995; Холодов В. Н., Реймов М. Р., 1996; Шульц С. С., мл., 1972 и др.) субвертикальные трубчатые тела во многих случаях никакого отношения к древней флоре не имеют [3].

Детально исследованы близкие по генезису образования на территории Средней Азии и Южного Казахстана (рис. 1-А). Трубоподобные тела Приаралья локализуются в среднеолигоценовых железорудных отложениях, изучавшихся А. Л. Яншиным (1953), Л. Н. Формозовой (1959) и др. Они тяготеют к системе субмеридиональных поднятий, ограниченных крупными разломами, и приурочены к разрывным нарушениям. Диаметр «труб» изменяется от 2–3 до 80 см при высоте 2.0–2.5 м. Обломочный материал в них идентичен вмещающим породам, центральная часть выполнена рыхлыми отложениями, а внешняя – плотно сцементирована. Цемент гетитовый, реже марганцевый. По данным А. В. Липаевой (1992), от центральной части тел к периферии закономерно возрастают содержания Mn, Co, Ni, Zn, Mo, которые резко снижаются при переходе к вмещающим породам.

Эрозией на поднятиях Бештепе, Кокча, Аяз-Кала и др. вскрыты тысячи субвертикальных трубообразных тел, часто образующих как бы биоморфные структуры, в действительности сформированные восходящими растворами в краевой части крупного артезианского бассейна (рис. 1, В, Г). Все проявления ожелезненных горизонтов с цилиндричес-

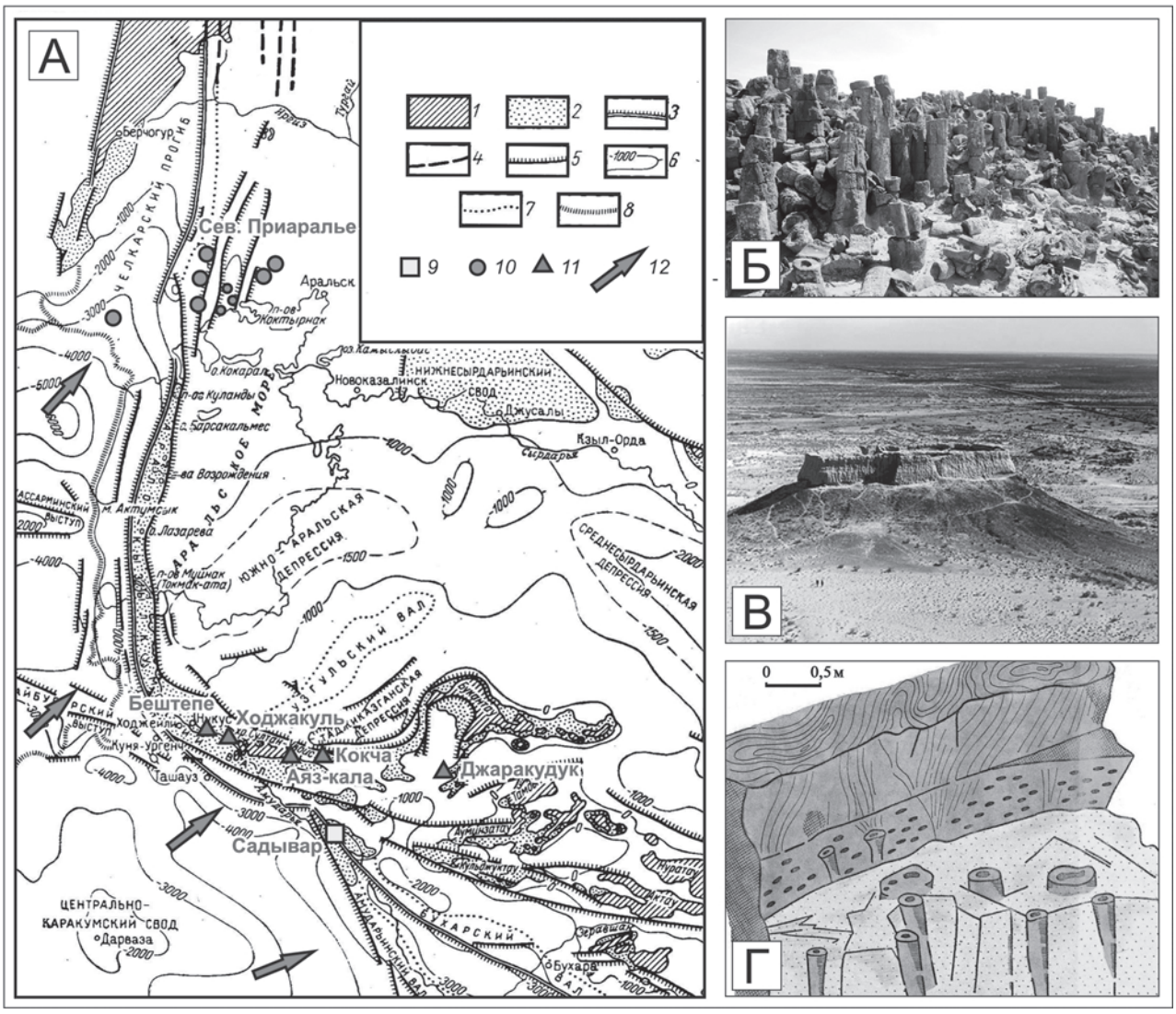


Рис. 1. Проявления трубчатых образований в Арало-Кызылкумской системе дислокаций.
А. 1 – палеозойский складчатый фундамент, 2 – меловые отложения, 3 – разломы Арало-Кызылкумской шовной зоны, 4 – разломы фундамента Южного Урала, 5 – разломы, смещающие поверхность фундамента, 6 – изогипсы поверхности фундамента, 7 – границы валообразных поднятий, 8 – чинки Устюрта и Донгузтау. Проявления трубчатых образований в отложениях: 9 – неогена, 10 – палеогена, 11 – мела. 12 – направления движения эксфильтрационных вод. Б. Трубчатые тела в урочище Джаракудук (фотография М. Кима). В. Крепость Аяз-кала, фундамент которой — плотные ожелезненные песчаники (фотография М. Шамшидова). Г. Бештепе. Строение бурожелезняковой плиты (по Ю. В. Троицкому)

кими телами в отложениях верхнего мела имеют в разрезе (снизу вверх) следующее строение. Рыхлые или слабосцементированные светло-желтые пески с включением субвертикальных тел буро-желтого цвета на гетит-гидрогетитовом цементе с центральной частью, заполненной более светлым рыхлым песком. Выше расположен бурый горизонт сливного песчаника на крепком железистом цементе с редкими трубами. Размеры ожелезненных трубообразных тел варьируют в широких пределах. Высота 0.5–1.5 м, диаметр 15–30 см (см. рис. 1, Г). Для сцементированной части характерно высокое содержание Mo, As, Zn, W, TR и др. Кроме того, установлены аномально повышенные содержания Pt, Au, Ag, U, Sr, Ba. Одно их крупных местонахождений цилиндрических тел приурочено к дельтовым отложениям позднемелового возраста в урочище Джаракудук (рис. 1, Б). Установлено девять участков с сотнями субвертикальных тел высотой от 20–30 см до 1–2, реже 4 м с диаметром от 8–15 до 30 см.

Особое положение занимают конические тела в плиоценовых отложениях вблизи Питнякского поднятия в Северной Туркмении (рис. 2). Цемент здесь представлен ратовкитом. Такие образования в песках достигают по вертикали 1.0–1.5 м, а в алевролитах – 10–15 см. Во всех случаях центральный канал выполнен более рыхлым материалом. Отмечены высокие содержания W, Mo, Cr и ряда других элементов.

На примере Южно-Каспийского региона хорошо видно, что действующие очаги разгрузки пластовых вод порождают группы тел трубообразной

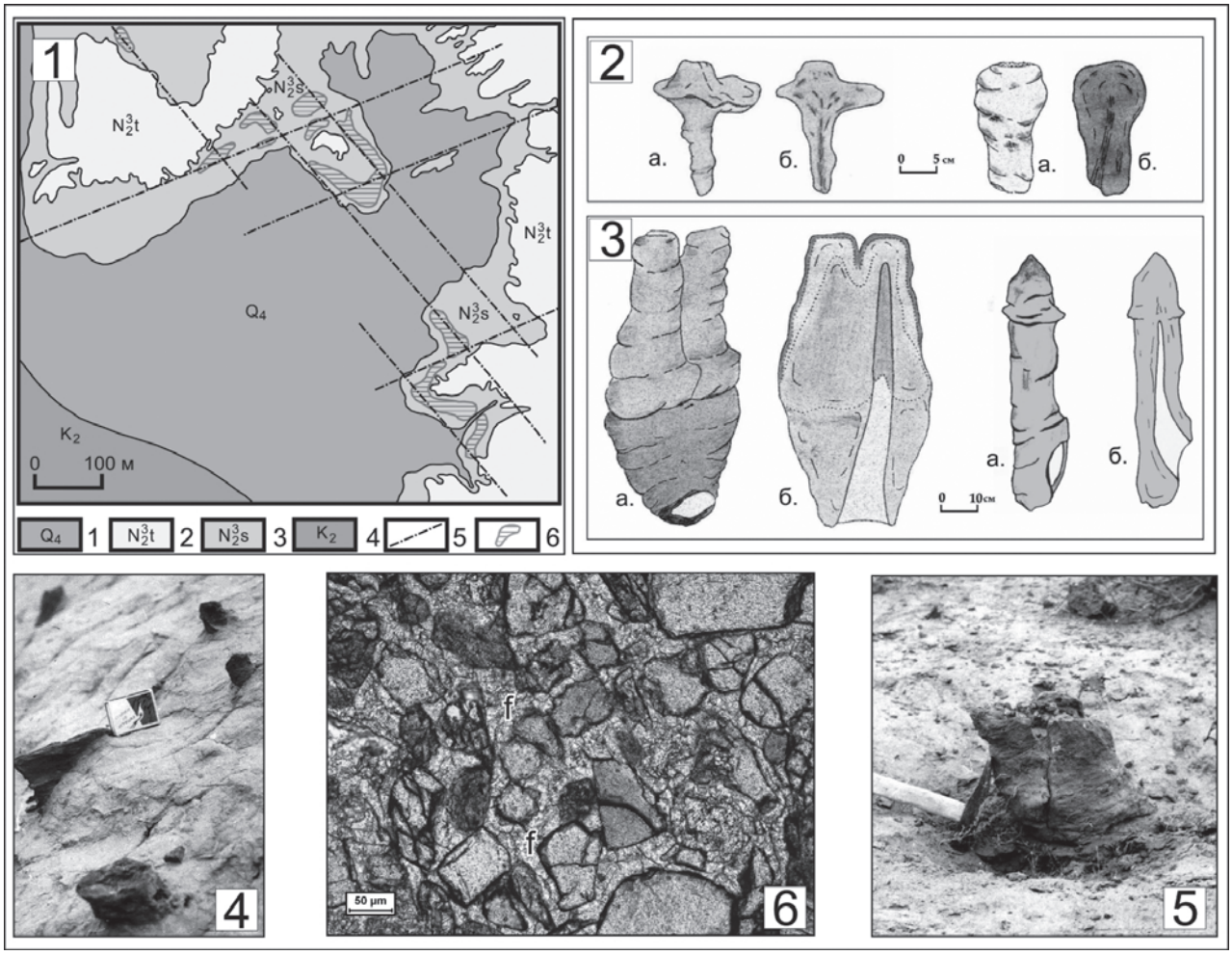


Рис. 2. Трубчатые образования на проявлении Садывар (Питнякское поднятие, Туркмения).
1. Геологическая карта участка: 1 – пески голоцена, 2 – пески и песчаники с прослоями мергелей ташакырской свиты, 3 – известковистые глины, алевролиты, пески садыварской свиты, 4 – известняки верхнего мела, 5 – тектонические нарушения, 6 – площади распространения трубчатых тел. 2, 3. Зарисовки трубчатых тел: 2 – в глинах и алевролитах, 3 – в песках (а – общий вид, б – разрез). 4, 5. Фотографии трубчатых тел, локализующихся: 4 – в глинах, 5 – в песках. 6. Фотография шлифа. Флюоритовый (ратовкит) цемент(f) в песчанике (проходящий свет, николи параллельны)

формы. Это отмечали еще В. Н. Вебер и К. П. Калицкий при изучении Челекена в 1911 г. Позднее Н. Ф. Глазовский (1976) и П. П. Иванчук (1974, 1994) описали «трубы разгрузки» Южного Дагестана (Аджи, Башлы и др.). Установлена как железистая, так и карбонатная цементация стенок труб. Диаметр их достигает 2.5 м при высоте более 3 м. Для этого района характерно наличие в новообразованных телах сульфидов железа, самородной серы, гипса. Карбонатные трубчатые образования широко распространены и в областях действия грязевых вулканов Азербайджана и Туркмении. Ярким примером служат «шайтаньи сады» и основной некк грязевого вулкана Боядагской структуры (Зап. Туркмения) [2].

Заключение. Изменения осадочных пород часто происходят под воздействием флюидов различного генезиса. Преобразования могут носить как площадной характер, так и локальный – в очагах разгрузки пластовых вод. Последние представлены скоплениями трубообразных и конических, преимущественно субвертикальных, тел тяготеющих к краевым частям артезианских бассейнов, которые чаще всего приурочены к разрывным нарушениям. В их строении отмечается определенная зональность. Внутренняя часть рыхлая или слабосцементированная с низкими (меньше чем во вмещающей толще пород) содержаниями полезных компонентов, внешняя – на крепком цементе различного состава: гидроксиды железа и марганца, кальцит, ратовкит и др. с наиболее высокими концентрациями ряда элементов – Mo, As, Zn, W, Co, Ni, Cr, TR и др. Многочисленные современные действующие очаги разгрузки пластовых вод и форма их проявления указывает на их однотипность с древними. Комплекс элементов и состав цемента трубообразных тел позволяют оценивать потенциальные возможности осадочной толщи бассейнов как источника полезных ископаемых.

Литература

1. *Беленицкая Г. А.* «Флюидное» направление литологии: состояние, объекты, задачи // Уч. Зап. Казанского университета. Естественные науки. 2011. Т. 153. Кн. 4. С. 97–113.

2. *Печенкин И. Г., Печенкин В. Г.* Рудогенез в нефтегазоносных бассейнах с эксфильтрационным гидродинамическим режимом // Нефтегазовая геология. Теория и практика. № 4 (http://ngtp.ru/rub/4/27_2009.pdf).

3. *Печенкин И. Г.* Литолого-геохимические индикаторы древних очагов разгрузки пластовых вод // Ленинградская школа литологии. Материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного 100-летию со дня рождения Л.Б. Рухина (Санкт-Петербург, 25–29 сентября 2012 г.). Том II. СПб.: СПбГУ, 2012. С. 259–261.

4. *Холодов В. Н., Шмариович Е. М.* Рудогенерирующие процессы элизионных и инфильтрационных систем // Геология рудных месторождений. 1992. № 1. С. 3–22.

5. *Юдович Я. Э.* Флюидное минералообразование – альтернатива литогенезу? Обзор // Уральский геологический журнал. 2009. № 4 (70). С. 31–80.

6. *Eva De Boever, Lyubomir Dimitrov, Philippe Muchez, Rudy Swennen.* The Pobiti Kamani area (Varna, NE Bulgaria) – study of a well-preserved paleo-seep system // Review Bulg' Geol. Soci. 2008. Vol. 69, pt. 1–3. P. 61–68.

7. *Jansen, P., I. Aagaard, R. Burke J. et al.* «Bubbling reefs» in the Kattegat: submarine landscapes of carbonate-cemented rocks support a diverse ecosystem at methane seeps // Mar. Ecology Progress Ser., 1992.V. 83. P. 103–112.

Литогеохимические особенности разреза средней, верхней юры зоны сочленения Сидоровского мегавыступа и Пакулихинской моноклинали

Н. Ф. Столбова[1], В. А. Кринин[2], Е. Р. Исаева[1]

[1] Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

[2] ОАО «Ванкорнефть»

stolbovanf@tpu.ru

Литогеохимические исследования разрезов глубоких скважин на основе комплексных литолого-петрографических, ядерно-геохимических и битуминологических методов анализа разрабатываются в петролого-геохимической лаборатории Томского политехнического университета. Они направлены на изучение характера преобразований нефтегазоносных отложений в связи с миграцией флюидов, в том числе и углеводородных. Они изучаются не только на породно-минеральном (литологические, минералого-петрографические и битуминологические исследования), но и на элементном (геохимические исследования) уровнях организации вещества. Это позволяет более углубленно исследовать процессы эволюции нефтегазоносных осадочных отложений.

Комплексная методика была применена при изучении геологического разреза скважины Полярная-1, пробуренной в пределах зоны сочленения Сидоровского мегавыступа и Пакулихинской моноклинали на восточном борту Западно-Сибирского седиментационного мегабассейна. Исследования разреза скважины были выполнены по образцам керна, отобранным из отложений свит нижнего мела (яковлевской, малохетской, суходудинской, нижнехетской свит) и средней-верхней юры (яновстанской, сиговской, точинской и малышевской).

Использовались данные о концентрациях урана и Al_2O_3 в нефтегазоносных отложениях. Это обусловлено высокой чувствительностью урана к изменениям режимов Eh и pH и его тесной связью с процессами литогенеза, эпигенеза и миграцией углеводородов (УВ). Глинозем наиболее инертен в условиях метасоматоза в соответствии с последовательностью подвижности петрогенных компонентов по Д.С. Коржинскому [3].. Образцы керна и шлама для определения концентрации урана и глинозема были отобраны через 5–10 м. Облучение образцов выполнялось на базе Томского исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т, определения U и Al_2O_3 выполнялось методом запаздывающих нейтронов

Средневзвешенные содержания урана в юрских и меловых отложениях разреза примерно соответствуют их содержаниям в терригенных формациях Западно-Сибирской плиты [4]. Отмечаются лишь незначительные колебания средних концентраций урана по свитам при изменении в породах алеврито-глинистых составляющих. Более стабильны средние содержания в породах глинозема. Однако содержания урана и глинозема зависят не только от литологического состава пород, но и от широко проявленных в изученном разрезе процессов эпигенеза.

Результаты исследований представляются в виде литогеохимических разрезов (рис. 1), постро-

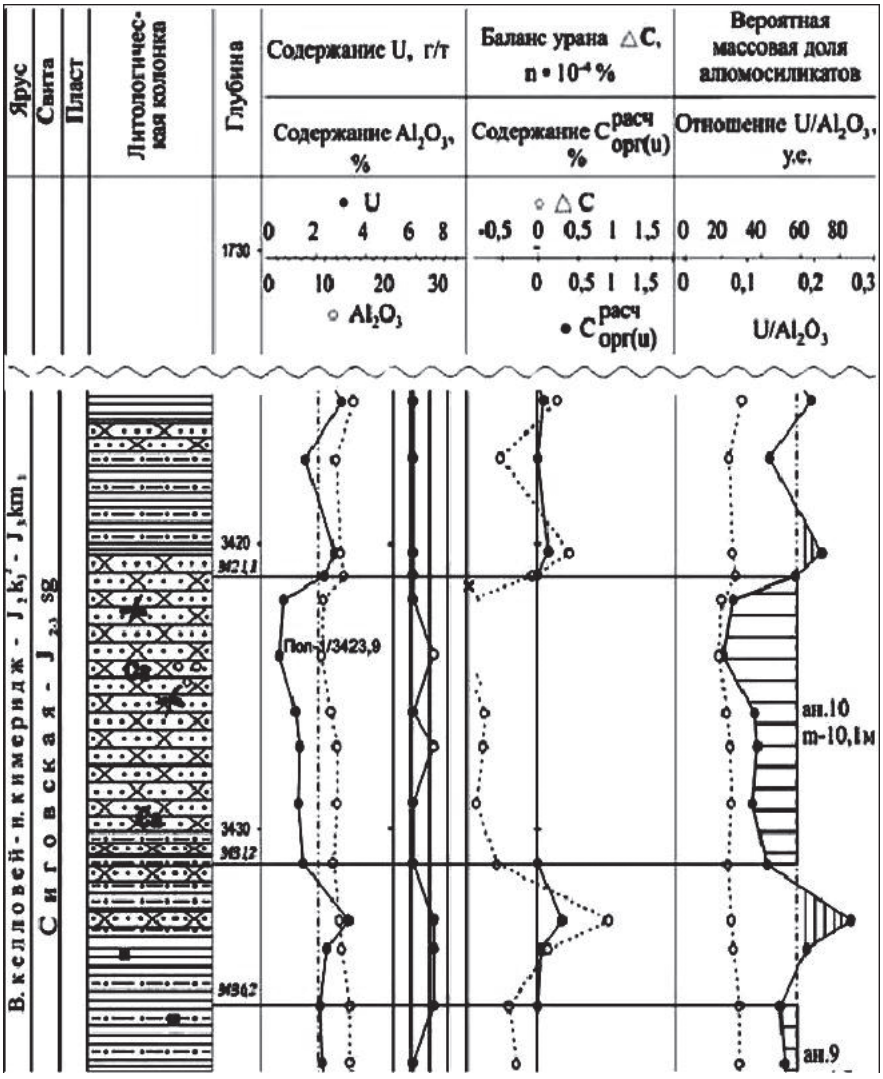


Рис.1 Часть литогеохимического разреза отложений скважины Полярная-1 (Сиговская свита). Выделенные горизонтальной штриховкой аномалии – отрицательные, а вертикальной – положительные

енных по специальной программе. Отклонение величины U/Al_2O_3 от среднего значения, принятого для терригенных отложений Западной Сибири и равной $0.18*10^{-4}$[5], свидетельствует о проявлении процессов метасоматоза. Вынос урана и других подвижных элементов приводит к появлению зон разуплотнения пород. Выделяемые в разрезе интервалы пород с относительно пониженными против среднего значениями U/Al_2O_3, представляют собой отрицательные аномалии, соответствующие таким зонам. Интервалы колонок с относительно повышенными значениями U/Al_2O_3 позволяют выделять положительные аномалии, соответсвующие участкам уплотнения пород.

В разрезе скважины Полярная-1, выделяется целый ряд аномалий (3667.1–3665.5 м; 3560–3545.55 м – малышевская свита; 3431.2–3421 м; 3414–3405 м; 3390–3373 м – сиговская свита; 2525.8–2521 м – суходудинская свита; 2059–2039.6 м; 1932–1914 м – малохетская свита. 1932.1–1914.5 – яковлевская свита). Толщины аномалий колеблются в пределах 2.2–10.2 м.

При литологических исследованиях разреза скважины также выделялись зоны преобразований пород и минералов, прямые и косвенные признаки нефтегазоносности.

В результате петрографических исследований захороненного ОВ по методике Е. С. Ларской [1] выявлены и охарактеризованы дисперсные, детритные морфологические типы захороненного гумусового и сапропелевого ОВ. Метод осколочной радиографии подтвердил преобладание в разрезе безуранового гумусового ОВ и выявил присутствие уранносного керогена типа II. По данным люминесцентной микроскопии последний сопровождается сингенетичными битумоидами и установлен в значительных количествах в породах средней и особенно верхней юры. Это свидетельствует о формировании малышевской, сиговской и яновстанской свит в условиях, близких к даманиковым фациям [5].

Изучение литолого-петрографических особенностей пород в зонах отрицательных аномалий проводилось в петрографических шлифах (рис.2). Предварительно они подвергались насыщению в вакуу-

ме окрашенными в голубой цвет смолистыми веществами, заполняющими, а затем проявляющими пустотное пространство. В пределах отрицательных аномалий породы в основном представлены аркозовыми и грауваккковыми песчаниками с мелко- и среднезернистой структурой. Текстуры их в основном однородные, пористые, слаболитифицированные. Каркас их поддерживается давлением содержащихся в них флюидов. Для пород выделенных зон характерен катаклаз, трещиноватость, повышенная пористость и проницаемость, и главное, значительное проявление эпигенетических минеральных преобразований, которые сопровождаются появлением разнообразных минералов. Связано это с внедрением в, как правило, слабощелочную среду осадочной толщи агрессивных углекислотных глубинных флюидов (углекислотный метасоматоз), что вызывает ионные реакции [2]. Это создает не свойственную для осадочных пород кислую обстановку с pH около 4–5. Установлено, что при этом реакция идет по обычной схеме «наложенного эпигенеза». Происходит растворение и вынос некоторых элементов:

исходный алюмосиликат + CO_2 + H_2O →
→ глинистый минерал + HCO_3^- + катионы
щелочей и щелочных земель.

Содержащиеся в полевых шпатах K_2O и Na_2O выносятся в первую очередь, полевые шпаты оказываются пелитизированными. Чаще всего остаются глиноземсодержащие компоненты в виде каолинита или аморфного $Al(OH)_3$, а также многочисленные темные тонкодисперсные частицы.

Воздействие на полевые шпаты более интенсивно происходит вдоль трещин и трещин спайности, а при более сильном воздействии образуются «губкоподобные» минералы с многочисленными порами. Формирующееся межобломочное пустотное пространство в ряде случаев объеденяется в крупные поры, каверны и значительные по объему пустоты (рис. 2).

Сложный набор петрогенных компонентов, более характерный для щелочных сред, способствует и образованию многообразных минеральных форм и их ассоциаций. Эти процессы характерны для зон щелочных растворов с pH 10–11, где происходит увеличение концентрации гидрокарбонатных ионов и ионов щелочных и щелочноземельных элементов. Карбонатообразование происходит при снижении парциального давления CO_2 в системе; раствор вскипает и становится более щелочным. Процесс карбонатизации и формирования новых минеральных ассоциаций приводит к уплотнению пород. Процесс описывается распространенной в природе реакцией:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

Реакция может многократно повторяться и ее результатом являются зоны карбонатизации, образование которых связывают с выходами углекислого газа по ослабленным тектоническим зонам [2]. Уплотненные породы часто сопровождаются окисленными битумами и представляют собой флюидоупоры. Именно под ними чаще всего формируются зоны отрицательных литогеохимических аномалий, обогащеных газовыми и жидкими углеводородами.

Кроме зон с выносом (каолинизация) и отложением (карбонатизация) вещества в залежах выделяется еще и промежуточная зона с активной регенерацией кварца, слабой каолинизацией и отсутствием карбонатизации. Это происходит в зоне каолинизации, где осуществляется вынос не только катионов, но и значительная часть кремнезема, переотлагающегося в виде регенерационного кварца. Таким образом, основной объём будущего коллектора формируется за счёт выноса щелочных и щелочноземельных элементов (особенно K, Na и Ca), и связанного с этим перераспределением вещества: образованием более плотных пород в одних местах и формированием разуплотненных – в других. Более интенсивное проявление процессов выноса петрогенных компонентов из вмещающих пород приводит к образованию большего объема пустотного пространства. В породах отмечается резкое сниже-

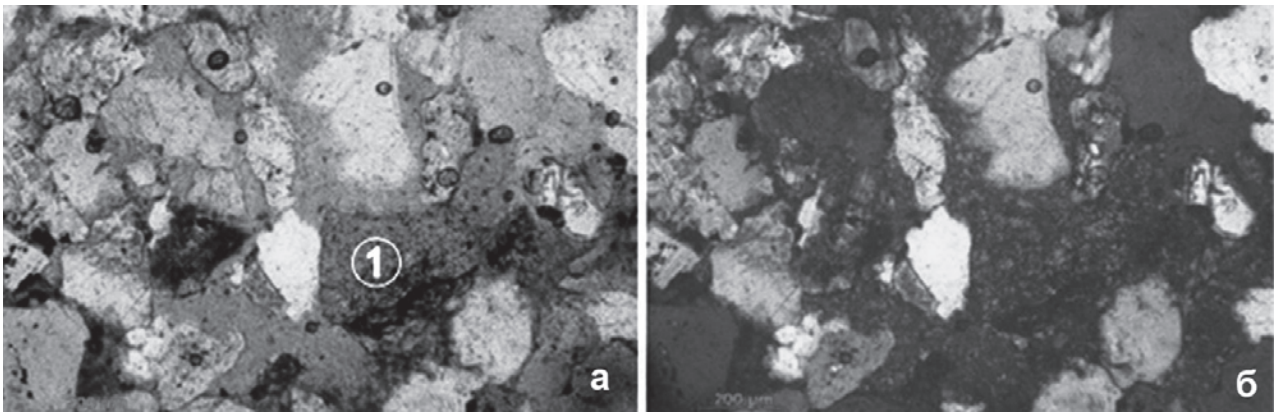


Рис. 2. Песчаник мелко-среднезернистый. Объединенное поровое пространство в породе: а – синего цвета в параллельных николях, б – черного в скрещенных. Корродированный «губковидный» полевой шпат (1). а – N //, б – N +. U – 1.08 г/т, Al_2O_3 – 12.06 %, U/Al_2O_3 – 0.090. Скв. Полярная 1. Гл. 3445.55 м. Сиговская свита

ние концентрации урана и даже инертного глинозема. В ряде случаев видно, что последний выносится в виде глинистых чешуек по пустотным промежуткам за пределы зоны воздействия метасоматических флюидов. Вместе с их выносом класс коллекторских качеств пород в таких зонах возрастает до V–VI классов [6].

Испытаниями на нефтегазоносность зон отрицательных литогеохимических аномалий подтверждено присутствием углеводородных флюидов, пластовых и минерализованных вод. В зонах положительных аномалий присутствуют окисленыне битумы. Образование окисленных битумов вероятно связано с процессами инфильтрационного эпигенеза. При испытаниях скважин углеводороды, как правило, выявляются ниже зон проявления положительных литогеохимических аномалияй.

Таким образом, выявленные в разрезе отрицателные аномалии указывают на зоны разуплотнения пород и представляют собой породы-коллекторы, перспективные с позиций возможной локализации в них залежей УВ.

Литература

1. *Ларская Е. С.* Диагностика и методы изучения нефтегазоматеринских пород. М.: Недра, 1983. 200 с.

2. *Лебедев Б. А.* Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: Недра. 1992. 239 с.

3. *Коржинский Д. С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. 104 с.

4. *Кринин В. А., Ларичев А. И., Рязанова Т. А.* и др. Новые данные по геологии юрско-мелового разреза восточного борта Большехетской впадины // Вестник Томского гос. ун-та. 2003. Прилож. № 3 (11), апрель. С. 293–295.

5. *Смыслов А. А.* Уран и торий в земной коре. Л.: Недра, 1974. 231 с.

6. *Столбов Ю. М., Столбова Н. Ф., Фомин Ю. А.* О возможности применения методов прикладной ядерной геохимии при изучении процессов наложенного эпигенеза нефтегазоносных осадочных бассейнов // Сб. научных трудов НТП «Нефтегазовые ресурсы». М.: ГАНГ им. И. М Губкина, 1994. С. 32–40.

7. *Ханин А. А.* Породы – коллекторы нефти и газа и их изучение. М.: Недра, 1969. 368 с.

Признаки гидротермального литогенеза отложений неокома осадочного чехла Большехетской синеклизы (Западная Сибирь)

А. И. Сухарев

Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «КогалымНИПИнефть», Тюмень

suharev@nipi.ws.lukoil.com

Гидротермальный литогенез рассматривается как составная часть широкого спектра процессов образования горных пород во флюидодинамических системах, генерируемых на этапах активизации глубинных процессов. Термин «гидротермальный литогенез» был предложен в 70-х годах XX века, с целью отразить роль гидротермально-метасоматических процессов трансформации терригенно-осадочных отложений. В процессе миграции по горнопородному массиву флюид активизирует процессы метасоматоза, формируя минералогические и литогеохимические зональности. В случае выхода на поверхность осадочного бассейна, флюидодинамическая система маркируется отложениями гидротермально-эксгаляционного типа [1, 3]. По завершению эффузивной фазы развития Колтогорско-Уренгойского рифта, в пострифтогенный период в раннем триасе выделяется серия этапов тектонической активизации глубинных процессов. Выделяются раннесреднеюрский, позднеюрский–раннеберриасский, берриасский–раннеаптский, апт–сеноманский и позднемеловой этапы, сопровождающиеся активным развитием гидротермального метасоматоза и формированием гидротермально-эксгаляционных отложений. Позднемеловой этап активизации зафиксирован в Уренгойской зоне Колтогорско-Уренгойского погребенного рифта путем Rb-Sr датирования метасоматитов, развивающимся по пермо-раннетриасовым эффузивам [2].

Связь гидротерм с магматическими комплексами подтверждается корреляцией их радиологического возраста с палеонтологическим датированием региональных стратифицированных горизонтов, в разрезах которых картируется гидротермально-эксгаляционный тип отложений. Таким образом, установлена прямая связь смены условий осадконакопления с этапами активизации глубинных процессов [6].

Основной проблемой для идентификации гидротермального типа литогенеза является определение генетической природы парагенетических минеральных ассоциаций. Особенно это актуально для начальной стадии трансформации терригенно-осадочных отложений закрытых геологических комплексов Большехетской синеклизы. Дело в том, что основные минералы-индикаторы имеют конверген-

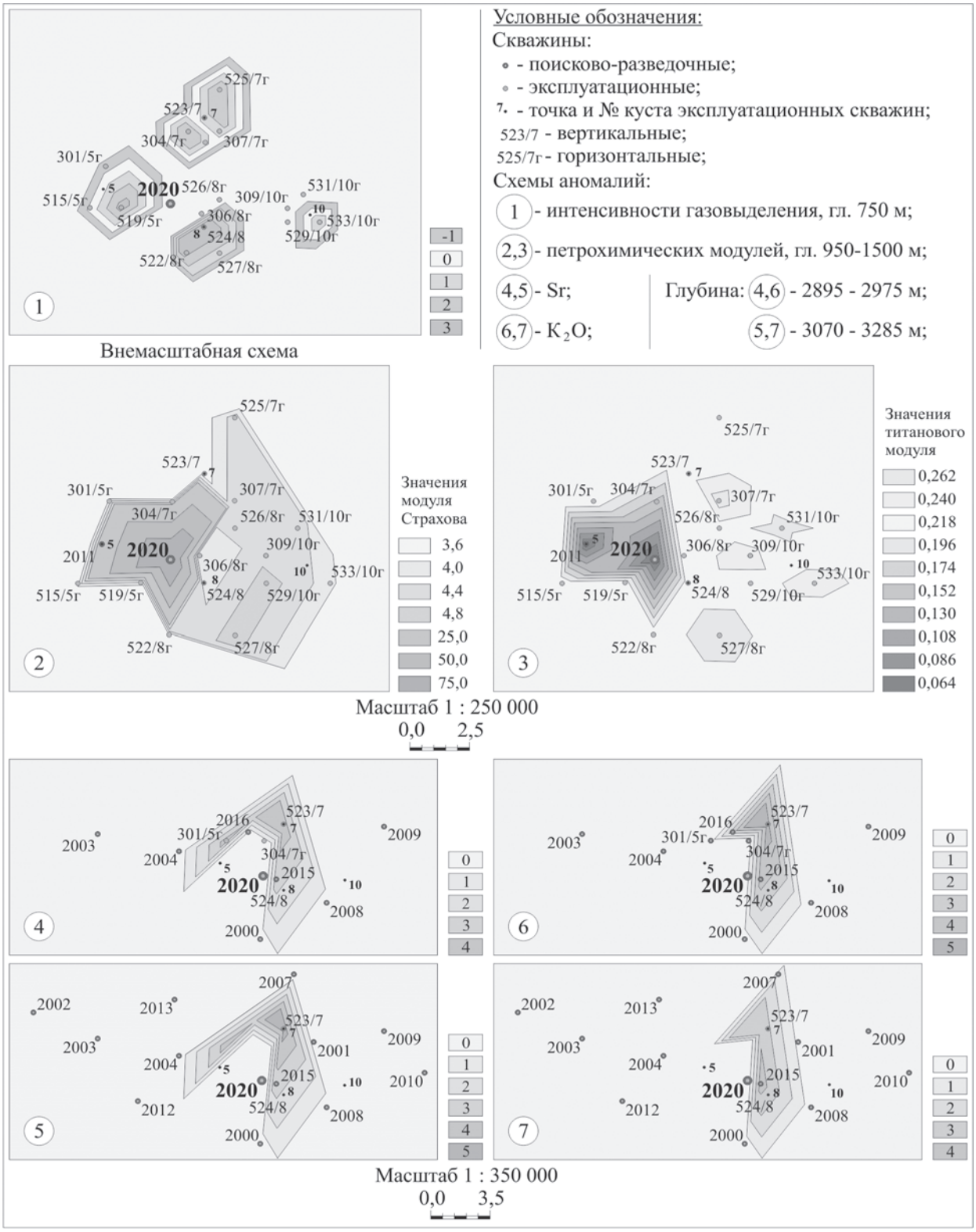
тную природу: они образуются как при развитии гидротермально-метасоматических процессов, так и в условиях регионального катагенеза. Одним признаков гидротермально-метасоматической природы минеральной ассоциации служит устойчивая взаимосвязь структурного фактора с минералогическими и геохимическими особенностями коллекторских и соседних толщ.

Анализ результатов детальных комплексных лабораторных исследований керна и шлама с учетом точек их отбора относительно структурных элементов доюрского комплекса позволил проследить эту взаимосвязь (см. рисунок). Термобарогеохимические исследования нелитифицированных палеогеновых (?) отложений на Пякяхинской площади, представленные разбухающими глинами, показали разброс интенсивности газовыделения в пределах более чем четырех аномальных уровней (рис. 1.1). Поля интенсивного газовыделения следует рассматривать, как маркеры верхней части долгоживущих вертикальных флюидодинамических систем, литогеохимические и минералогические признаки которых зафиксированы в отложениях неокома.

Флюидодинамическая система представлена зоной дилатансии, выделенной термобарогеохимическими методами исследования шлама [5]. Литогеохимические исследования установили ее выход на поверхность Пякяхинского позднемелового осадочного бассейна (рис. 1.2 и 1.3), отложения которого обогащены фосфором, лимонитом, выделяются прослои силицитов и хемогенных известняков. В разрезе **танамской свиты** (K_2 маастрихт) картируется серия прослоев фосфоритов, что позволяет судить о характере активности глубинных процессов. Состав хемогенных отложений указывает на связь их образования с гидротермальным метасоматозом пород неокома и стадиями его развития. Наиболее контрастно выделяются аномалии Sr (рис. 1.4 и 1.5) и K_2O (рис. 1.6 и 1.7). Кроме того, зафиксированы аномалии $FeO+Fe_2O_3$, F, S, P_2O_5 и As [3]. Отмечается четкая отрицательная корреляция Sr и K_2O с F, P_2O_5 и As. Следует отметить, что на фоне пространственно совпадающих отрицательных аномалий P_2O_5, F и As выделяются локальные положительные аномалии F и As, что может быть объяснено с учетом стадий минералообразования.

Стадии метасоматоза фиксируются по последовательности кристаллизации минеральных агрегатов с определенными кристаллографическими формами и химическими характеристиками [4]. Наиболее детально изучена кристаллохимия чешуйчатых минеральных агрегатов в поровом пространстве пород-коллекторов неокома Пякяхинской и Салекаптской площадей. Выбор слоистых силикатов, как объекта исследования, обусловлен их наибольшей чувствительностью к изменениям PT-параметров в системе порода-флюид. По данным микрозондового исследования в растровом электронном микроскопе выделилась определенная последовательность стадий минералообразования: каолинитовая – кремне-щелочная – железистая – гидрослюдистая. Выделяются стадии карбонатизации и цеолитизации, но их позиция в стадийности минералообразования требует уточнения. Широко развиты метасомы. Кремнистые метасомы образуются в ассоциации с псевдоморфозами кремнезема и кварцем, натровые – с альбитом, кальциевые – с цеолитами и с Si-метасомами. Трансминеральную позицию занимает титан. Ti-содержащие гидрослюды выделяются в локальных зонах и тяготеют к положительным аномалиям K_2O, Sr, F и As. Содержание TiO_2 в среднем варьирует в пределах 5–10 %. Титан также входит в химический состав кремневых метасом и высокожелезистых гидрослюд. На Салекаптской площади отмечены Ti-Ca-Si-метасомы и микродрузовые таблитчатые агрегаты с содержанием TiO_2 80.4 %; CaO 11.0 %; $FeO+Fe_2O_3$ 8.0 %; SiO_2 3.8 %. В скважине Пякяхинской-304/7г на одном из участков пробы № 304-5п среднее содержание TiO_2 составило 37.6 % при содержании SiO_2 54.9 % и Al_2O_3 6.4 %. На двух других участках данной пробы зафиксированы метасомы по чешуйчатым агрегатам с содержанием SiO_2 88.0 %; TiO_2 4.9 %; Al_2O_3 2.9 %; K_2O 2.1 % и SiO_2 61.8 %; $FeO+Fe_2O_3$ 24. 9 %; Al_2O_3 11.5%; TiO_2 1.8 % соответственно.

На Салекаптской, Западно- и Северо-Хальмерпаютинской площадях, расположенных над зонами сочленения структур типа горст-грабен доюрского комплекса, в отличие от Пякяхинской, расположенной над погребенным горстом, в отложениях неокома отмечается повышение значений титанового модуля (TiO_2/Al_2O_3). На Пякяхинской площади зафиксирована самостоятельная натровая щелочная стадия. На Салекаптской площади, представляющей переходный тип погребенных структур, широко развиты калиевые гидрослюды, редко фиксируются K-Si-метасомы, и практически отсутствует Na. Роль тектонического фактора находит свое отражение и в характере распространения каолинитовой стадии минералообразования. Зоны каолинизации наиболее четко выделяются над диагональной системой разломов. Аномалия Sr по линии скважин 2007–2012 фиксирует данную систему (рис. 1.5). Здесь каолинизация выражается предположительно в виде листоватых смешаннослойных образований. По отношению SiO_2 к Al_2O_3 («K») установлена последовательность трансформации чешуйчатых агрегатов гидрослюды: собственно гидрослюда – метасома с «K» более 2 – метасома с «K» более 4 – метасома с «K» более 6 – полная псевдоморфоза кремнезема по гидрослюде. Глубина развития каолинитовых парагенезисов составляет 2.5–3.5 км. Исследования керна скважины Пякяхинской-2011, пробуренной в центральной части этой системы, зафик-



Признаки вертикальной зоны флюидизации на Пякяхинской площади
Примечание. Расстояние между скважинами одного куста увеличено на порядок. Расстояние между точками кустов скважин соответствует масштабу 1:250000.

сировали развитие данного парагенезиса до глубины 4.5 км. В ее зоне отмечены Fe-Si метасомы по микродрузовым чешуйчатым агрегатам со средним содержанием SiO_2 60.8 %; $FeO+Fe_2O_3$ 33.9 %; Al_2O_3 3.1 %. В отличие от диагональной, меридиональная система разломов характеризуется доминированием высокожелезистых гидрослюд с содержанием $FeO+Fe_2O_3$ от 15 до 40 %, SiO_2 – от 30 до 60 %, Al_2O_3 – от 15 до 20 %.

Литогеохимические и минералогические зональности, вариации химического состава минералов с практически однотипными кристаллографи-

ческими формами, их зависимость от типа погребенных структур доюрского комплекса позволяют говорить, что в пострифтогенный период развития Большехетской синеклизы в трансформации пород ее осадочного чехла принимали активное участие глубинные термальные флюиды. Типы структур доюрского комплекса имеют свой определенный набор минералогических, литогеохимических и термобарогеохимических признаков трансформации перекрывающих их отложений. На Пякяхинской площади установлена долгоживущая флюидодинамическая система, время активизации которой относится к позднеюрскому и позднемеловому этапам. Это имеет важное практическое значение, что позволяет объяснить с позиции гидротермального литогенеза природу анизотропии фациальновыдержанных стратифицированных породных комплексов.

Литература

1. *Байков А. А., Седлецкий В. И.* Гидротермально-осадочный тип литогенеза // Осадочные формации юга России и связанные с ними полезные ископаемые. Матер. Всерос. научной конференции. Ростов н/Д. : СКНЦ ВШ ЮФУ. 2011. С. 15–20.

2. *Кременецкий А. А., Гладких В. С.* Низкокалиевые толеитовые базальты – индикатор эволюции палеогеодинамических обстановок и прогноза глубинного углеводородного сырья (по данным Тюменской сверхглубокой скважины СГ6) // Геохимия. 1997. № 6. С. 609–617.

3. *Сухарев А. И.* Признаки гидротермально-эксгаляционных процессов в верхнемеловых отложениях осадочного чехла Северо-Тазовской впадины (Западная Сибирь) // Проблемы региональной геологии Северной Евразии. Матер. VIII научных чтений. М.: МГРИ-РГГРУ. 2012. С. 81–84.

4. *Сухарев А. И.* Минеральные ассоциации вторичного цемента песчаников и продуктивность залежей углеводородов неокома Большехетской синеклизы (Западная Сибирь) // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. № 2. Ростов н/Д. 2013: СКНЦ ВШ ЮФУ. С. 71–75.

5. *Труфанов В. Н., Сухарев А. И., Труфанов А. В., Майский Ю. Г.* Термобарогео-химические условия трансформации пород неокома Большехетской синеклизы (Западная Сибирь) // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. № 1. Ростов н/Д. 2011: СКНЦ ВШ ЮФУ. С. 53–57.

6. *Федоров Ю. Н., Криночкин В. Г., Иванов К. С.* Этапы тектонической активизации Западно-Сибирской платформы (по данным K-Ar метода датирования) // Докл АН. 2004. Том 397, № 2. С. 239–242.

К геохимии рудных элементов в осадочных толщах чукотских мезозоид

И. В. Тибилов

СПбГУ, Санкт-Петербург

itibilov@yandex.ru

В вопросах минерагении Чукотского региона существенно значение имеют представления о природе рассеянной рудной минерализации в осадочных толщах. В свое время здесь активно обсуждалась концепция базовых формаций [6], согласно которой определяющее значение в формировании разноформационных месторождений играют большеобъемные проявления рассеянной рудной минерализации существенно конседиментационного генезиса, выражаемые обширными геохимическими аномалиями. Природа подобных большеобъемных минерально-геохимических ореолов обсуждается на примере осадочных толщ молодых, позднемезозойских прогибов, завершающих процессы морского осадконакопления в Чукотском регионе.

Осадочные толщи в составе Чукотской складчатой системы формировались на зрелой дорифейской континентальной коре, сложенной глубокометаморфизованными орто- и парапородами, существенно гранитизированными в пределах древних поднятий [4]. В общем разрезе осадочных пород региона установлены морские отложения позднего протерозоя, девона, карбона, раннего и позднего триаса, поздней юры и раннего мела. Общая стратиграфическая мощность морских отложений фанерозоя в пределах региона превышает 20–25 км [5, 9]. При этом структурная мощность плитного комплекса (мощность общего слоя осадочных пород горно-складчатого сооружения), оцениваемая по геофизическим данным, варьирует от 1–3 до 5–7 км.

Столь существенное несоответствие стратиграфических и структурных мощностей осадочных толщ особенно ярко проявляется в позднемезозойских проградационных прогибах (терригенные и вулканогенно-терригенные отложения мырговаамской серии, поздняя юра–неоком) на поднятых блоках дорифейского фундамента, кровля которого находится на глубине 1–3 км [9]. Стратиграфическая мощность непрерывных моноклинально залегающих разрезов (с углами наклона 20–60°) мырговаамской серии превышает 7 км (в отдельных разрезах до 14 км). Вполне очевидно, что позднемезо-

зойские отложения выполняют здесь всё геологическое пространство между поверхностью рельефа и пологозалегающим кристаллическим фундаментом. Подобная геологическая ситуация представляется вообразимой только при выклинивании наклонных пластов моноклинального разреза на границе с фундаментом. Из чего следует, что стратиграфически мощные толщи мырговаамской серии, развитые на поднятых блоках кристаллического фундамента, имеют клиноформное строение. Толщи клиноформного строения (клиноформные комплексы), как известно, выявлены по материалам буровых и сейсмических работ в ряде нефтегазоносных бассейнов. Наиболее изученным и обсуждаемым является клиноформный комплекс основной нефтепродуктивной неокомской толщи Западной Сибири [3].

Моноклинали клиноформного строения, сложенные отложениями мырговаамской серии, отличаются широким разнообразием особенностей литологического состава и характера наслоения. Терригенные, известково-терригенные и вулканогенно-терригенные отложения слагают в них пачки и толщи от существенно сланцево-алевролитового до преимущественно песчаникового состава при заметном развитии переслаиваний флишоидного характера. При этом наблюдается сосуществование простых и сложных типов наслоения. Особый интерес представляет выявление в отложениях рассматриваемых проградационных прогибов разномасштабных олистолитов, представленных фаунистически охарактеризованными линзовидными обломками и глыбами терригенных пород позднего триаса (преимущественно нория) и известняков палеозоя [7, 9]. В пределах Алярмаутской структуры, Куульского блока и, в целом, в пределах западной части Чаунской структурной зоны Чукотской системы [2] широко развитые практически «немые» позднемезозойские отложения длительной время именно по находкам фауны в разрозненных олистолитах принимались за образования позднетриасового и палеозойского возраста [9]. Ирония геологического познания ярко проявилась в том, что первые представительные находки позднетриасовой (монотисовой) фауны на восточном побережье Чаунской губы [10] были сделаны, как выяснилось, в крупных олистолитах терригенного нория в мощном разрезе «немых» терригенных отложений мырговаамской серии. Аналогичным образом к палеозойскому (девонскому и каменноугольному) возрасту были отнесены немые отложения мырговаамской серии в пределах центральной и восточной частей Куульского блока [2]. И здесь обоснованием для этого послужила фауна из разрозненных олистолитов палеозойских известняков (в том числе, ракушняков), принимаемых за сингенетические линзовидные образования. Много позже, в 1999 году, возраст «немых» толщ мырговаамской серии был охарактеризован находками радиолярий волжско-неокомского возраста [7, 9]. Сравнительный анализ литологических особенностей и видового состава ископаемой фауны в отложениях палеозоя и позднего триаса Куульского блока и его обрамления с олистолитами в составе отложений мырговаамской серии не оставляет сомнений в том, что последние «происходят» из осадочных толщ Чаунской структурной зоны.

Отмеченные особенности проградационных прогибов позволяют предполагать, что их формирование обусловлено процессами глубокой гипогенной дезинтеграции пород осадочного чехла и их практически полным переотложением в наложенном осадочном прогибе, ось которого последовательно перемещается в пространстве. Предполагаемая большеобъемная дезинтеграция пород плитного комплекса сродни глубокому разложению горных пород в корах химического выветривания – под воздействием восходящих сравнительно низкотемпературных глубинных флюидов. Поступательно перемещающийся проградационный прогиб должен, как представляется, состоять из трех основных зон, сопряженно функционирующих. Фронтальная зона дезинтеграции (глубокого химического разложения) и денудации пород осадочного чехла, внутренняя зона, в которой происходит перераспределение рыхлого (разложенного) вещества и формирование слоистых толщ, тыловая зона, в которой происходят процессы флюидогенной литификации, воздымания и формирования горно-складчатого сооружения, геологически мгновенно приобретающего основные черты горного рельефа [7]. Последовательное перемещение оси проградационного прогиба предопределяет клиноформную модель строения формирующегося в нем комплекса осадочных пород. Перед фронтом подобного проградационного прогиба залегают породы замещаемого субстрата, за тылом – новообразованные отложения в стабилизированном горном рельефе.

Предполагаемая модель седиментации позволяет понять, куда «исчезают» отложения предшествующих циклов осадконакопления, на которые не остается геологического пространства между кристаллическим фундаментом и перекрывающими их отложениями более молодых прогибов. Олистолиты в формируемых подобным образом толщах естественно рассматривать как неразложенные реликты переотлагаемых отложений. Отметим, что наряду с макроолистолитами наблюдаются и микроолистолиты, например, микрофауна палеозойского возраста.

Можно предполагать, что процессы проградационного замещения проявлялись в одних и тех же геоструктурах неоднократно. О возможности подобного феномена свидетельствуют олистолиты в отложениях позднепалеозойского и норийского возраста, фрагменты которых «подстилают» клинофор-

мную моноклиналь мырговаамской серии на Куульском блоке.

Наряду с толщами клиноформного строения в составе проградационных прогибов замещения наблюдаются сложнослоисто-сложнослойчатые разрезы, отождествляемые с зонами смятия. Наиболее мощные разрезы подобного строения наблюдаются в составе Куульского блока, где они слагают субстрат раннемелового Велиткенайского мигматит-плутона [7]. Следует подчеркнуть, что сложный структурный рисунок мигматитов плутона не связан с процессами гранитизации, как это принято считать [2], а имеет сугубо унаследованную природу. Отметим, что унаследование структурных особенностей осадочных пород проявлялось и в предшествующих гранитизации процессах орогенных преобразований последних. А именно, в процессах регионального динамометаморфизма и литоморфного метасоматоза [7, 8].

Рассматриваемые проградационные прогибы можно расположить в ряд по степени полноты проградационно-седиментационного замещения. На одном краю этого ряда находятся прогибы с наиболее высокой полнотой замещения. Здесь нет геологически выраженных реликтов замещаемых образований, прежде всего, в виде разномасштабных олистолитов. Далее следуют прогибы с олистолитовыми образованиями (неполное замещение субстрата) и завершают этот ряд прогибы так называемой прерывистой проградации. В последнем случае в разрезах проградационных прогибов появляются геологически значимые блоки «незамещенных» отложений. Механизм «перепрыгивания» проградационного прогиба через некие устойчивые блоки неясен. Может быть, это и не прерывистая проградация, а следствие одновременного заложения нескольких разрозненных прогибов, развивавшихся синхронно и не соединившихся в единый бассейн. Под плейттектоническим углом зрения такие остаточные (реликтовые) блоки в составе прерывистых проградационных прогибов отвечают «классическим» террейнам. В случае неоднократного проявления прогибов прерывистой проградации формируются геоструктуры, особенности строения которых могут более чем успешно трактоваться в плитотектонических моделях разной сложности.

Накопленные к настоящему времени материалы свидетельствуют о том, что минерально-геохимические ореолы, наблюдаемые в отложениях позднемезозойских проградационных прогибов замещения, не имеют каких-либо существенных отличий, свидетельствуя о регионально-наложенной природе формирования геохимических ореолов в осадочных комплексах чукотских мезозоид. На это указывают и признаки теснейшей связи рассеянного рудного минералообразования с процессами позднемелового метаморфизма, что впервые было установлено группой исследователей ЦКТЭ СВПГО под руководством М. Л. Гельмана в 70-е годы прошлого века [1]. Наложенная, несомненно, не конседиментационная природа большеобъемных минерально-геохимических аномалий, представленных зонами развития сульфидной минерализации (пирит, халькопирит, менее галенит, сфалерит, много реже пирротин или арсенопирит) с сопутствующими им повышенными содержаниями золота (десятые доли г/т), серебра (до десятых долей г/т), олова и вольфрама (до первых сотен г/т), сурьмы, мышьяка, меди, свинца, цинка, отчетливо проявляется в зоне сочленения мезозоид с перекрывающими их покровными среднемеловыми вулканитами ОЧВП, где эти аномалии пересекают границы осадочных пород с вулканитами и прослеживаются на большие расстояния в последние. Установленное этими исследователями генетическое единство проявлений регионального и контактового метаморфизма было подтверждено в ходе работ по составлению Легенды Анюйско-Чаунской серии листов Госгеолкарты-200 [9]. В ходе этих работ были получены материалы, свидетельствующие о позднемеловом возрасте процессов регионально проявленного флюидогенного метаморфо-метасоматизма, которые завершают этап позднемезозойской активизации в геоструктурах Северо-Востока Азии. Золотые, золото-серебряные, оловянные (олово-вольфрамовые, олово-серебряные), серебро-полиметаллические, ртутные и ртутно-сурьмяные месторождения (в широком смысле термина) вместе с разномасштабными ореолами минерально-геохимических аномалий слагают в пределах региона единую, сложно организованную систему одновозрастных, генетически взаимосвязанных метаморфо-метасоматических образований. Рудно-метасоматические фации представлены локальными рудоносными телами, рудно-метаморфические фации отвечают сопряжено формирующимися с ними ореолами рассеянного рудного минералообразования. В подобной модели и концентрированная и объемно-рассеянная формы рудообразования связаны с привносом рудного вещества восходящими флюидами. Что касается рудной акцессорной минерализации в толщах с фоновой геохимией (как местного повышенного фона, так и субкларковых содержаний), то этот вопрос требует более развернутого обсуждения. Отметим только, что в полях с субкларковой геохимией рудных минералов для акцессорного пирита устанавливается сугубо метаморфогенная природа, даже и для зерен, казалось бы, несомненно конседиментацинного генезиса [7].

Флюидогенно-метасоматические рудные месторождения (в широком смысле термина) и сопряженные с ними разномасштабные минерально-геохимические ореолы группируются в системы кольцевых металлоносных структур (КМС), отвечающих рудным узлам и районам. Проявление весьма обширных (бо-

лее 100–150 км в поперечнике) КМС в геоструктурах, сложенных отложениями проградационных прогибов замещения на поднятых блоках кристаллического фундамента, также накладывает, как представляется, существенные ограничения на собственно метаморфогенные концепции рудогенеза в мезозоидах Чукотского региона. При малой мощности осадочного слоя (в среднем около полутора км) энергетические (флюидно-энергетические) корни столь обширных КМС должны располагаться много глубже отложений плитного комплекса, да и, видимо, глубже подошвы земной коры. Напомним, что величина пострудного эрозионного среза в регионе пренебрежимо мала [7, 9].

Литература

1. *Гельман М. Л., Крутоус М. П., Филиппов А. У., Эпштейн О. Г.* Анализ материалов по золотоносности зон сульфидной минерализации терригенных толщ территории Магаданской области (тема 903). ЦКТЭ, 1976 // Рекомендации по результатам тематических работ. Ч. 1. Магадан, 1984. С. 35–37.

2. Геология СССР. Т. XXX. Северо-Восток СССР. М.: Недра,1970. Кн.1.548 с. Кн. 2. 536 с.

3. *Гогоненков Г. Н., Михайлов Ю. А.* Сейсмостратиграфический анализ в нефтегазопоисковых исследованиях // Обзор ВНИИОЭНГ. М., 1984. 54 с.

4. *Жуланова И. Л.* Земная кора Северо-Востока Азии в докембрии и фанерозое. М.: Наука, 1990. 302 с.

5. Решения 2-го межведомственного регионального стратиграфического совещания по докембрию и фанерозою Северо-Востока СССР. – Магадан, 1978. 192 с.

6. *Сидоров А. А., Томсон И. Н.* Базовые рудные формации // Тихоок. геол., 1987. № 5. С. 102–108.

7. *Тибилов И. В.* Особенности геологического развития Севера Чукотки в свете термодинамической парадигмы эндогенных процессов. Магадан: СВНЦ; СВКНИИ ДВО РАН, 2005. 304 с.

8. *Тибилов И. В.* К генезису вулканического вещества а осадочных породах Севера Чукотки // Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах: Материалы Российского совещания с международным участием (Сыктывкар, 20–22 марта 2012). Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2012. С. 182–183.

9. *Тибилов И. В., Черепанова И. Ю.* Геология Севера Чукотки – современное состояние и проблемы. М.: ГЕОС, 2001. 94 с.

10. *Тихомиров Н. И., Андрианов А. В.* Кипарисова Л.В. О нахождении морского триаса в районе Чаунской губы // Проблемы Арктики. 1939. № 1. С. 12–15.

Стилолиты в вулканогенных породах

С. В. Шадрина, И. Л. Крицкий, А. Ю. Никифоров

Тюменское отделение «СургутНИПИнефть», Тюмень

Shadrina_SV@surgutneftegas.ru

При документации керна вулканогенных пород кислого состава были зафиксированы стилолитовые швы (рис. 1), идущие субпараллельно друг другу или дихотомично раздваивающиеся. Такие сутурные структуры встречены нами впервые за время макро- и микроизучения почти 6 км керна вулканитов. Известно, что образование стилолитов свойственно осадочным, главным образом карбонатным, породам. Не являются редкостью стилолитовые швы и в терригенных породах. Поиск информации о возникновении и наблюдении стилолитовой структуры в вулканогенных породах показал, что о «возможности обнаружения таких структур в эффузивно-осадочных породах» было упомянуто в работе Н. В. Логвиненко [5].

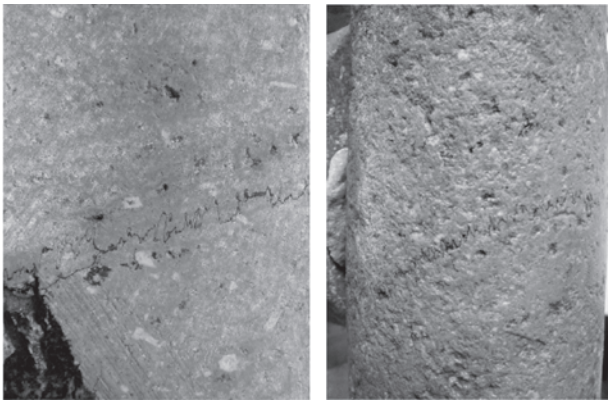


Рис. 1. Стилолиты в вулканитах кислого состава. Масштаб 1:1

Исследования проводились с помощью поляризационного и электронного микроскопов, количество органического вещества определялось пиролитическим методом на приборе Rock-Eval 6.

Стилолитовые структуры встречены в интервале глубин 2609–2645 м в породах, представленных кристаллокластическим туфом и эффузивом риолит-трахириодацитового состава. Породы переработаны вторичными процессами, к которым относятся перекристаллизация, выщелачивание, альбитизация, пелитизицая, калишпатизация, хлоритизация, карбонатизация. Макроскопически заметны единичные сутурные швы, но изучение под микроскопом выявило большое их множество. Ширина швов от 0.02 до 1.2 мм.

В туфе стилолитовые швы образуют сетку, по морфологическому типу относятся к бугорчатым (рис. 2). Толщина их варьирует от 0.02 до 0.2 мм. Как

правило, сутуры выполнены агрегатом смешаннослойных образований, сидеритом, рутилом и гидроокислами железа (рис. 3). Углеводородов в материале стилолитового шва не обнаружено, несмотря на то, что сам туф нефтенасыщенный, и насыщение наступило до образования сутур. Реже наблюдаются полые швы.

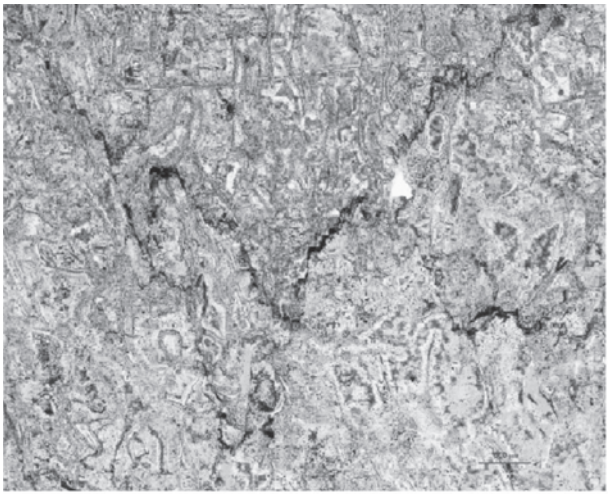


Рис. 2. Стилолитовые швы в туфе. Бугорчатый морфологический тип. Увеличение 40

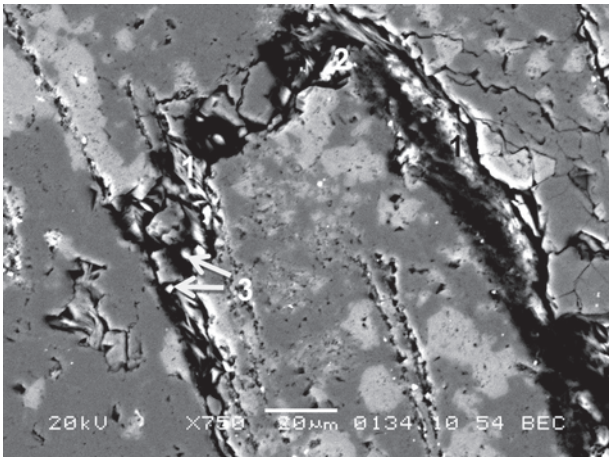


Рис. 3. Стилолитовый шов в туфе. Снимок РЭМ. Увеличение 750. Обозначения: 1 – смешаннослойные образования, 2 – сидерит, 3 – рутил

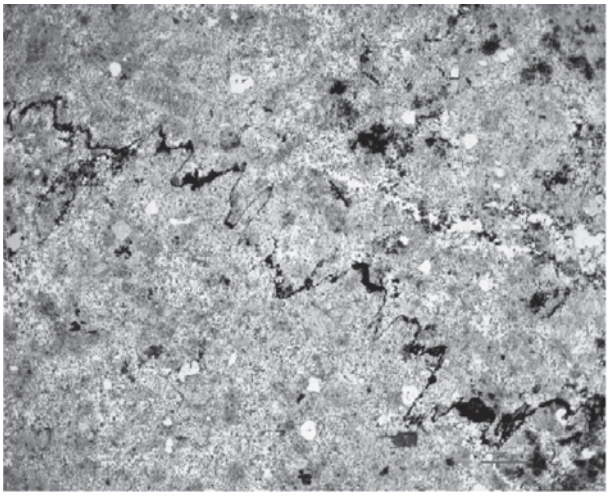


Рис. 4. Стилолитовый шов в эффузиве. Зубчатый морфологический тип. Увеличение 10

Связи образования стилолитов с трещиноватостью породы не отмечается. Вероятнее всего их развитие идет по наиболее проницаемым участкам.

Эффузив характеризуется микропойкилобластовой основной массой, образованной ойкокристаллами кварца с включениями кристалликов калиевого полевого шпата. Стилолиты в эффузиве зубчатые, хорошо выдержанные с амплитудой до 1 см, толщиной от 0.05 до 1.2 мм (рис. 4). В зубцах стилолитов, как правило, отмечается их утолщение. При изучении в скрещенных николях стилолитовая структура не проявляется из-за мелкозернистой структуры основной массы эффузива (рис. 5, а, б). Но наблю-

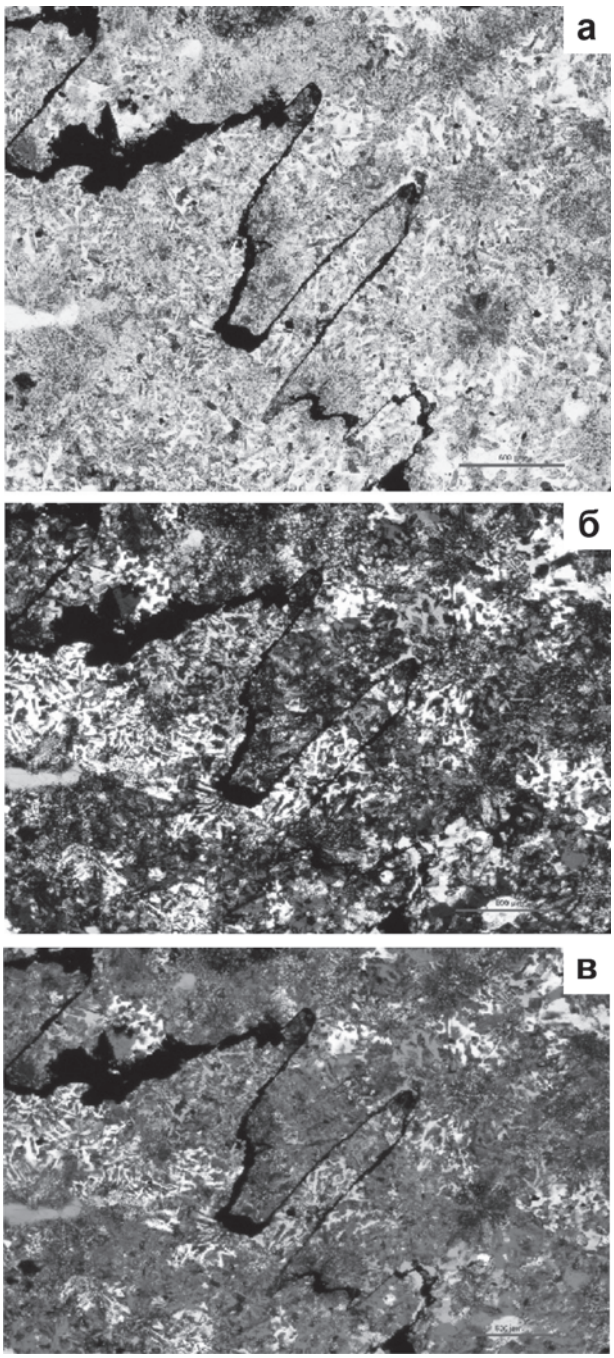


Рис. 5. Стилолит в эффузиве: а – при одном николе, б – в скрещенных николях, в – с кварцевой пластинкой. Увеличение 40

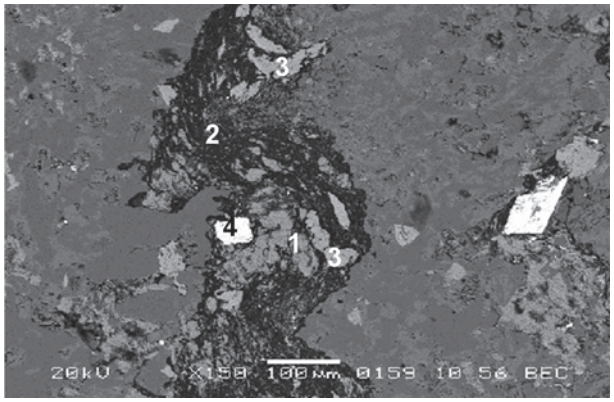


Рис. 6. Выполнение стилолитового шва в эффузиве. Снимок РЭМ. Увеличение 150. Обозначения: 1 – кварц, 2 — смешаннослойные образования, 3 – сидерит, 4 – циркон

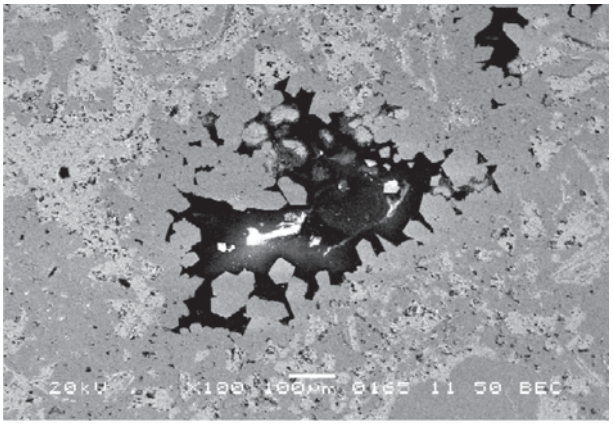


Рис. 7. Крустификационный кварц в порах вулканитов. Снимок РЭМ. Увеличение 100

дения с кварцевой пластинкой отчетливо показывают, что образование их связано с процессом растворения (рис. 5, в) – ойкокристаллы кварца имеют разную ориентировку, что отражается в разном цвете зерен. Развитие стилолитов идет по трещинкам флюидальности, имеющим субпараллельную ориентировку, поэтому и стилолитовые структуры ориентированы параллельно друг другу. Изучение под электронным микроскопом позволило определить материал, выполняющий стилолитовые швы, и выявить стадийность процессов, идущих в них. Оказалось, что выполнены стилолиты в эффузиве тем же минеральным агрегатом, что и стилолиты в туфе, но пропитанным углеводородами. Анализ органического вещества из стилолитов показал наличие подвижных углеводородов, причем содержание легкой и тяжелой фракции – 4.56 и 6.36 мг/г породы соответственно, в сумме составляющих порядка 1 %. Смолисто-асфальтеновые вещества присутствуют в количестве 3.48 мг/г.

Образование стилолитов связано с растворением в первую очередь калиевых полевых шпатов и затем уже кварца, т.е. изначально гидротермальные растворы были с низким значением pH, что характерно для вулканических вод [4]. Затем щелочность вод повысилась, что привело к началу растворения кварца. В выполнении стилолитовых швов встречаются остатки кварцевых зерен полуокатанного облика, полученного в результате их растворения (рис. 6). Зерна рутила и циркона не затронуты процессом растворения. Сделанные наблюдения отличаются от оценки относительной растворимости по А. В. Копелиовичу [3], считавшего кварц более растворимым, чем калиевые полевые шпаты. Растворенный кремнезем далеко не выносился, а отлагался в пристилолитовой зоне в виде кварцевых щеточек на стенках пустот (рис. 7).

Существуют противоположные мнения о зависимости фильтрационно-емкостных свойств пород от наличия в них стилолитовых швов [1, 2, 5, 6, 7]. Делать выводы о влиянии стилолитов на коллекторские свойства вулканитов не представляется возможным ввиду слишком малого количества наблюдений. Однако присутствие нефтяных и битумных углеводородов в вулканогенной толще свидетельствует о двух поступлениях углеводородов в вулканиты, причем при последнем их проводниками частично были и стилолиты. Образование этих структур, несомненно, обусловлено процессом растворения под давлением. Но в изученных породах отсутствуют признаки классических стилолитов – «бронирующие» частицы, имеющие существенно меньшие скорости растворения по сравнению с остальными компонентами пород, и которые по этой причине скапливаются в вершинах зубцов стилолитов. На этом основании мы делаем вывод, что образование данных стилолитов, вероятнее всего, связано с тектоническим воздействием, и они фиксируют участки, испытавшие наибольшие напряжения.

Литература

1. *Тумашов В. И.* Влияние постседиментационных процессов на формирование коллекторских свойств венд-нижнекембрийских карбонатных отложений Предъенисейской нефтегазоносной субпровинции // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2013. Т. 8. № 1. С. 1–21.

2. *Голф-Рахт Т. Д.* Основы нефтепромысловой геологии и разработки трещиноватых коллекторов. М.: Недра, 1986. 608 с.

3. *Копелиович А. В.* Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М: Наука, 1965. 310 с.

4. *Кирюхин А. В., Кирюхин В. А., Манухин Ю. Ф.* Гидрогеология вулканогенов. Санкт-Петербург: Наука, 2010. 395 с.

5. *Логвиненко Н. В.* Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Л.: Недра, 1987. 237 с.

6. *Прошляков Б. К., Гальянова Т. И., Пименов Ю. Г.* Коллекторские свойства осадочных пород на больших глубинах. М.: Недра, 1987. 200 с.

7. *Фролов В. Т.* Литология. Книга 1. М.: МГУ, 1992. 336 с.

ИНФИЛЬТРАЦИОННЫЙ ЭПИГЕНЕЗ

О генезисе гипса в разрезе Верхняя Кардаиловка – кандидате на GSSP для границы C_1v-s

В. М. Горожанин, С. В. Мичурин
Институт геологии УНЦ РАН, Уфа

Разрез нижнекаменноугольных отложений «Верхняя Кардаиловка» по р. Урал в Баймакском районе Башкирии на границе с Оренбургской областью рассматривается как один из лучших (и единственный в России) претендентов на роль глобального стратотипа нижней границы серпуховского яруса [1–6].

Он вскрывает отложения, отнесенные к жуковскому (тульскому), алексинскому, михайловскому и веневскому горизонтам верхнего визе, представленные вулканогенно-глинисто-кремнистой толщей, залегающей на криноидных шельфовых известняках, и перекрытой известняками серпуховского яруса. Особая значимость этого разреза для целей стратиграфии состоит в достаточно глубоководном характере отложений и как следствие, – широком комплексе фаунистических остатков (фораминифер, конодонтов, аммоноидей), которые могут быть использованы для обоснования стратотипа границы (GSSP – global stratotype section point).

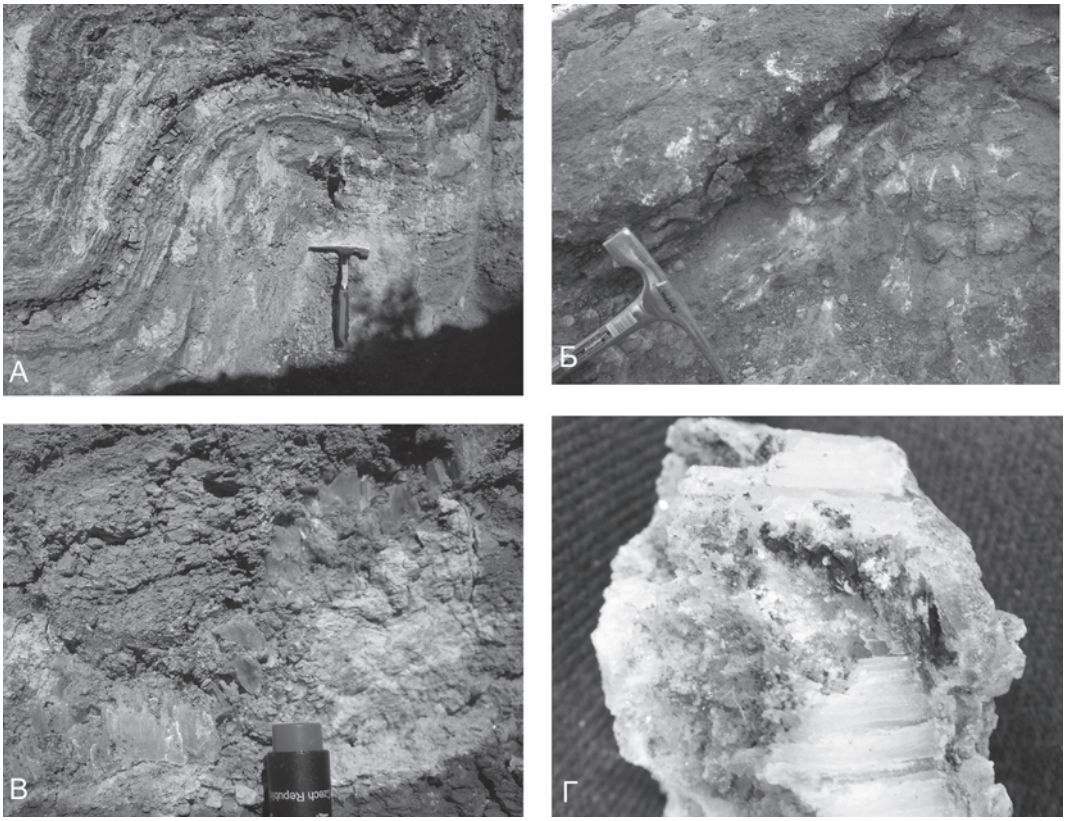
Известняки и кремнистые породы жуковского (тульского) горизонта, залегающие ниже границы визе-серпухов, содержат примесь вулканогенного материала, который в плотных разностях пород сохранился в виде глауконитизированных и витрифицированных обломков стекла и кристаллокластики. Местами вулканогенный материал полностью разложен до состояния монтмориллонитовой глины, светлые прослои которой ярко выделяются на фоне темно-серых пород, содержащих фрагменты окаменелых деревьев. Эти глинистые горизонты содержат прожилки кристаллического гипса (см. рисунок).

Некоторыми исследователями, изучавшими этот разрез, в основании жуковского горизонта предполагается стратиграфический перерыв и процесс карстования подстилающих известняков в субаэральных условиях с образованием палеопочв (?) [6], что допускает поверхностное образование сульфатов. По нашему мнению, процесс карстования и формирование почвы действительно наблюдается для этой части разреза, но он имел место не на рубеже позднего визе, а значительно позднее и соответствует современной, или относительно недавней – неогеновой пенепленизации во время неотектонической активизации территории, сопровождавшейся ростом современного уральского горного сооружения.

Гипсовые прожилки имеют отчетливо вторичный характер: они развиты в зоне малоамплитудных тектонических нарушений, в глинистых пачках пород, образующих флексуры, где они пересекают слоистость. Кроме того, прожилки наблюдаются по сети кливажных трещин в более плотных блоках пород в виде волокнистого гипса-селенита.

Учитывая относительно глубоководный характер отложений, гипсовым прожилкам не находится места на стадиях седиментации и диагенеза. Предположение о вторичном характере гипса в глинистых прожилках, образованного за счет серы сульфидов, выглядит в данном случае наиболее правдоподобным.

Нами определен изотопный состав серы в двух образцах гипсовых прожилков, значения $\delta^{34}S$ составляют –16.4 и –42.6 ‰ относительно метеоритного стандарта. Полученные данные хорошо соответствуют диапазону, характерному для формирования раннедиагенетических сульфидов. Кроме того, обращает на себя внимание значительный разброс измеренных значений $\delta^{34}S$, что также является характерной особенностью образования сульфидов в раннем диагенезе.



Зоны развития карста и проявления гипса в жуковском горизонте C_1v в разрезе «Верхняя Кардаиловка»:
А – флексура в толще монтмориллонитовых глин с гипсом, Б – зона карстования известняков с предполагаемой «палеопочвой», В – прожилок кристаллического гипса в глине; Г – прожилок гипса-селенита

Можно предположить следующую последовательность событий при формировании пород жуковского горизонта: 1) осаждение пеплового материала, включающего железосодержащее стекло, в водную толщу, 2) его частичное разложение, сопровождавшееся выносом железа из витрокластического материала и образованием раннедиагенетического пирита, обычно весьма обильного в горизонтах осадков с вулканогенной примесью; 3) разрушение реликтов пеплового материала в результате пенепленизации пород, выведенных в зону активного водообмена, и превращение его в горизонты светлых глин монтмориллонитового состава. Пирит в зоне карстования окислился, а сера полностью перешла во вторичный гипс, сохранив при этом изотопные метки серы раннедиагенетического пирита.

Литература.

1. *Кулагина Е. И., Николаева С. В., Ричардс Б.* и др. Геологический объект международного значения на Южном Урале // Материалы VIII Межрегиональной геологической конференции. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. С. 30–34.

2. *Кулагина Е. И.* Фораминиферовая последовательность в нижневизейских отложениях разреза Верхняя Кардаиловка на Южном Урале // Геологический сборник № 9, Юбилейный выпуск / ИГ УНЦ РАН. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2011. С. 54–62.

3. *Nikolaeva, S. V., Kulagina, E. I., Pazukhin, Kochetova, N. N. & V. A. Konovalova V. N.* (2009): Paleontology and microfacies of the Serpukhovian in the Verkhnyaya Kardailovka section, south Urals, Russia: potential candidate for the GSSP for the Viséan-Serpukhovian boundary. Newsletters on Stratigraphy, 43: 165–193.

4. *Nikolaeva S. V., Richards B. C., Kulagina E. I.* et al. Summary of Research at the Verkhnyaya Kardailovka section (South Urals) – a candidate for the Viséan-Serpukhovian boundary GSSP // Abstracts. The XVII International Congress on the Carboniferous and Permian, July 2011. P. 98.

5. *Richards, B. C.* Report of the task group to establish a GSSP close to the existing viséan–serpukhovian boundary Newsletter on Carboniferous Stratigraphy, 2011, 26–29.

6. *Richards, B. C., Nikolaeva S. V., Kulagina E. I.* et al. Volcanic ash and carbonate deposition in Verkhnyaya Kardailovka section, South Urals, Russia: a candidate for the Global Stratotype Section and Point at the base of the Serpukhovian // Carboniferous-Permian Meeting May 20–23, 2013, Albuquerque, New Mexico, p. 7.

Процессы рециклизации минерального вещества в зоне гипергенеза

Э. А. Королев, А. И. Бахтин, Д. И. Петрова
Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, Казань
Edik.Korolev@kpfu.ru

Зона гипергенеза с сезонными вариациями физико-химических условий среды с геохимической точки зрения представляет собой динамично развивающуюся, самоорганизующуюся систему. Здесь одновременно протекают процессы растворения, миграции и аккумуляции вещества, в результате чего формируется профиль коры выветривания. Перераспределение минеральных компонентов может носить многостадийный характер, причем не исключены случаи, когда одни и те же элементы неоднократно вовлекаются в процессы вынужденной миграции под влиянием меняющихся условий геологической среды. Подобная рециклизация минерального вещества была установлена в разрезах терригенно-глинистых комплексов верхнеюрского возраста на территории Татарстана и Ульяновской области.

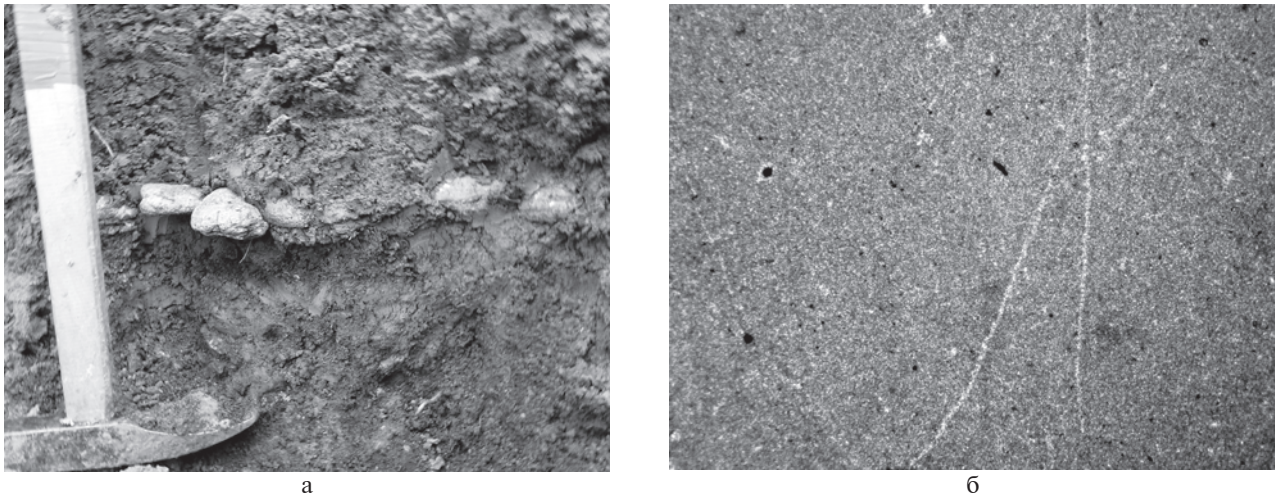
В течение всего кайнозоя юрские отложения этого региона находились под влиянием гипергенных процессов, но формированию зрелой коры выветривания в данном случае помешал тектонический фактор. В конце мезозоя территория вступила в фазу тектонического воздымания [1]. Это сопровождалось понижениями регионального базиса эрозии и нарушениями выработанных профилей гидрогеологического равновесия, вследствие чего активно протекали эрозионно-денудационные процессы. Поэтому систематический площадной вынос продуктов эрозии былых кор выветривания обусловил не позволил сохраниться элювиальным отложениям в верхнеюрской толще.

Учитывая дискретность тектонических процессов, можно предполагать, что эпоха длительного континентального перерыва сопровождалась цикличностью развития корообразования. В периоды относительных стабилизаций по терригенно-глинистым породам формировался неоднородный профиль выветривания, в периоды активизаций инверсионных движений осуществлялся размыв элювиальных отложений. Подобный характер развития экзогенных процессов подразумевает последовательное вовлечение в зону активного гипергенного преобразования нижележащих пород, ранее находящихся в области разгрузки просачивающихся, инфильтрационных вод. В результате нисходящего смещения профиля выветривания, заключенные в глинистых породах экзогенно-инфильтрационные минеральные агрегаты вновь оказываются в агрессивных условиях, подвергаясь повторному растворению.

В терригенно-глинистых комплексах верхнеюрского возраста для зон гипергенеза характерна следующая последовательность экзогенного минерало-образования сверху вниз: гетит-гидрогетит → лимонит-ярозит → гипс → кальцит. Состав экзогенных новообразований отражает постепенное изменение кислотности-щелочности среды в пределах профиля зоны гипергенеза: в верхней части разреза доминировали растворы кислые, а в нижней – слабощелочные. Нарушение данной последовательности в виде выдержанных по латерали горизонтов аккумуляции щелочных минеральных агрегатов в гетит-гидрогетитовой зоне, очевидно, указывает на смещение профиля выветривания.

Таким образом, положение в разрезе известковых конкреций, образующихся в результате инфильтрации и разгрузки атмосферных осадков в нижние части зоны гипергенеза, является своего рода индикатором стадийности развития процессов выветривания. Изучение таких конкреций позволило установить особенности рециклизации карбонатного минерального вещества в гипергенезе. Первичные кальцитовые агрегаты, образующиеся из продуктов растворения органических остатков, представляют собой плотные, светло-серые обособления округлой формой, диаметром от 3.0 до 10.0 см (рис. 1, а). Их внешний облик напоминает сплющенный эллипсоид или хлебный каравай с ровным плоским основанием и выпуклым верхом. Поверхность конкреций ровная, гладкая, реже бугорчатая, контакт с вмещающей породой резкий. В шлифах структура агрегатов пелитоморфная и микрозернистая, текстура – однородная, реже пятнистая (рис. 1. б). Последняя обусловлена неравномерной раскристаллизованностью карбонатного материала и примесью глинистого вещества. В целом кальцитовые конкреции характеризуются однородным составом и простым строением.

Постепенное смещение зоны гипергенеза вглубь верхнеюрской толщи приводит к тому, что гетит-гидрогетитовый горизонт в кровле размывается, а в подошве накладывается на лимонит-ярозитовый. Ярозитовые агрегаты, образованные на начальном этапе развития процессов гипергенеза за счет окисления пиритов, в силу своей неустойчивости растворяются. Сульфат-ионы выносятся ин-



а б

Рис. 1. Фото участка обнажения гетит-гидрогетитовой зоны гипергенеза с латерально выдержанным горизонтом известковых конкреций: а – конкреции в естественном залегании; б – фото шлифа конкреции

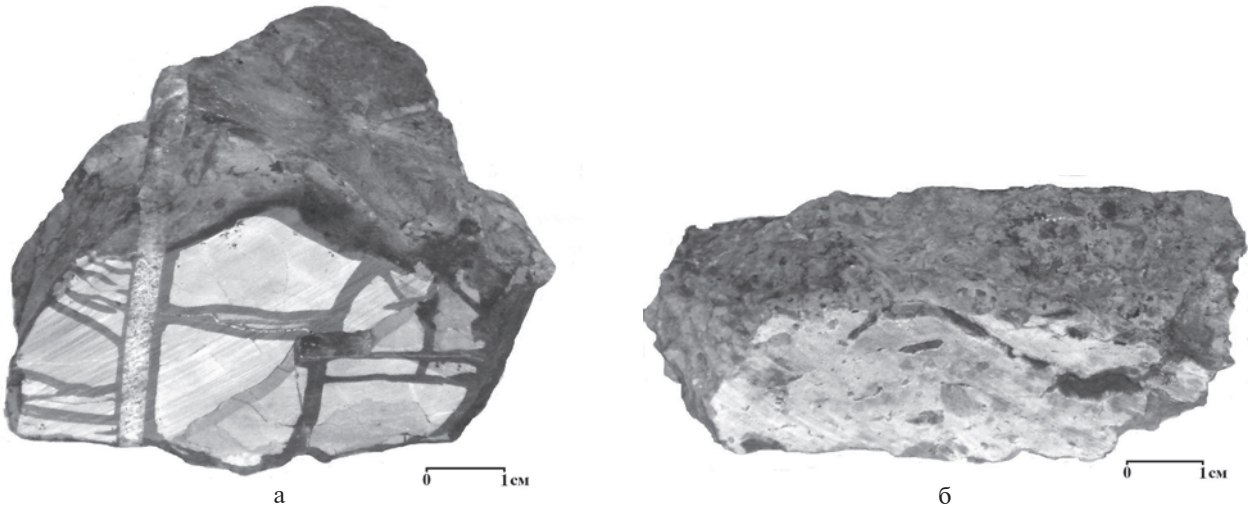
фильтрационными водами, а железо, взаимодействуя с кислородом, в водной среде связывается в гетит-гидрогетит. Гипсовые кристаллы и агрегаты, маркирующие подошву ярозитового горизонта, также начинают растворяться с выносом компонентов. Высокая растворимость сульфатных минералов приводит к тому, что в последующем они уже не образуют самостоятельных соединений, полностью удаляясь из зоны гипергенеза. В дальнейшем развитие ярозитовой и гипсовой экзогенной минерализации может повториться на новом уровне, где породы обогащены пиритом.

Одновременно происходящее понижение базиса эрозии приводит к тому, что известковые конкреции из относительно застойной гидродинамической области попадают в область активной инфильтрации атмосферных осадков. С этого момента карбонатные экзогенные агрегаты под действием кислотных агентов начинают растворяться, вновь вовлекаясь в процессы миграции. Поэтому в разрезе такое смещение профиля зоны гипергенеза отражается в виде наложения гетит-гидрогетитового горизонта на известково-конкреционный.

Преобразование карбонатных обособлений происходит стадийно. В нижней части гетит-гидрогетитового горизонта, где известковые конкреции только вступили в стадию рециклизации, на поверхности карбонатных агрегатов идет отложение гидроксидов железа. Гетит-гидрогетитовые новообразования создают внешнюю корочку-оболочку мощностью до 1.5 см, которая полностью покрывает карбонатные конкреции. При этом часть железистых минералов проникает в капиллярные поры известковых агрегатов, окрашивая их периферию в оранжево-красные цвета. Если конкреции трещиноваты, то вдоль микротрещин также образуются рыжеватые гетитовые прожилки, а при изобилии трещин известковые агрегаты приобретают вторичную прожилковую текстуру.

В средней части гетит-гидрогетитового горизонта частично ожелезненные известковые конкреции подвергаются дальнейшим изменениям. Этому способствует повышенная степень трещиноватости глинистых пород в этой части профиля. Субвертикальные открытые трещины, образованные под влиянием различных экзогенных процессов, являются хорошими путями нисходящей фильтрации атмосферных осадков. В результате более активного водообмена карбонатные составляющие пород начинают вовлекаться в процесс растворения. Особенности растворения известковых конкреций определяются площадью их контактного взаимодействия с водой и интенсивностью подтока агрессивных растворов. В случае, когда ожелезненные карбонатные обособления находятся на путях рассеянной фильтрации подземных вод, идет равномерное выщелачивание кальцита с последующим выносом ионов Ca^{2+} и HCO_3^-. Водные растворы, просачивающиеся через рыхлые гетитовые корочки, в конце концов полностью вымывают карбонатное ядро полиминеральных агрегатов оставляя нетронутой периферийную железистую оболочку. В случае, когда известковые конкреции соприкасаются со струйным потоком атмосферных осадков, их растворение носит локально-избирательный характер. Подобное происходит, если карбонатные обособления оказываются в области развития трещин. Трещинные каналы, упирающиеся в конкреции, создают условия для узко-направленного выщелачивания агрегатов, в результате чего в них образуются субвертикальные щелевидные полости. В зависимости от длительности периода взаимодействия растворяющихся участков с агрессивными растворами, полости могут либо приостанавливать свое развития, либо насквозь прорезать железисто-карбонатные агрегаты.

Климатические колебания, обуславливающие цикличность выпадения атмосферных осадков, порождают вариации концентраций ионов Ca^{2+} и



а б

Рис. 2. Фото образцов измененных известковых конкреций: а – конкреция, прорезанная кальцит-гетитовыми прожилками; б – конкреция, изъеденная кавернами

HCO_3^- в просачивающихся растворах, поэтому процессы растворения и кристаллизации повторяются. В периоды выпадения осадков поровые воды, растворяя карбонатный остов агрегатов, относительно быстро насыщались по кальциту, чему способствовал затрудненный отток вещества из полузамкнутых поровых каналов. При этом pH среды менялся с кислого (5.5–6.0) на слабощелочной (7.3–8.0). Кристаллизующиеся зерна аутигенного кальцита сначала частично, а затем полностью кольматировали отдельные полости, выводя их из области фильтрации. В некоторых случаях кальцитовые кристаллы со временем укрупнялись, образуя прожилково-гнездовые агрегаты с мелко-среднезернистой структурой. Характерной особенностью таких новообразований является сопутствующая им периферийная гетитовая оторочка (рис. 2, а).

В верхней части гетит-гидрогетитового горизонта, фактически под почвенно-растительным слоем, растворение известковых конкреций протекает несколько иначе. Здесь выщелачиванию подвергаются преимущественно верхние и боковые части известковых конкреций. Растворение и вынос минерального вещества происходят избирательно, и в карбонатных обособлениях возникают отдельные разрозненные каверны и борозды различной глубины и протяженности. Внутренние поверхности стенок полостей выстилаются гидроксидами железа и корочками аутигенного кальцита, в некоторых случаях халцедоном. При длительном нахождении в обстановке активного движения и просачивания атмосферных вод, предварительно прошедших через почвенный слой, известковые конкреции приобретают пористую структуру, некоторые из них настолько сильно кавернозные, что становятся похожими на сыр (рис. 2, б).

Краткое описание особенностей преобразования минеральных компонентов в зоне гипергенеза показывает, что здесь весьма интенсивно протекает рециклизации осадочного материала. При этом железо и кальций неоднократно вовлекаются в процессы миграции и аккумуляции, по мере развития гипергенного профиля выветривания.

Литература

Геология Татарстана: Стратиграфия и тектоника / Гл. ред. Б. В. Буров. М.: ГЕОС, 2003. 402 с.

Геохимические условия образования экзогенных минералов зоны гипергенеза в верхнеюрских отложениях Среднего Поволжья

Э. А. Королев, А. И. Бахтин, В. М. Николаева
Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, Казань
Edik.Korolev@kpfu.ru

Верхнеюрские отложения на территории западной части Республики Татарстан и Ульяновской области представлены мелководно-морским и прибрежно-морским, терригенно-глинистым комплексом. В его составе преобладающими породами являются зеленовато-серые и темно-серые до черного глины, среди которых залегают относительно маломощные (до 1.0 м) прослойки светло-серых алевролитов и песчаников со знаками волновой ряби. По данным рентгенографического анализа глины имеют поликомпонентный состав. Из глинистых минералов преобладают неупорядоченно смешанослойные фазы, в структуре которых незакономерно чередуются монтмориллонитовые и иллитовые пакеты. В меньших количествах присутствуют хлорит, мусковит и каолинит. Помимо глинистых минералов породы содержат зерна аллотигенных кварца, альбита и микроклина. В оксфордских и кимериджских отложениях в составе глин в заметных количествах появляется биогенный кальцит, представленный остатками нанопланктона. Все породы комплекса содержат включения аутигенных пиритовых агрегатов, относительное содержание которых варьирует в пределах 1–3 %.

Юрские отложения на территории Среднего Поволжья не испытывали глубоких погружений. Их литогенез завершился на стадии диагенеза. Начиная с конца мезозоя и поныне, область развития пород рассматриваемого возраста находилась в фазе тектонического воздымания. В результате этого юрские глинисто-терригенные отложения на протяжении длительного времени подвергались воздействию гипергенных факторов.

Несмотря на значительный период воздействия, глинистые толщи успешно сопротивлялись процессам выветривания, чему в немалой степени способствовало их плотное сложение, препятствующее проникновению атмосферных осадков и фильтрации водных растворов. Лишь участками, где была развита трещиноватость, породы претерпели изменения. Анализ характера преобразований верхнеюрского терригенно-глинистого комплекса позволил установить своеобразную зональность в профиле зоны гипергенеза.

Наиболее интенсивное преобразование юрских отложений осуществляется в верхней части профиля выветривания, где происходит интенсивная инфильтрация атмосферных осадков. Просачиваясь через породы, метеорные воды обогащают водовмещающие глинистые и песчано-алевритовые слои активным кислородом; здесь начинают протекать реакции окисления, дающие начало всем последующим химическим процессам, в первую очередь – разложение пиритовых агрегатов. Из структуры полностью выносится сера и часть железа, другая часть остается в виде гидроксидов железа. Процесс начинается с периферии и постепенно продвигается вглубь пиритовых агрегатов. При этом окружающие их поровые растворы обогащаются ионами водорода по реакции:

$$4FeS_2 + 15O_2 + 14H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (1)$$

Энергия Гиббса этой реакции в стандартных условиях составляет величину $\Delta G^o = -4795{,}34$ кДж/моль. Реакция (1), вероятно, осуществлялась в несколько последовательно реализующихся стадий, которые можно выразить следующим образом:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$$
$$\Delta G^o = -2364.30 \text{ кДж/моль} \quad (2)$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O$$
$$\Delta G^o = -177.06 \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

$$4Fe^{3+} + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3$$
$$\Delta G^o = -1312.48 \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

Все эти реакции, при наличии в среде воды и активного кислорода, протекают самопроизвольно, поскольку являются экзотермическими, а реакция (2) еще и сильно подкисляет среду. Диффузия ионов в реакции (2) продолжается до тех пор, пока между вмещающей породой и пиритом не образуется полость или плотная зона кольматации из продуктов окисленного железа (реакция (3)), что препятствует дальнейшему оттоку миграционно-способного железа от источника образования. После того, как ионы железа перестают выноситься за пределы саморазвивающейся системы, начинают формироваться гетитовые обособления. Их образование идет в две стадии. На первой стадии по реакции (4) возникает гелеобразная масса $Fe(OH)_3$, которая по мере выделения из нее избыточной воды самопроизвольно преобразуется в гетит по реакции:

$$Fe(OH)_3, = FeO(OH) + H_2O,$$
$$\Delta G^o = -32.84 \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

Новообразованные землистые агрегаты гетита не наследует облик первичных минералов, а заполняет постепенно образующуюся на их месте полость рыхлой массой. В случае сближения верхней и нижней стенок полости под действием литостатического давления, относительно изометричные охристые массы трансформируются в более плотные гетитовые линзочки. Интенсивность преобразования, при прочих равных условиях, определяется размерами пиритовых кристаллов, слагавших агрегаты. Чем они крупнее, тем устойчивее к окислению оказываются конкреции FeS_2.

Разложение пирита порождает серную кислоту, которая растворяет кальцитовые диагенетические агрегаты и остатки кокколитофорид. В результате вокруг гетитовых новообразований создается небольшая бескарбонатная область. В случае затрудненного оттока вещества поблизости от лимонитовых обособлений, как правило, формируются гипсовые линзочки и прожилки (см. рисунок). Если проницаемость пород не препятствует выносу растворенных элементов, то в поровых растворах не создается пересыщение по гипсу и, как следствие, сульфатно-кальциевая минерализация не образуется. Но в этом случае вдоль трещинных каналов, по которым сверху вниз просачивались кислые растворы, формируются лимонит-ярозитовые выделения в виде корочек, землистых агрегатов, налетов и примазок:

$$5Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O + 3O_2 + K^+ = FeO(OH) + \\ + FeO(OH)*2H_2O + KFe_3[SO_4]_2(OH)_6 + 2e^- \quad (6)$$

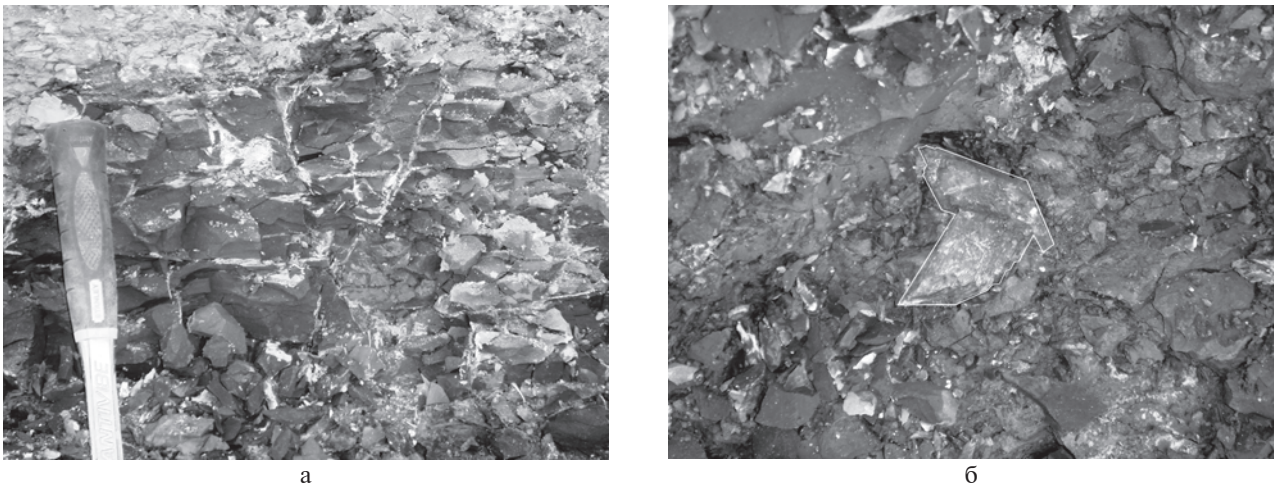
Необходимый для этого иона K^+ берется из калиевых полевых шпатов, находящихся во вмещающих породах; параллельно формируется каолинит:

$$4K[AlSi_3O_8] + 4H^+ + 2H_2O = \\ = Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 8SiO_2 + 4K^+ \quad (7)$$

Благодаря своей яркой окраске лимонит и ярозит хорошо выделяются на фоне зеленовато-серых и темно-серых глинистых пород (рисунок, а). В нижней части и подошве ярозитовой зоны, где уменьшается трещиноватость, а, следовательно, проницаемость пород, идет образование гипсовых кристаллов и их агрегатов (рисунок, б). Здесь кислые минерализованные растворы, обогащенные сульфатными комплексами, взаимодействуют с известковыми органическими остатками, вследствие чего последние растворяются, поставляя в систему ионы кальция.

В некоторых случаях под гипсовой зоной отмечается область развития вторичных кальцитовых агрегатов. Последние представлены главным образом различными по размерам (до 10.0 см) уплощенными конкрециями, реже небольшими по мощности прожилками. Конкреции приурочены к границам между неоднородными по составу и проницаемости слоями глин. Поэтому в разрезах на ограниченной площади они имеют выдержанное по латерали залегание. В зависимости от близости к лимонит-ярозитовой зоне окраска агрегатов может варьировать от светло-серой до жёлтой с рыжеватыми пятнами. Некоторые кальцитовые конкреции имеют гетитовую периферийную оторочку.

Образование известковистых обособлений обусловлено накоплением в составе подземных вод ионов Ca^{2+} и HCO_3^-, которые при падении кислотности среды связывались в кальцит. Источником ионов Ca^{2+} и HCO_3^-, по-видимому, являлся находящийся верхнеюрских глинах биогенный кальцит, который в условиях кислой среды, создаваемой при окислении пирита, подвергался растворению. Термодинамические расчеты [1] (при значениях активности ионов Ca^{2+} и HCO_3^-, равных $a_{Ca}^{2+} = 0.0004$, $a_{HCO3}^- = 0.001$) показывают, что кальцит может образовываться как в щелочной, так и в около-нейтральной средах. Поэтому pH раствора в нижних частях профиля зоны гипергенеза можно оценить величиной 7–8. Наличие гипса над карбонатным горизонтом



а б

Фото темно-серых глин волжского яруса, секущихся трещинами, по которым развивается лимонит-ярозитовая минерализация: а – разноориентированные трещины, выполненные ярозитом; б – гипсовые кристаллы в нижней части ярозитовой зоны

гипергенного профиля не противоречит таким расчетам, поскольку гипс устойчив в широком диапазоне величин pH, от щелочных до кислых. Это можно показать на основе реакции:

$$Ca^{2+} + HSO_4^- + 2H_2O = CaSO_4{*}2H_2O + H^+$$
$$\Delta rG^o = -17.16 \text{ кДж/моль} \quad (9)$$

Полагая $a_{Ca}^{2+} = 0.0012$, $a_{HSO4}^- = 0.003$, получим, что образованию гипса уже отвечает среда с pH >2.4. Ограничение подошвы ярозитового горизонта гипсовыми новообразованиями подтверждает возможность осаждения водных сульфатов кальция в условиях кислой среды, а их контакт с кровлей карбонатного горизонта – возможность существования $CaSO_4{*}2H_2O$ в щелочных средах. Гипсовый горизонт является как бы переходным, маркируя границу кислой и щелочной гидрохимических зон в профиле гипергенеза.

Таким образом, рассмотренные выше экзогенные минеральные ассоциации в профиле зоны гипергенеза обусловлены уменьшением кислотности среды сверху вниз, от сильнокислой (pH 2) в участках окисления пирита, до нейтральной и далее слабощелочной (pH= 7–8), в зонах осаждения вторичного кальцита.

Литература

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: МИР, 1968. 368 с.

Геохимические особенности карстовых полостей Вишерского алмазоносного района (Западный Урал)

И. И. Никулин

ЗАО «Уралалмаз», Красновишерск

iinikulin@gmail.com

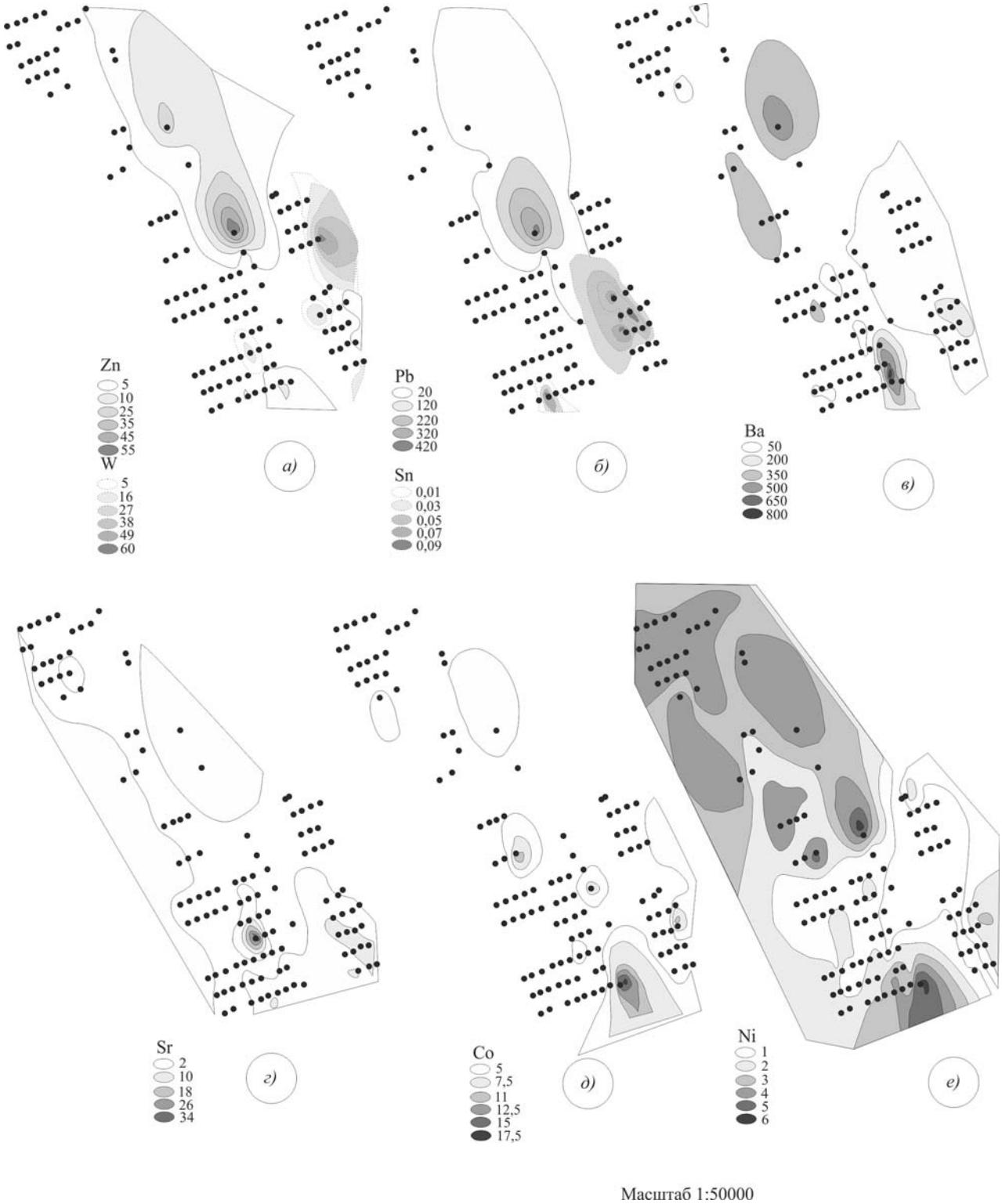
Объектом геохимического опробования послужили алмазоносные отложения участка «Рассольный» в Красновишерском районе Пермского края. Отложения представлены серией – от элювия терригенных пород силура до четвертичных делювиально-пролювиальных. Обобщаются результаты спектрального анализа проб, отобранных при поисковых и геолого-съёмочных работах, проводимых ПГГСП «Геокарта». Все породы анализировались в лаборатории ЦКЛ Уралгеолкома в г. Екатеринбурге. Анализ проводился способом просыпки с последующим полуколичественным определением 32 элементов. Результаты анализов около 3000 проб объединялись в выборки по литостратиграфическому признаку. Аналитические данные были подвергнуты стандартной статистической обработке, что позволило выделить ряд геохимических ассоциаций (см. таблицу).

Геохимические ассоциации участка Рассольный

Выборка	Кол-во проб	Геохимические ассоциации по данным корреляционного анализа					
Четвертичные отложения (Q)	284	V-Ti-Cr	Ti-Zr	Cd-Zn-Mn	Zn-Pb	Zn-Cu	Be-Sc
Неогеновые отложения (N)	47	V-Ti-Zr-Be-Sc-Y	Ti-Zr	Cr-Ga	Mo-Cu-Zn-Pb-Ag-Cd-Be-Mn-Ni		W-Sr
Мезозойские отложения (MZ)	238	V-Ti-Cr-Ga-Sc-Ba	Ti-Zr	Cu-Zn-Pb-Ni	Mn-Ni-Cd-Be	Ag-Zn-Pb-Cd	
Такатинская свита (D_1tk)	317	V-Ti-Cr-Ga-Be-Sc-Y-Sr	Ti-Zr	Co-W-Cu-Zn	Mn-Ni-Pb-Be		Ni-V
Колчимская свита (S_1kl)	161	V-Ti-Cr-Ga-Be-Sc-Y-Zr-Ni	Ti-Zr	Co-W-Cu-Zn	Cd-Zn-Mn		Ba-Sr
Теригенное основание колчимской свиты	47	V-Ti-Cr-Ga-Sc	Ti-Zr		Mn-Ni-Cd-Be		
Кочешорская свита (Vkc)	652	V-Ti-Cr-Be-Ga	Ti-Zr	Co-W-Cu-Zn			Ba-Sr
Пробы Елизаветинской партии	367	Y-Yb-Sc-Sn-Nb-Ti-Zr-Be	Cr-V-Ge	Co-W-Cu	Zn-Pb-Ag-Mn-Cd		
Пробы Поисковой партии	80	V-Ti-Cr-Sc-Ga-Cu-Sn-Zr	Y-Yb-La	Zn-Pb			
Алмазные пробы	49	V-Ti-Cr-Ga	Ti-Zr	Ti-Y-Be	Mn-Ni-Co-Zn-Cd-Be-Mo		
По всем анализам	2993	V-Ti-Cr-Be	Ti-Zr	Co-W-Cu	Cd-Mn	Y-Ni	Ba-Sr

Для пространственной оценки распределения элементов построены поля содержаний элементов в изолиниях (см. рисунок).

В целом для участка, по сравнению с кларками элементов в земной коре, характерны повышенные содержания W, Mo, Pb, Ba и пониженные Co, Cr, Be, Y, Sr, Sc. Доломиты колчимской свиты отличаются от обычных карбонатных пород во много раз повышенными содержания Zn, Pb, W, Co, Zr, Cu, Mo и Ba, что, скорее всего, обусловлено привносом этих элементов из размытых карстовых воронок или последующими гидротермальными процессами. Содержание Y в 30 раз меньше кларкового. Относительно других выборок в доломитах колчима V, Ti, Cr, Zr, W, Be, Ga, Y, Sr имеют пониженные содержания, а Mn, Pb – повышенные.



План-схема геохимических аномалий участка «Рассольный» Вишерского алмазоносного района.
Примечания: а) Zn и W; б) Pb и Sn; в) Ba; г) Sr; д) Co; е) Ni; содержания элементов в $\%*10^{-3}$; точки – скважины

Около половины проб из такатинской свиты (D_1tk) имеют повышенные и аномальные содержания W.

Кочешорская свита характеризуется малым содержанием Mn, Co, Zn, Pb, Cd относительно других свит, это видимо, обусловлено её плохой проницаемостью для флюидов.

Для алмазоносных проб характерны повышенные относительно остальных проб содержания Mn, Ni, Co, V, Mo, Zn, Pb, Cd, Ba, и пониженные – Sr, W, Sn.

Повышенные содержания Ti, V, Cr (+ Ga, Sc, Y) в четвертичных породах и закономерное повышение содержаний этих элементов от подошвы элювия терригенных пород силура к поверхности может говорить в пользу четвертичного возраста карстовых образований и тектонических проявлений в их пределах. Возможно, это связано с привносом эндогенного мантийного вещества флюидами (метасоматически) по тектоническим нарушениям. Карстовые образования Вишерского алмазоносного района, представленные типичными глинистыми образованиями [1], некоторыми предыдущими исследователями считаются «туффизитами».

Таким образом, подавляющее количество аномалий и места повышенных концентраций элементов связаны с карстовыми образованиями, сложенными продуктами ближнего сноса из кор выветривания промежуточных коллекторов алмазов и частично кор эндогенных магматических алмазоносных тел.

Литература

Коробков И. Г., Никулин И. И. Сравнительный анализ отложений ближнего сноса Среднемархинского и Малоботуобинского алмазоносных районов (Западная Якутия) // Вестник Воронеж. гос. университета. Серия: геология, Изд-во ВГУ, Воронеж, 2009. № 2. С. 50–60.

НАФТОГЕНЕЗ

Литофлюидодинамика эксфильтрационного катагенеза

К. Г. Григорчук
Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины, Львов
kostya.grigorchuk@mail.ru

Флюидодинамическая модель катагенеза [6] интегрирует ряд важных факторов постседиментационных изменений: тектонический режим бассейна, динамика флюидов, литолого-фациальные особенности. Тектонический режим играет основную роль: его влияние на процессы катагенеза опосредовано динамикой флюидов в определенных фациально-генетических рамках. Согласно флюидодинамической модели, процессы катагенеза характеризуются циклической природой. Циклы начинаются инфильтрационным этапом либо эксфильтрационным пассивным подэтапом (нисходящие движения) и завершаются эксфильтрационным активным подэтапом (восходящие и структурообразующие движения).

Эксфильтрационный катагенез проявляется при уплотнении глинистых отложений и отжатии из них вод (элизионный и термогидратационный флюидный режимы). Принципиальные черты преобразований пород рассмотрены на примере аллювиально-дельтового комплекса, в котором можно выделить три зоны: I – песчаные образования дельтовой платформы; II – переходные песчано-глинистые отложения; III – глинистые пачки депоцентра бассейна.

Пассивный подэтап. В отложения зоны I эксфильтрационные растворы практически не поступали, поэтому аутигенное минералообразование проходило в условиях «саморазвития отложений», согласно с термином [10]. Структурно-вещественные трансформации приводили к снижению фильтрационно-емкостных свойств пород, степень которого возрастала от моно- к полиминеральным петрографическим типам.

В отложениях зоны II основным фактором минералогенеза в песчаных горизонтах служили растворы, поступавшие из глинистых пачек.

Однако эффективность дренирования быстро снижалась вследствие аутигенного минералообразования. Это подтверждается повышенным количеством новообразованных минералов в подошве и кровле песчаных пластов, развитием в этих участках карбонатных конкреций [19 и др.]. Прикровельные и приподошвенные части глинистых пачек также уплотнялись [3]. Значительная литологическая неоднородность толщ, как в разрезе, так и по латерали способствовала развитию литогенетической трещиноватости вдоль ослабленных зон на литологических границах [9]. В участках литофациальных замещений формировались субвертикальные зоны трещиноватости в связи с неравномерным уплотнением литологических тел. Эти зоны трещиноватости служили проводниками эксфильтрационных флюидов. Однако в условиях прогрессивного погружения бассейнов они теряли свои флюидопроводящие свойства вследствие гравитационного и минерального уплотнения. В результате возникали предпосылки для консервации литогенетических процессов, согласно с термином [11].

Максимально консервация проявлялась в отложениях зоны III, где формировались изолированные либо полуизолированные системы с преобладанием процессов диффузии и незначительными перемещениями вод, а мощность толщ, вовлеченных в массообмен, ограничивалась тремя–пятью метрами [19]. В результате формировались аномально высокие пластовые давления, а в связи с накоплением продуктов прямых реакций замедлялись процессы преобразования органического вещества и глинистых минералов. В таких условиях была возможна деградация иллита с формированием монтмориллонита [1], при трансформации органического вещества тормозилась генерация углеводородов, в то же время генерировался CO_2 [4]. На первый план

выдвигались процессы диффузии. В раствор переходили микроэлементы из кристаллических решеток минералов. В условиях застойного катагенеза могла возникать [16] высокощелочная среда, что способствовало растворению как породообразующих, так и акцессорных минералов [2]. При трансформации органического вещества в растворы переходил ряд макро-и микроэлементов.

Таким образом, есть основания полагать, что в зонах литогенетической консервации могли формироваться специфические, не совсем типичные для стратисферы растворы. В глинистых пачках аккумулировались значительные запасы флюидодинамической энергии. Однако в условиях ограниченного массопереноса масштабная миграция флюидов, в т. ч. углеводородных, была невозможной. Это послужило основанием для заключения [13] о несоответствии скоростей реакций катагенеза (с традиционных позиций) и импульсной природы нефтегазонакопления, что обусловило необходимость поиска мантийных источников углеводородов. Не возражая против определенного влияния глубинных факторов на литогенез, полагаем, что в стратисфере существуют достаточные энергетические и вещественные факторы для возникновения специфических флюидов и их масштабной миграции.

На *активном подэтапе эксфильтрационного катагенеза* аккумулированная энергия высвобождалась, на что указывают данные [5, 25 и др.] о лавинной миграции флюидов при восходящих тектонических движениях. Удаление при этом продуктов прямых реакций стимулировало трансформацию органического вещества и иллитизацию монтмориллонита. Последнее подтверждается соответствием возраста аутигенного иллита региональным тектоническим фазам [17, 18 и др.].

Повышенная флюидопроводимость была обусловлена дезинтеграцией породных массивов (диаклазы, зоны дробления, стилолиты). Максимальное развитие таких образований зафиксировано в депоцентрах ряда бассейнов [13]. Именно эти участки, согласно флюидодинамической модели катагенеза, отличались максимальной консервацией литогенетических процессов. Вещество выполнения стилолитов содержит неравновесные минеральные ассоциации, характеризуется аномальными концентрациями микроэлементов, обогащением новообразований тяжелыми изотопами С и Н, что послужило основанием для утверждения [13] о существенной роли «ювенильных» флюидов.

Исходя из предлагаемой нами модели, эти особенности могут быть обусловлены режимом эксфильтрационного катагенеза: масштабной миграцией специфических по составу растворов. Флуктуации напряжений, существование в ограниченном объеме участков от интенсивного растяжения до сжатия обусловливало сосуществование разных по составу растворов, а их неоднократное смешивание вызывало значительные скорости процессов минералогенеза. Многоактность фазовых переходов способствовала изотопному фракционированию [12].

Повышенная флюидопроводимость при восходящих движениях, на наш взгляд, имеет тектонофизическую природу, что подтверждается результатами соответствующего моделирования. Поэтому представляют интерес выявленные в разных регионах субгоризонтальные зоны разуплотнения на глубинах от 5 до 15 км, которые инструментально зафиксированы в Кольской сверхглубокой скважине (4.5–4.8; 6.8–7.0, 10.5–11 км). Их возникновение связывают с гравитационно-тектонической нестабильностью [7]. Возможный корреляционный показатель между этими структурами дезинтеграции составляет 0.63 [14]. Принципиально, что выявленные в Кольской скважине зоны кратны этому показателю. Учитывая сказанное, нами рассчитаны прогнозные глубинные уровни развития зон разуплотнения в осадочном чехле: (1–1.3; 1.8–2.0; 2.8–3.0; 4.0–4.7; 6.3–7.9 км).

На активном подэтапе эксфильтрационного катагенеза эти зоны осуществляют флюидопроводящую роль. Однако, массоперенос по ним возможен лишь при наличии достаточных запасов флюидодинамической энергии. Наиболее благоприятными для этого, очевидно, являются глубины 1.5–5.0 км (температура 80–150 °С), когда проходила максимальная генерация газовых и жидких продуктов деструкции органического вещества, а также наиболее интенсивная дефлюидизация глинистых толщ.

В зонах разуплотнения можно выделить два участка. В глинистых толщах происходит стягивание флюидов. Их дегазация и смешивание с поровыми растворами вызывает аутигенный минералогенез. К такому типу можно отнести новообразования (карбонатные минералы, каолинит, кварц, хлорит в участках трещиноватости), которые описаны в ачимовской и баженовской свитах Западной Сибири [8]. Характерно, что эти образования на разных структурах зафиксированы практически на одинаковой глубине 3.5–3.7 км.

Поступление агрессивных флюидов в алевролито-песчаные горизонты обусловило формирование коллекторов при растворении карбонатных минералов цементов, обломочных – каркаса пород, каолинитизации глинистых минералов. Постепенная потеря по латерали энергетического потенциала эксфильтрационных растворов, их смешивание с поровыми водами вызывало разнообразный аутигенный минералогенез. Вследствие этого прогнозируем формирование специфических резервуаров: участки выщелачивания, экранированные зонами минерального уплотнения. В связи с наложенным характером эти резервуары могли охватывать раз-

новозрастные отложения, а также подстилающие осадочный чехол комплексы.

Залежи углеводородов в этих резервуарах можно отнести к разряду нетрадиционных. Они представляют собой дистальные части нефтегазовых систем, центральные зоны которых представляют собой участки аккумуляции т. н. «сланцевых» углеводородов.

Литература

1. *Буряковский Л. А., Джафаров И. С., Джеваншир И. Д.* Моделирование систем нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1990. 295 с.

2. *Вахрушев В. А.* О растворении цирконов в изверженных породах / Докл. АН СССР, 1956. Т. 109, № 3. С. 601–603.

3. *Высоцкий В. Н., Сидоренков А. И.* Конкреционная цикличность нефтегазоносных формаций // Советская геология, 1987. № 1. С. 15–24.

4. *Глебовская Е. А.* Моделирование процессов катагенеза органического вещества и нефтегазообразование. Л: Недра, 1984. 139 с.

5. *Головин Е. А., Легошин В. П.* Об эпигенетических (наложенных) процессах в осадочных породах // Состояние и задачи советской литологии. М.: Наука, 1970. С. 130–147.

6. *Григорчук К. Г.* Флюидодинамическая модель катагенеза (теоретические и практические аспекты) // Концептуальные проблемы литологических исследований в России: Матер. 6-го Всерос. литологич. совещ. (Казань, 26-30 сент. 2011 г.). Т. I. Казань: Казанск.ун-т, 2011. С. 253–255.

7. *Дубровский В. А.* Тектонические волны / Изв. АН СССР, Физ. Земли, 1985. № 1. С. 29–34.

8. *Исаев Г. Д.* Глубинная дегазация – первопричина всех флюидотектонических и УВ-миграционных процессов в земной коре // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы: Матер. Всерос. конф. (Москва, 22–25 апр. 2008). М.: ГЕОС. С. 188–191.

9. *Клубова Т. Т.* Глинистые коллекторы нефти и газа. Москва: Недра, 1988. 157 с.

10. *Коссовская А. Г., Шутов В. Д.* Проблема эпигенеза // Эпигенез и его минеральные индикаторы. Москва, 1971. С. 9–34.(Тр. ГИН АН СССР, вып. 221).

11. *Кудельский А. В.* Литогенез, проблемы гидрогеохимии и энергетики нефтегазоносных бассейнов // Литология и полезные ископаемые, 1982. № 5. С. 101–116.

12. *Лаврушкин В. Ю., Поляк В. Г., Прасолов Э. М., Каменский И. Л.* Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма // Литология и полезные ископаемые, 1996. № 6. С. 625–647.

13. *Лукин А. Е.* Литогеодинамические факторы нефтегазонакопления в авлакогенных бассейнах. Киев: Наукова думка, 1997. 223 с.

14. *Петров О. В.* Внутренние гравитационные волны Земли и нелинейные палеогеодинамические диссипативные структуры // Докл. РАН, 1992. Т. 326, № 2. С. 323–326.

15. *Размышляев А. А., Симоненко В. Ф.* Первичная миграция углеводородов из глинистых толщ при инверсионных тектонических движениях // Геология нефти и газа, 1982. №5. С. 45–50.

16. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.

17. *Burley S. D., Flish M.* K-Ar geochronology and timing of detrital illit/ smectite clay illitization and authigenic illite precipitation in the Piper and Tartah fields, Outher Moray Firth, UK North sea // Clay minerals, 1989. V. 24, № 2. P. 285–315.

18. *Jeans C. V., Atherton A. F.* Silicate and associated cements in an oxfordian marine-freshwater transitions, Inner Moray Firth, UK North sea // Clay minerals, 1989. V. 24, № 2. P. 317–337.

19. *Mullis A. M.* A numerical model for porosity modification at a sandstone-mudstone boundary by quartz pressure dissolution and diffusive mass transfer // Sedimentology, 1992. V. 39, № 1. P. 99–110.

Особенности распределения органического углерода, метана и тяжелых углеводородов в донных осадках Восточно-Приновоземельского-1,2 лицензионных участков, расположенных в юго-западной части Карского моря

В. А. Кошелева[1], Э. И. Сергеева[2]

[1] Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов мирового океана, Санкт-Петербург

vkosheleva@bk.ru

[2] Санкт-Петербурский государственный Университет, Санкт-Петербург

vkosheleva@bk.ru

Восточно-Приновоземельский-1 лицензионный участок расположен на площади Новоземельской впадины и северной части Юго-Западной крупнохолмистой равнины. Участок приурочен к нефтегазоносной юрско-меловой толще. Нефтеносные горизонты характерны для битуминозных слоев баженовской свиты нижнего мела и юрско-триасовых отложений Викуловского мегавала Южно-Карской синеклизы, залегающих на глубинах более 3.5 км [1]. Викуловский мегавал протягивается вдоль Новой Земли на 350 км, а по участку – с северо-востока на юго-запад. Вдоль вала установлен и разлом. Нижнемеловые терригенные отложения, мощностью до 200 м, слагают западный склон Новоземельского

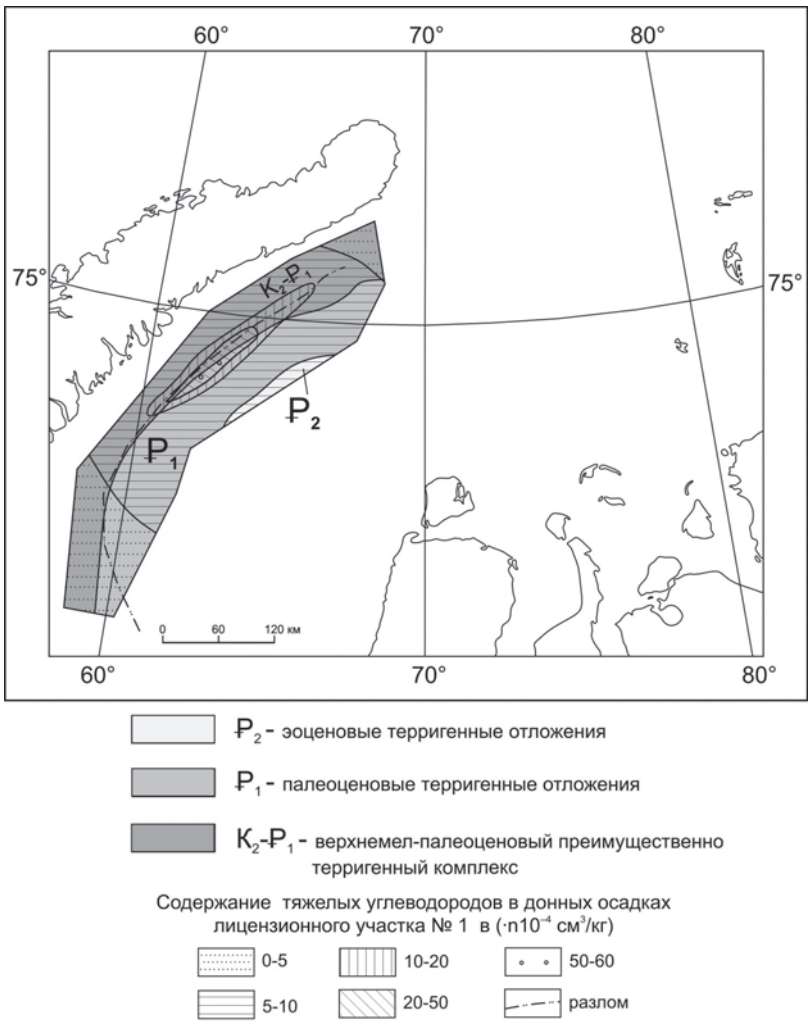


Рис. 1. Геологическая схема и содержание тяжелых углеводородов в донных осадках лицензионного участка № 1 в (n·10^{-4} см^3/кг)

желоба и перекрываются верхнемеловыми–палеоценовыми, преимущественно, терригенными породами [2, 3], сменяющимися в юго-восточном направлении палеоценовыми и эоценовыми кремнисто-глинистыми отложениями (рис 1). Неоген (плиоцен?)–четвертичный осадочный комплекс, мощностью до 300 м несогласно перекрывает донеогеновые образования. Наиболее изучены отложения верхней части разреза – верхнечетвертичные, особенно – голоценовые. В них зафиксированы, наряду с фоновыми, повышенные и аномальные содержания органического углерода ($C_{орг}$), метана (CH_4) и тяжелых углеводородов (ТУВ). В основу работы положены результаты определения $C_{орг}$ (300), CH_4 (288) и ТУВ (201), выполненные в лаборатории ВНИИОкеангеологии [4, 5].

Донные осадки на Восточно-Приновоземельском-1лицензионном участке имеют преимущественно алевритоглинистый состав (алеврита 25–50 %, глины 25–75 %), с примесью псаммитового материала.

Концентрация $C_{орг}$ Осадки, с содержанием до 0.5 % $C_{ор}$, характерны для юго-восточной части участка, а с содержанием 0.5–1.0 % – для северо-западной, приуроченной к склону Новоземельской впадины, где осадки более глинистые (рис. 2).

Концентрация метана варьирует от фоновых значений (до $100 \cdot 10^{-4}$ см^3/кг) в осадках юго-восточной, до $200 \cdot 10^{-4}$ см^3/кг в северо-западной части участка (рис. 2). В донных осадках, приуроченных к разломной зоне, концентрация метана достигает $8000 \cdot 10^{-4}$ см^3/кг, с примесью 0.03–0.1 % гелия (рис. 2).

Концентрация ТУВ составляет, в основном 0–$10 \cdot 10^{-4}$ см^3/кг, но в пределах разломной зоны резко возрастает и достигает $50–60 \cdot 10^{-4}$ см^3/кг (рис. 1), что вызвано, несомненно, подтоком газов из нижележащих газонефтесодержащих пород.

Таким образом, аномальные содержания метана и ТУВ приурочены к структурам с повышенной мощностью чехла, вблизи разлома.

Газо-геохимические исследования донных голоценовых осадков на Восточно-Приновоземельском-1 лицензионном участке проводились в основном по верхним (до 0.7 м) слоям осадков, где биохимические процессы наиболее интенсивны. Но и в грунтовых трубках, вскрывших более глубокие средне- верхнеплейстоценовые отложения, повышенные или ураганные содержания рассматриваемых компонентов на отдельных станциях сохраняются, что также обусловлено их диффузным подтоком из нефтесодержащих пород [4].

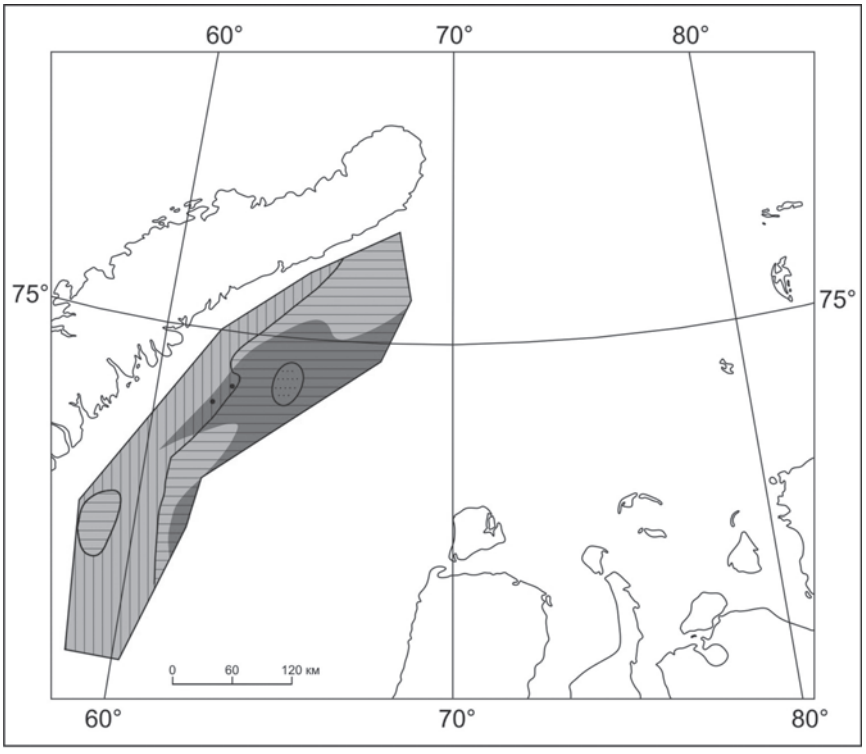


Рис. 2. Содержание $C_{орг}$ в донных осадках лицензионного участка № 1 в процентах и содержание метана в донных осадках лицензионного участка №1 в ($n \cdot 10^{-4}$ см^3/кг)

Восточно-Приновоземельский–2 лицензионный участок расположен в районе Южной мелководной равнины Карского моря, северо-западнее п-овов Ямал и Гыданский (рис. 3). Участок захватывает северную часть Викуловского мегавала, протягивающегося вдоль Новой Земли. От Викуловского мегавала, участок протягивается в юго-восточном направлении, к юго-западной части п-ова Таймыр – к Диксону. К участку приурочен также ряд крупных положительных структур, перспективных на газоносность в меловых – верхнеюрских отложениях и нефтегазоносность – в юрских и триасовых образованиях. Наличие этих структур предопределяет возможность открытия на участке значительных по запасам нефтегазовых месторождений [1]. Триасово-юрские отложения перекрываются верхнемеловыми-палеоценовыми [2, 3], на которых несогласно залегают неоген (плиоцен?)–четвертичные отложения. Верхняя часть разреза плиоцен-четвертичного плаща на участке опробована 26 донными станциями и грунтовыми трубками. Она представлена средне-верхнеплейстоценовыми-голоценовыми отложениями, расчлененными на литостратиграфические комплексы (ЛСК), соответствующие сейсмоакустическим пачкам [4, 5, 7]. Нижний ЛСК отвечает средне (Q_{II})-позднеплейстоценовому (Q_{III}^2) этапу развития бассейна; средний ЛСК – позднеплейстоценовому (Q_{III}^3-Q_{III}^4 низы) и верхний ЛСК объединяет осадки голоценовой трансгрессии (Q_{III}^4 верхи-Q_{IV}). В отложениях всех комплексов содержания органического углерода ($C_{орг}$), метана и тяжелых углеводородов (ТУВ) близки [5]. Наиболее подробно изучены голоценовые осадки, поэтому остановимся на их характеристике.

Голоценовые осадки маломощным, иногда прерывистым чехлом, залегают на размытой поверхности плейстоценовых отложений. Пачка глин (начало трансгрессии), представленная серыми уплотненными и пластичными алевритовыми (< 20 %) глинами мощностью до 2 м, выполняет понижения рельефа. С голоценовыми осадками пачка глин связана фациальными переходами. Мощность голоценовых осадков варьирует от < 1 м до 3.4 м. Верхние 15–20 см колонки – это окисленные коричневые осадки. Они подстилаются серыми алевритоглинистыми, песчано-глинистыми и песчано-алевритоглинистыми миктитами, сменяющимися, в южном направлении, на пески алевритовые и глинистые, реже – пески и алевриты. Гранулометрический состав осадков на участке контролируется рельефом [6]. Глубины моря постепенно нарастают от < 25 м в юго-западной части участка до более 200 м – к северо-востоку. Осадки участка сформированы за счет терригенного материала разновозрастных доголоценовых образований, слагающих ближайшие области сноса. Речной сток Оби и Енисея оказывает здесь значительное влияние на осадконакопление.

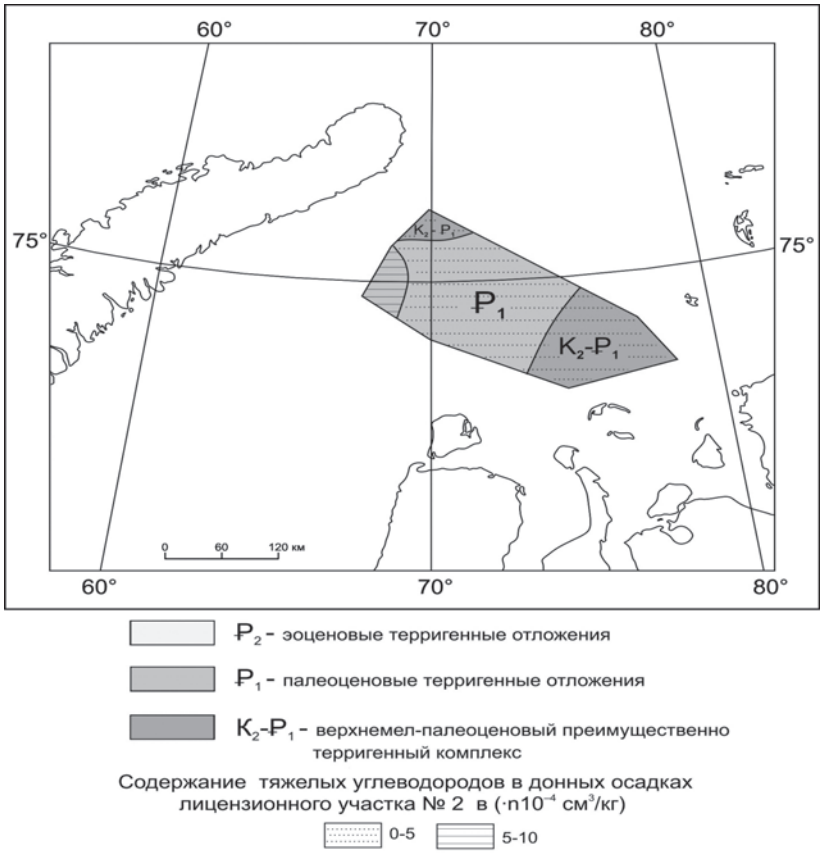


Рис. 3. Геологическая схема и содержание тяжелых углеводородов в донных осадках лицензионного участка № 2 в (n·10^{-4} см^3/кг)

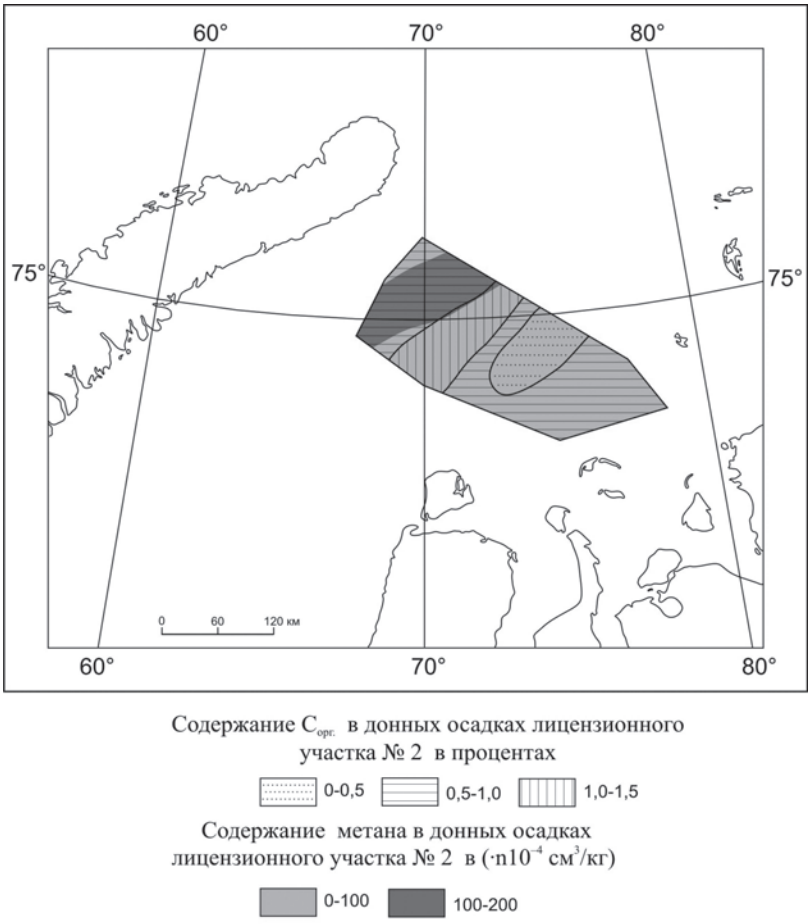


Рис. 4. Содержание $C_{орг.}$ в донных осадках лицензионного участка №2 в процентах и содержание метана в донных осадках лицензионного участка № 2 в ($n \cdot 10^{-4}$ см^3/кг)

Содержание $C_{орг}$ изменяется от < 0.5 до 1.5 %. В более песчаных осадках юго-восточной части участка содержание $C_{орг}$ составляет 0.5–1,0 %, в более глинистых осадках, характерных для северо-западной части участка, концентрация $C_{орг}$ несколько выше: 0.5–1.5 % (рис. 4).

Концентрация метана в осадках участка варьирует от фоновых значений (до $100 \cdot 10^{-4}$ см^3/кг), в юго-восточной части участка, до $200 \cdot 10^{-4}$ см^3/кг в северо-западном направлении (рис. 4). Возможно, из-за отсутствия дизъюнктивных нарушений на участке, повышенных содержаний метана в осадках не обнаружено.

Содержание ТУВ в осадках Восточно-Приновоземельского–2 лицензионного участка составляет в основном, $0\text{-}10 \cdot 10^{-4}$ см^3/кг, то есть не превышает фонового (рис. 3).

Таким образом, анализ содержания и распространения по площади $C_{орг}$, метана и ТУВ, на данном лицензионном участке не указывает на диффузный подток данных компонентов из нижележащих газо-нефтесодержащих толщ.

Литература

1. *Никитин Б. А., Ровнин Л. И.* Перспективы открытия новых месторождений и залежей газа и нефти на шельфе Карского моря // Геология нефти и газа, 2000. № 5. С. 2–5.

2. Моря Советской Арктики // Под ред. И. С. Грамберга, Ю. Е. Погребицкого. Геологическое строение СССР и закономерности размещения полезных ископаемых. Л.: Недра, 1984. 280 с.

3. Геологическая карта России и прилегающих акваторий. СПб. Масштаб 1:2 500 000 / Гл. редакционная коллегия: А. Ф. Морозов, О. В. Петров, С. И. Стрельников и др. МПР РФ; РОСНЕДРА; ВСЕГЕИ; ВНИИОкеангеология, 2004.

4. *Кошелева В. А.* Особенности вещественного состава неоплейстоценовых – голоценовых отложений Арктических морей России // Литология и полезные ископаемые, 2002. № 2. С. 160–171.

5. *Кошелева В. А.* Некоторые особенности распределения органического углерода в донных осадках Арктического шельфа России // Известия Русского географического общества. СПб., 2005. Т. 137. Вып. 6. С. 26 – 34.

6. *Мусатов Е. Е.* Развитие рельефа Баренцево-Карского шельфа в кайнозое / Геоморфология. 1989. № 3. С. 76–84.

7. *Мусатов Е. Е.* Сейсмостратиграфия и картирование неоген-четвертичных отложений Баренцево-Карского шельфа // Геологическая история Арктики в мезозое и кайнозое. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1992. Книга II. С. 38–47.

РУДОГЕНЕЗ

Участие осадочного покрова в трансформации состава растворов во впадине Гуаймас Калифорнийского залива

Е. В. Блинова
Геологический институт РАН, Москва
blinova.helen@gmail.com

В настоящее время господствует представление, что минерализация подводных рудоносных гидротермальных источников в зонах спрединга происходит в верхней океанической коре в результате процесса взаимодействия морской воды с породами. В то же время, что происходит реально в этом отношении под дном океана изучено слабо. Это относится и к осадочному покрову, перекрывающему срединно-океанические хребты. Одним из наиболее благоприятных объектов для решения этой проблемы является гидротермально активная рифтовая впадина Гуаймас Калифорнийского залива с осадочной толщей в несколько сотен метров. Нами проводилось изучение минерального и химического состава осадков, сопоставлялись данные по химическому составу гидротермальных растворов и, в итоге, выявлялись закономерности поведения химических элементов. Материал для исследования был отобран в кернохранилище программы океанского бурения (IODP) из керна скважин, пробуренных в 64-м рейсе.

Для изучения породообразующих компонентов проводился рентгено-флюоресцентный анализ и стандартный химический анализ. Микроэлементы изучались методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, рентгено-флюоресцентным анализом. Минеральный состав изучался петрографически, методом рентгеновской дифрактометрии и с использованием сканирующей электронной микроскопии с микрозондовой приставкой.

Впадина Гуаймас находится в пределах Калифорнийского залива, который является примером внутриконтинентального рифта, состоящего из нескольких впадин, которые представляют собой спрединговые сегменты [8], разделенные трансформными разломами. Впадина Гуаймас находится в пределах Калифорнийского залива на продолжении Восточно-Тихоокеанского поднятия, переходящего на континенте в систему разломов Сан-Андреас (рис. 1). Скорость спрединга во впадине Гуаймас составляет 5.6 см/год, а скорость осадконакопления достигает 1200 м/млн лет [4], что на несколько порядков выше, чем в рифтах открытой части океана. В результате во впадине сформировался осадочный покров в несколько сотен метров. Впадина Гуаймас находится в центральной части Калифорнийского залива и включает в себя два сегмента: северный трог и южный трог, представляющие собой спрединговые центры, ограниченные с флангов двумя длинными трансформными разломами.

Троги имеют примерно одинаковое строение. Они представляют собой узкие депрессии, шириной 3–4 км, протягивающиеся на 25 и 35 км (соответственно, Южный и Северный троги). Дно трогов находится на глубинах около 2000 метров. В южном троге действуют гидротермальные источники с температурой, достигающей 320 °С [1], максимальная замеренная температура составляет 359 °С [10], обнаружены также гидротермальные постройки [1, 7]. В ходе проведения 64 рейса Программы глубоководного бурения здесь было пробурено три скважины в пределах этих двух трогов: 481 в северном, 477 и продолжающая ее скважина 477А в южном и 478 между ними. Скважины 477 и 477А вскрыли толщу осадков верхнеплейстоценового возраста до глубины 267 метров [4]. Осадки верхней части в основном представлены свежими диатомовыми илами и глинами, а так-

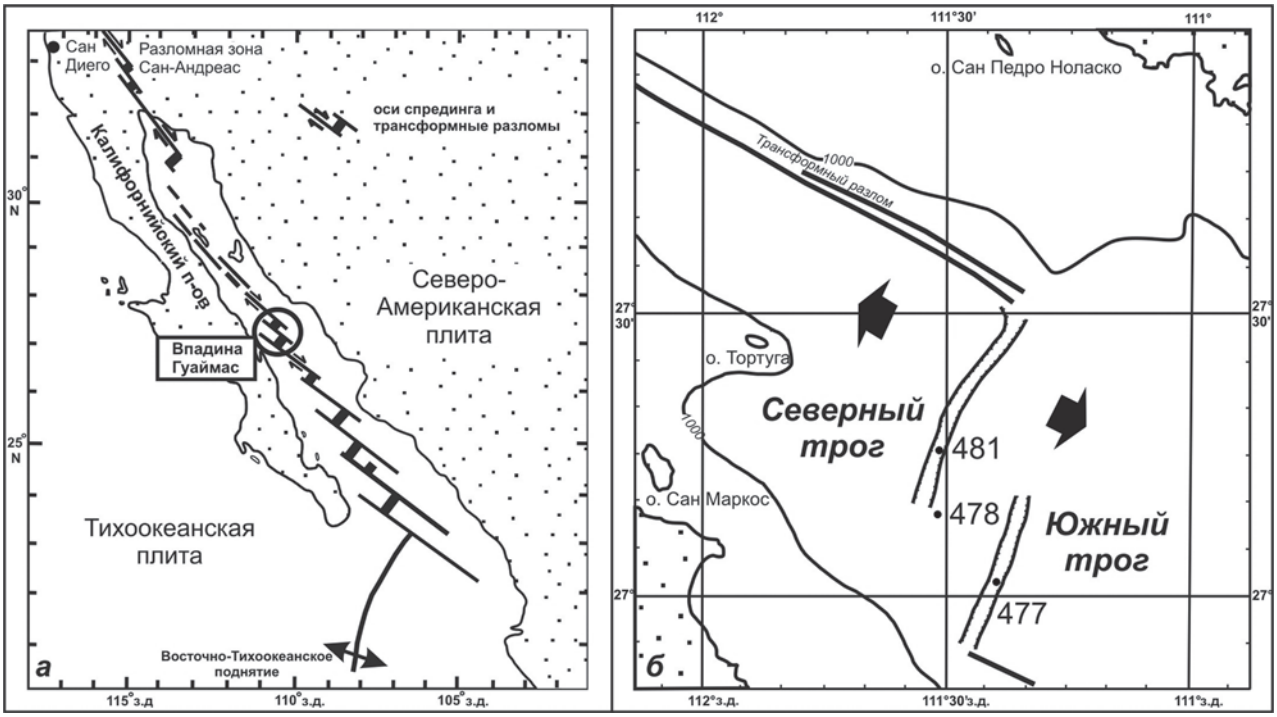


Рис. 1. Структурно-тектоническая схема строения Калифорнийского залива (а)[Currey, 1982, с дополнениями] и расположение скважин глубоководного бурения (б) [Лисицын, 1990, с дополнениями]

же прослоями турбидитов. В осадочную толщу на глубине 58–105 метров внедрен базальтовый силл. Основным объектом нашего исследования была скважина 477А, в районе бурения которой величина теплового потока составила более 30 ЕТП [13]; осадки, залегающие в пределах этого трога, наиболее интенсивно подвергались гидротермальному воздействию. Осадки в двух других скважинах практически не изменены и приняты нами как реперы для сравнения.

Низы разреза представлены песчаниками и песчанистыми алевролитами. Мириам Кастнер выделила здесь минеральные зоны; нижняя часть разреза была охарактеризована ею как зеленокаменная [5]. Здесь установлена минеральная ассоциация: кварц-альбит-хлорит-эпидот-сфен-пирит-пирротин [5, 6], которая соответствует температуре минералообразования около 300 °С.

В зеленокаменной зоне (по сравнению с неизмененными реперными осадками) заметно падает содержание K, Rb, As, Sb и Ba. Для других элементов, например, для Cu, Co, Zn, Cd и Fe, наоборот, проявилось увеличение содержаний, связанное, очевидно с сульфидным оруденением в этой зоне.

Состав осадков из зеленокаменной зоны был пронормирован по составу неизмененных осадков из двух других скважин. Полученные результаты показаны в виде элементограмм средних составов (рис. 2). Образец № 1274, сильно обогащенный эпидотом, отличается заметными отклонениями от среднего значения по многим элементам, прежде всего по Ca.

Кроме того были привлечены литературные данные по составу гидротерм во впадине Гуаймас, перекрытой осадочным чехлом, и гидротермальных источников на 21°с.ш. ВТП, где нет осадков [2, 11, 12]. По данным, приведенным Е. Г. Гурвичем [2], была построена элементограмма средних составов растворов гидротермальных источников во впадине Гуаймас, нормированных по среднему составу гидротерм в районе 21° с. ш. ВТП (рис. 3). В основу ее построения было положено допущение, что состав гидротермальных растворов, поступающих в осадочный чехол во впадине Гуаймас, аналогичен составу растворов, разгружающихся на 21° с. ш. ВТП, так как по целому ряду независимых фактов установлено, что первичный гидротермальный раствор во впадине Гуаймас формируется в пределах вулканического фундамента и принципиально не должен отличаться от аналогичных растворов рифтов открытого океана [1]. По сравнению с раствором 21° с. ш. ВТП гидротермальный раствор впадины Гуаймас обеднен Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Cd. И логично предположить, что данные элементы были привнесены в осадочную толщу из раствора, а элементы, содержания которых, наоборот, повышены по сравнению гидротермами ВТП, такие как Rb, As, K, Sr, Br, были вынесены из осадочной толщи в раствор.

Совместное рассмотрение элементограммы для растворов, прошедших сквозь осадки, и элементограммы для гидротермально измененных осадков (рис. 3) показывает, что сильное снижение концентрации Zn, Cu, Cd в растворах компенсируется их увеличением в измененных осадках по сравнению с неизмененными. Для Rb, As, K и Br мы видим противоположную картину распределения. При увеличении их содержания в растворах впадины Гуаймас по сравнению с растворами 21° с. ш. ВТП мы видим

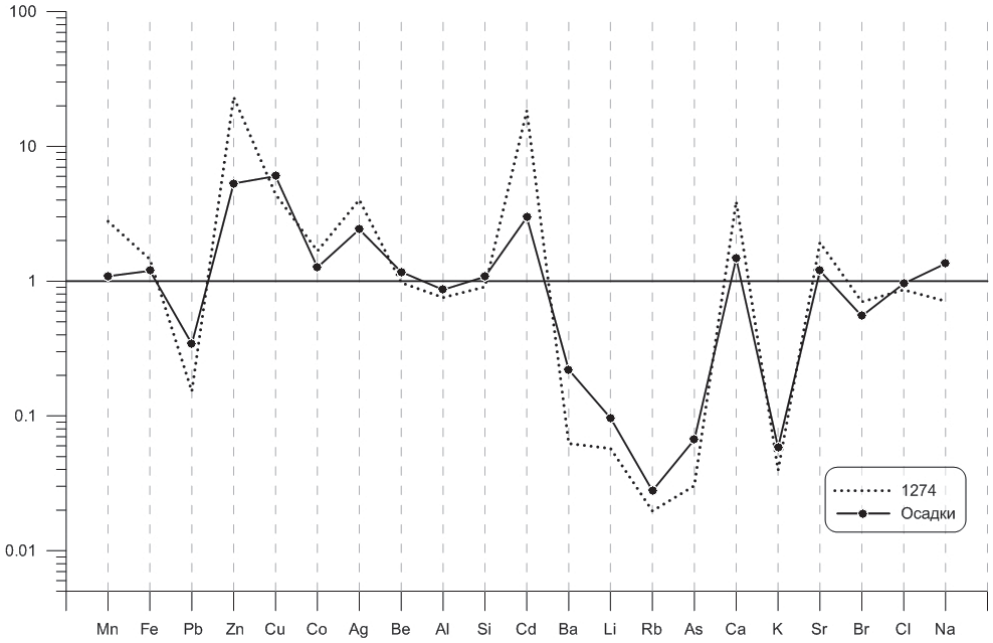


Рис. 2. Элементограммы средних составов гидротермально измененных осадков и образца 1274 с большим количеством новообразованного эпидота, нормированных по среднему составу неизмененных осадков

пониженное содержание этих элементов в измененных осадках. Для других элементов характер распределения не столь очевиден. При сильном снижении концентрации Mn и Co в гидротермах впадины Гуаймас по сравнению с гидротермами ВТП ожидалось значительное увеличение их содержания в гидротермально измененных осадках, однако в действительности в осадках содержание Mn не изменяется, содержание Co только слабо возрастает. Из этого следует, что растворы, поступающие в осадочный покров, были изначально обеднены Mn и Co, и влияния осадков на трансформацию состава горячего раствора для них или нет или оно незначительно. Такой же вывод годится для Fe и Si, т.к. гидротермы впадины Гуаймас обеднены ими примерно в 1.5 раза, а обогащение гидротермально измененных осадков этими элементами едва заметно. Гидротермально измененные осадки сильно обеднены Ba и Li. Содержание Ba в подводных гидротермальных источниках во впадине Гуаймас также меньше, чем на ВТП. Из этого следует, что растворы, поступающие в осадочный чехол, были изначально обеднены Ba. Его концентрация в растворах, мигрирующих сквозь осадочный покров, повышается благо-

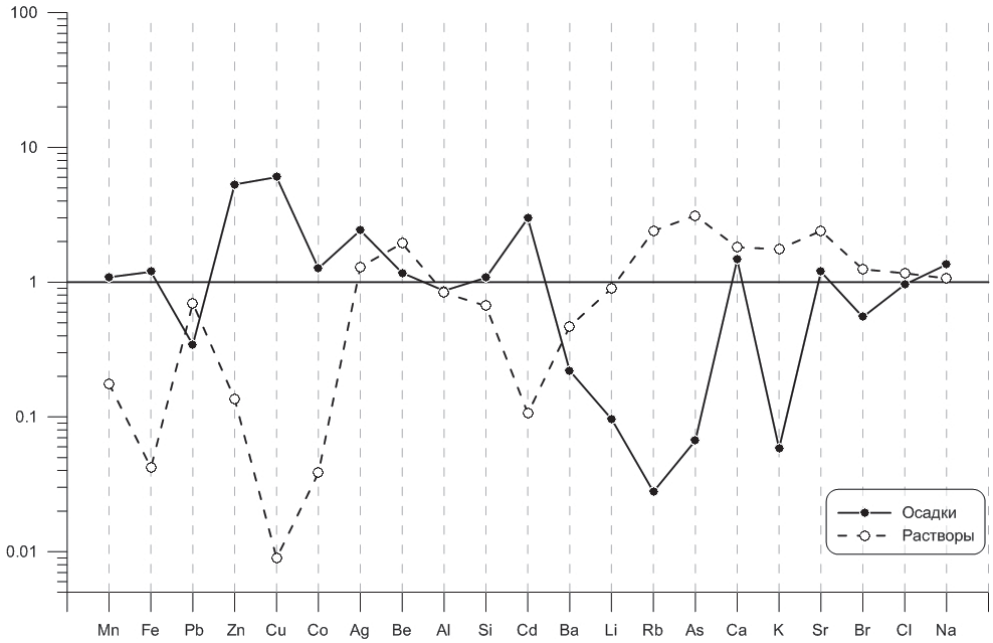


Рис. 3. Элементограммы средних составов гидротермально измененных осадков, нормированных по среднему составу неизмененных осадков, и средних составов растворов гидротермальных источников во впадине Гуаймас, нормированных по среднему составу гидротерм на 21°с.ш. ВТП во впадине Гуаймас, Калифорнийский залив

даря поступлению Ba из осадков при их гидротермальном изменении. однако содержание Ba в растворах все равно остается низким, и в результате на поверхности дна разгружаются растворы с пониженным содержанием Ba по сравнению с гидротермами на 21° с. ш. ВТП. С Li происходит то же самое и растворы, несмотря на дополнительное поступление в них Li из осадков, в конечном итоге, по концентрации в них этого элемента сравнимы с содержанием Li в гидротермах на ВТП. Аналогичную картину мы видим и для Pb. Содержания Be, Si и Ca в гидротермально измененных и неизмененных осадках близки, показывая, что осадочный покров для этих элементов практически не участвует или участвует слабо в трансформации состава растворов. Под воздействием гидротермальных процессов содержание Al, Cl и Na в осадках почти не изменяется.

Таким образом, сравнительное изучение содержания химических элементов в гидротермально измененных и неизмененных осадках показало, что процесс взаимодействия раствор-осадок влияет в разной степени для разных элементов на трансформацию состава горячих растворов, мигрирующих сквозь осадочный покров.

Результаты проведенного исследования показывают, что растворы, поступающие в осадочный покров, отличаются по составу от гидротерм на 21°с.ш. ВТП (район без осадочного чехла). Основной причиной этого различия может являться то, что во впадине Гуаймас морская вода в нисходящих потоках поступает в магматический фундамент уже трансформированная при прохождении ее сквозь осадочный покров, в то время как на 21°с.ш. ВТП ее изменение начинается в базальтах.

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-05-00347).

Литература

1. *Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Сагалевич А. М., Гурвич Е. Г.* Гидротермальный рудогенез океанского дна. Москва: Научный Мир, 2006. 527 с.

2. *Гурвич Е. Г.* Металлоносные осадки Мирового океана. Москва: Научный Мир, 1998. 340 с.

3. *Лисицын А. П., Богданов Ю. А., Гурвич Е. Г.* Гидротермальные образования рифтовых зон океана. Москва: Наука, 1990. 256 с.

4. *Curray J. R., Moore D. G.* et al. Init. Repts. DSDP. Vol. 64. Part 1. Washington, 1982. 507 pp.

5. *Kastner M.* Evidence for two distinct hydrothermal systems in the Guaymas Basin // Init. Repts. DSDP. 1982. V. 64. Part 2. P. 1143–1158.

6. *Kelts K.* Petrology of hydrothermally metamorphosed sediments at deep sea drilling site 477, southern Guaymas Basin rift, Gulf of California // Init. Repts. DSDP. 1982. V. 64. Part 2. P. 1123–1136.

7. *Lonsdale P., Bischoff J. L., Burns V. M.* et al. A high-temperature hydrothermal deposit on the seabed at a Gulf of California spreading center // Earth and Planet. Sci. Letter. 1980. V. 49. P. 8–20.

8. *Moore D. G.* Plate-edge deformation and crustal growth, Gulf of California structural province // Geol. Soc. Am. Bull. 1973. N. 84. P. 1883–1906.

9. *Niemitz J.* Geochemistry of sediments, Leg 64, Gulf of California // Init. Repts. DSDP. 1982. V. 64. Part 2. P. 695–716.

10. *Peter J. M. Scott S. D.* Mineralogy, composition, and fluid-inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the southern trough of Guaymas Basin, Gulf of California // Canad. Miner. 1988. V. 26. P. 567–587.

11. *Von Damm K. L., Edmond J. M., Grant B.* et al. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise // Geochem. Cosmochem. Acta. 1985. V. 49. N 11. P. 2197–2220.

12. *Von Damm K. L., Edmond J. M., Measures C. J., Grant B.* Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California // Geochem. Cosmochem. Acta. 1985. V. 49. N 11. P. 2221–2237.

13. *Williams D. L., Becker K., Lawver L. A., Von Herzen R. P.* Heat flow at the spreading centers of the Guaymas Basin, Gulf of California // J. Geophys. Res. 1979. N 84. P. 6757–6796.

Геохимические особенности марганцевоносных осадков различного генезиса

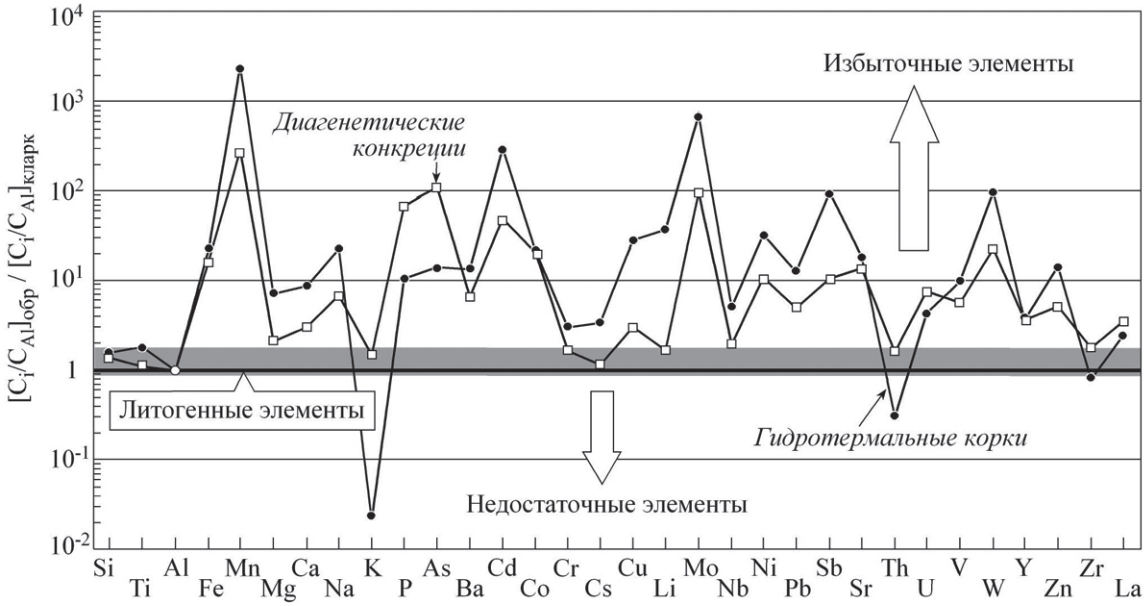
А. И. Брусницын
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
brusspb@yandex.ru

Стратиформные залежи обогащенных марганцем отложений широко распространены как в вулканогенно-осадочных, так и в лишенных явного вулканогенного материала собственно осадочных толщах. Во многих случаях предполагается, что при формировании подобных отложений источником марганца и некоторых сопутствующих ему элементов служили гидротермальные растворы термоконвекционной (для вулканогенных толщ), элизионной (для осадочных толщ) или иной природы. В качестве одного из аргументов в пользу этого приводятся повышенные (сверхкларковые) концентрации в марганцевых породах «гидротермальных» микроэлементов (As, Ba, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn и др.). При этом для отложений осадочных толщ данный аргумент иногда является если не единственным, то как минимум одним из ключевых. Но насколько он в действительности корректен?

С целью ответа на этот вопрос мы провели сравнение концентрации большой группы микроэлементов в двух генетических принципиально различных типах марганцевых отложений современного океана: 1) образующихся непосредственно в областях разгрузки гидротермальных растворов; 2) образующихся заведомо без участия каких-либо глубинных гидротерм. В качестве объектов первого типа выбраны гидротермальные марганцевые корки Восточно-Тихоокеанского поднятия и островодужных систем западной части Тихого океана, а второго – седиментационно-диагенетические марганцевые стяжения Балтийского, Белого, Баренцева и Карского морей.

Хорошо известно, что гидротермальные марганцевые корки Тихого океана обогащены As, Ba, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, W и Zn, средние концентрации которых от 3 до 100 раз превышают соответствующие кларки [1, 10]. Эта закономерность становится еще более очевидной, если сравнивать с кларком не прямые, а нормированные на алюминий ($[C_i/C_{Al}]_{образец}/[C_i/C_{Al}]_{кларк}$) концентрации элементов. Допуская, что источником алюминия в осадках был только обломочный материал, таким путем можно оценить степень обогащения (или наоборот «истощения») марганцевоносных отложений теми или иными элементами относительно фонового литогенного вещества. Нормированные на алюминий концентраций элементов в гидротермальных марганцевых корках приведены на диаграмме (см. рисунок). На ней хорошо видно, что по сравнению с фоновыми отложениями корки на 1–3 порядка обогащены перечисленными выше элементами.

Вместе с тем необходимо особо подчеркнуть, что отмеченная закономерность носит статистический характер и справедлива для большого объема



Нормированные на алюминий средние концентрации элементов в гидротермальных марганцевых корках Тихого океана и диагенетических конкрециях эпиконтинетальных морей. Составлено по материалам Г. Н. Батурина [1] и Э. Л. Школьника с соавторами [7]

выборки, характеризующего крупные структуры и территории. Реальные дисперсии концентраций микроэлементов очень велики. Разница между минимальными и максимальными значениями, как правило, составляет один-два, а иногда и три порядка. В результате, далеко не во всех случаях наблюдается обогащение металлоносных отложений микроэлементами, и даже в пределах активных гидротермальных полей марганцевые корки нередко характеризуются рядовыми концентрациями микроэлементов.

Сходные особенности наблюдаются и в марганцевоносных метаосадках складчатых областей континентов. Даже в тех случаях, когда по геологической позиции и строению продуктивных отложений генезис месторождений уверенно интерпретируется как гидротермально-осадочный, марганцевые породы могут быть как обогащены микроэлементами, так и нет. Примером первого варианта служит Дурновское месторождение в Восточном Салаире [2]. Второго – марганцевые месторождения Магнитогорского палеовулканического пояса на Южном Урале [4].

Седиментационно-диагенетические марганцевые скопления в осадках эпиконтинентальных морей по сравнению с фоновыми отложениями обогащены многими микроэлементами [7]. Нормирование на алюминий показывает, что средние концентрации P, As, Ba, Cd, Co, Mo, Sb, Sr и W в них на 1–2 порядка выше, чем в окружающих осадках (см. рис.). То же самое отмечается в древних месторождениях марганца, приуроченных к терригенным, кремнистым или карбонатным формациям невулканических структур [8–11]. Как полагают многие исследователи, формирование таких объектов происходит без участия гидротермальных растворов. Так же как в предыдущем случае, обогащение седиментационно-диагенетических марганцевых осадков микроэлементами носит статистический характер и, в силу больших дисперсий концентраций микроэлементов, от данной закономерности возможны отклонения.

Принципиально важно отметить следующее: по своей геохимии марганцевые конкреции Балтийского, Белого и Карского морей имеют много общего с гидротермальными корками Тихого океана. Наблюдаемые же различия следует рассматривать лишь как статистически проявленную тенденцию, а не как строгую закономерность. Так, гидротермальные марганцевые скопления, по сравнению с отложениями осадочного (не гидротермального) генезиса в среднем характеризуются более высокими концентрациями Cd, Cu, Li, Mo, Sb и W. В тоже время осадочные породы обогащены P, As и Th. Однако, если на диаграмму (рис.) нанести не только средние значения, но и интервалы дисперсий, то отмеченные особенности окажутся вовсе не очевидными.

Таким образом, сами по себе повышенные концентрации микроэлементов в породах без учета другой геологической информации не являются надежными индикаторами участия глубинных гидротерм в образовании марганцевоносных отложений. С одной стороны, даже типичные гидротермальные осадки не обязательно содержат сверхкларковые концентрации микроэлементов, а с другой – явные седиментационно-диагенетические скопления могут быть обогащены ими. Этот на первый взгляд неожиданный результат имеет адекватное объяснение. Дело в том, что физико-химические и литологические условия образования марганцевых осадков благоприятны также для накопления в них и целого ряда микроэлементов. Но, источники как марганца, так и микроэлементов, и способы поступления вещества в область седиментации в разных геологических обстановках могут быть принципиально разными. Отсюда возникают объективные трудности в использовании геохимических данных при реконструкции условий генезиса марганцевых месторождений.

Данные представленной диаграммы (см. рисунок) следует рассматривать как «стандартный геохимический фон» образования марганцевоносных осадков. Именно с этим фоном, а не с кларками, целесообразно сопоставлять концентрации микроэлементов в марганцевых породах тех или иных месторождений. По всей видимости, только резкие отклонения концентраций элементов от данного фонового уровня могут представлять интерес для генетических построений.

С учетом сказанного, представляется полезным провести ревизию геохимических данных по марганцевым породам осадочных толщ Пай-Хоя. Предполагается, что повышенные концентрации As, Co, Cu, Ni, Pb, Zn и др. в этих породах служат убедительным свидетельством их гидротермально-осадочного происхождения [6]. Однако, на самом деле вопрос о том, отличается ли их геохимический спектр от фонового для марганцевоносных осадков и есть ли в нем отчетливые метки гидротермального процесса остается открытыми.

В заключении отметим, что особую группу микроэлементов составляют лантаноиды. Конфигурации спектров редкоземельных элементов в марганцевых отложениях различного происхождения (гидротермального, гидрогенного, диагенетического) вполне индивидуальны [5] и, следовательно, генетически информативны [3].

Исследования поддержаны РФФИ, проект 12-05-00308.

Литература

1. *Батурин Г. Н.* Рудные ресурсы океана // Литология и полезные ископаемые, 2000. № 5. С. 451–477.

2. *Брусницын А. И., Стрекопытов С. В.* Минералогия и геохимия рудоносных отложений Дурнов-

ского месторождения // Металлогения древних и современных океанов, 2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур. Миасс: ИМин УрО РАН, 2010. С. 90–97.

3. *Брусницын А. И., Летникова Е. Ф., Жуков И. Г., Старикова Е. В.* Геохимия редкоземельных элементов в марганцевоносных отложениях Уральского палеоокеана // Металлогения древних и современных океанов–2012. Миасс.: ИМни УрО РАН, 2012.

4. *Брусницын А. И., Летникова Е. Ф., Жуков И. Г.* Геохимия марганцевоносных отложений Южного Урала // Металлогения древних и современных океанов–2013. Рудоносность осадочных и вулканогенных комплексов. Миасс: ИМни УрО РАН, 2013. С. 62–67.

5. *Дубинин А. В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 359 с.

6. *Старикова Е. В., Завилейский Д. И.* Геологическая позиция и вещественный состав фаменских марганцевых руд лемвинской зоны Пай-Хоя (на примере рудопроявлений Нижнесиловояхинской группы) // Литология и полезные ископаемые, 2010. № 4. С. 383–400.

7. *Школьник Э. Л., Жегалло Е. А., Батурин Г. Н.* и др. Исследование марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии. М.: Эслан, 2012. 471 с.

8. *Rantitsch G., Melcher F., Meisel Th., Rainer Th.* Rare earth, major and trace elements in Juarassic manganese shales of the Northern Calcareous Alps: hydrothermal versus hudrogenous origin of stratiform manganese deposits // Mineralogy and Petrology, 2003. Vol. 77. P. 109–127.

9. *Gutzmer J., Beukes N. J.* The manganese formatiom of the Neoproterozoic Penganga Group, India – revision of an enigma // Economic geology, 1998. Vol. 93. P. 1091–1102.

10. *Maynard J. B.* Manganiferous sediments, rocks and ores // Treatise on Geochemistry. Vol. 7. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks. Elsevier, 2003. P. 289–308.

11. *Munteanu M., Marincea S., Kasper H. U.* et al. Black chert-hosted manganese deposits from the Bistritei Mountains, Eastern Carpathians (Romania): petrography, genesis and metamorphic evolution // Ore geology reviews, 2004. Vol. 24. P. 45–65.

Геохимические и другие показатели фосфатов Окино-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна (ОХФБ)

А. Ф. Георгиевский, В. М. Бугина

Российский университет Дружбы народов, Москва

geo.gaf@yandex.ru

Эдиакарский Окино-Хубсугульский фосфоритоносный бассейн расположен в пограничных районах Монголии и Сибири. В него входят 10 промышленно перспективных месторождений, заключенных в отложениях забитской (дооднурской) свиты. Основные скопления фосфоритов сосредоточены в нижней продуктивной пачке мощностью 10–120 м. Пачка резко фациально изменчива и включает от одного до семи фосфоритных пластов. В фосфоритах фосфат обычно обособляется в виде слойков и линзочек однородного (афанитового) строения. Реже отмечаются его микроконкреции (пеллеты), а также псевдоморфозы по онколитовым и строматолитовым постройкам. В образовании фосфатных выделений участвовали разные процессы, начиная от седиментогенеза, кончая метаморфизмом и гипергенезом. Главными из них, благодаря которым сформировались фосфориты, были процессы раннедиагенетической фосфатизации осадков [3, 4]. В зависимости от состава последних на месторождениях выделяются доломитовые, кремнисто-доломитовые, известковые, кремнисто-глинистые, кремнистые, песчанистые и алевролитовые разности фосфоритовых руд. Такой пестрый литологический состав фосфоритов отражает фациальную неоднородность фосфоритной пачки и ее отдельных продуктивных пластов.

В шлифах фосфат обычно изотропный, отдельными пятнами слабо раскристаллизованный, как правило, пигментирован органическим веществом, участками ожелезнен, нередко содержит реликтовую примесь микрозернистого доломита, чешуйки слюд, зерна кварца и кальцита. В зависимости от примесей, (главным образом органического вещества), фосфатные обособления обладают микротекстурами однородной, сгустковой, хлопьевидной, пятнистой, полосчатой, изредка с неясно слоистой. Замещаются мелко- среднезернистым доломитом, кварцем, халцедоном и кальцитом ката- и метагенетической природы. Из других вторичных процессов в фосфоритах на ряде месторождений отмечается фельдшпатизация, а также раскристаллизация фосфата до апатита в зонах динамо- и контактового

метаморфизма (Хубсугульское, Буренханское, Харанурское месторождения). Основные химические и структурные параметры фосфатного вещества приведены в таблицах 1 и 2.

Как видно из таблиц, **фосфат наиболее близок к фторапатиту**, в решетке которого могут присутствовать в незначительном количестве ионы CO_3^{-2} и OH^{-1}. Помимо указанных компонентов в решетке минерала зафиксированы **Sr, Ba, U, As.** Стронций и барий занимают положение Ca^{2+} [2, 3, 5, 6, 8], а As в виде аниона AsO_4^{3-} замещает отдельные PO_4^{3-} группы [1, 2, 3, 5, 6, 8]. Что касается U, то по данным [1, 9, 10], одна его часть сорбируется фосфатом, а другая – изоморфно замещает Ca^{2+}. Особенности фосфата отражены в кристаллохимической формуле, варьирующей от $(Ca_{10.03}Na_{0.04})_{10.07}(P_{5.97}C_{0.04})_{6.01}(F_{1.72}OH_{0.31})_{2.03}O_{24}$ до $(Ca_{9.7}Na_{0.06})_{9.76}(P_{5.8}S_{0.001}C_{0.33})_{6.13}(F_{1.67}OH_{0.54})_{2.21}$. В метаморфизованных фосфоритах в заметном количестве отмечается тетракальциевый фосфат, а в фосфоритах коры выветривания – железофосфаты.

ИК-спектроскопией выявлено наличие **карбонат-иона** в двух структурных позициях: замещающих фосфатные группы по схеме $PO_4^{3-} \rightarrow CO_3^{2-}$ (F^{1-}, OH^{1-}) (полоса поглощения 1430 и 1470 $см^{-1}$) и занимающих положение OH-ионов на гексагональной оси кристалла (полоса поглощения 1540 $см^{-1}$). В ряде случаев фиксируется полимеризация фосфатных тетраэдров в решетке минерала (полоса 730 и 750 $см^{-1}$), а также устанавливается наличие водородных связей OH-группы с фтором (полоса 3540 $см^{-1}$) и кислородом (полоса 3570 $см^{-1}$).

Таблица 1

Некоторые параметры фосфатного минерала фосфоритов ОХФБ

№ п.	Разновидность	P_2O_5	CaO/P_2O_5	CO_2/P_2O_5	F/P_2O_5	Ncp	«a» (Å)	«c» (Å)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Слойковая мономинеральная	37.5	1.456	0.071	0.09	1.630	9.37	6.88
2	То же, глинисто-кремнистая	41.0	1.317	0.020	0.07	1.625	9.37	6.89
3	Брекчиевая, кремнистая	39.1	1.343	0.004	0.086	1.630	9.37	6.88
4	Метаморфизованная карбонатно-кремнистая	40.5	1.327	0.004	0.083	1.628-1.630	9.377	6.89
5	То же	40.3	1.330	0.004	0.078	1.630	9.37	6.88
6	Слойковая карбонатно-кремнистая	39.66	1.371	0.029	0.072	1.628	9.357	6.889
7	То же доломито-кремнистая	40.3	1.355	0.012	0.068	1.630	9. 367	6.889
8	то же	41.1	1.326	0.014	0.061	1.631	9.384	6.889
9	Слойковая кремнисто-доломитовая	41.2	1.332	0.006	0.068	1.630	9.371	6.891
10	То же, доломито-кремнистая	39.2	1.344	0.03	0.084	1.627	9.359	6.889
11	То же, кремнисто-доломитовая	39.9	1.341	0.023	0.084	1.628	9.379	6.891
12	То же	39.7	1.379	0.028	0.076	1.630	9.367	6.891
13	То же	39.27	1.369	0.025	0.071	1.628	9.37	6.88
14	То же	40.7	1.305	0.01	0.098	1.627	9.37	6.88
15	То же	38.94	1.338	0.072	0.077	1.625	9.35	6.87
16	Микроконкреционная кремнисто-доломитовая	36.4	1.344	0.004	0.082	1.63	9.367	6.89
17	То же, мономинеральная	38.75	1.391	0.030	0.074	1.624-1.628	9.36-9.32	6.89
18	То же, доломито-кварцевая	37.5	1.360	0.021	0.08	1.619-1.624	9.365	6.89
19	То же, кварцевая	38.9	1.360	0.051	0.071	1.625	9.35	6.87
20	Онколитовая доломитовая	38.9	1.350	0.018	0.099	1.624	9.36	6.88

Примечание. фосфориты месторождений: 1–5 –Харанурского; 6–8 – Бурэнханского (7, 8 – [7]); 9 – Цаганнурского [7]; 10 – Улиендабинского [7]; 11, 12 – Хубсугульского; 13–19 – Ухагольского; 20 – Боксонского.

Таблица 2

Некоторые данные рентгеновского анализа фосфатного вещества фосфоритов ОХФБ

№ п/п	№ образца	Фосфориты	Отношение интенсивностей отражений (300) (d=2.7Å) к (121) (d=2.8Å)	Отношение интенсивностей отражений (004)(d=1.72Å) к (410)(d=1.77Å)
1	2	3	4	5
1	165х-80	метаморфизованные	1.30	0.21
2	44-77	- ‘’- -‘’ -	1.18	0.12
3	231-78	- ‘’- -‘’ -	1.02	0.14
4	161х-80	- ‘’- -‘’ -	0.75	0.42
5	18-59,5	- ‘’- -‘’ -	0.70	0.40
6	392-121	неметаморфизованные	0.62	1.43
7	82-74	- ‘’- -‘’ -	0.61	1.0
8	575х-75	- ‘’- -‘’ -	0.6	1.13
9	467-78	- ‘’- -‘’ -	0.60	1.0
10	337-73	- ‘’- -‘’ -	0.58	1.17
11	1000-78	- ‘’- -‘’ -	0.58	1.20
12	189-78	- ‘’- -‘’ -	0.58	1.20
13	428-73	- ‘’- -‘’ -	0.56	1.0
14	300-74	- ‘’- -‘’ -	0.56	1.14
15	60-74	- ‘’- -‘’ -	0.56	0.92
16	167-73	- ‘’- -‘’ -	0.54	1.11
17	123-73	- ‘’- -‘’ -	0.53	1.21

Примечание. 1–5 – фосфориты метаморфизованные, 6–17 – неметаморфизованные

По содержанию фтора, по сравнению с теоретическим фторапатитом, фосфат испытывает как некоторый дефицит, так и избыток элемента (табл. 1). Интересно, что колебания его содержаний никак не сказываются на изменении остальных химических и структурных констант фосфата. Поэтому остается неясным механизм таких колебаний и вызвавшие их структурные перестройки решетки минерала. Не исключены аналитические ошибки в определении фтора, поскольку, как известно, точность химического анализа здесь невысокая. В нескольких случаях при заметном дефиците фтора ($F/P_2O_5 = 0.61$) установлено увеличение параметра «а» ячейки минерала до 9.38 Å Изменения такого характера свойственны членам минерального ряда переходного к гидроксилапатиту. Чаще всего присутствие этих фаз фиксируется у фосфата южных месторождений ОХФБ, испытавших термальное воздействие гранитоидных интрузий [7].

Электронной микроскопией выявлено **сложное строение фосфата афанитовых фосфоритов**. Здесь фосфат представлен поликомпонентной смесью различных генераций апатитового минерала и гелеподобного фосфатного вещества, образующих в совокупности парагенетической ряд последовательно кристаллизующихся минеральных фаз: гелеобразное вещество → лучистые сферолито- и веерообразные обособления игольчатых кристаллитов → призматические кристаллы, друзовидно заполняющие межсферолитовое пространство → агрегаты короткостолбчатых кристаллов, развивающихся по лучистым образованиям с сохранением и без сохранения реликтовых структур → длиннопризматические кристаллы с закономерно изменяющейся ориентировкой, образовавшиеся под воздействием стресса. Первые две минеральные фазы формировались в диагенезе, остальные – в катагенезе и при метаморфизме.

Фосфориты и другие породы фосфоритных пачек на фоне вмещающих отложений выделяются специфичным комплексом микроэлементов, который включает элементы-примеси, связанные с карбонатной (Sr, Mn), граффито-сульфидно- алюмосиликатной (Zn, Pb, Cu, Ni, Ba, Cr, V, Ga, B, Ti, Th, U), железо-гидроокисной (Cu, Ni, Cr, V, Ga,) и собственно фосфатной частью этих пород (РЗЭ, As, Sr, Ba, U). Фосфатонакопление сопровождалось повышенным, по сравнению с кларками, накоплением в осадках As, Sr, Ba, Cr, Mo и, в какой- то степени, Zn, Cu, Ni, B. Интенсивное накопление в фосфатных осадках As (КК = 100) и Ba (КК = 220) являлось наиболее характерной особенностью осадочного процесса во время формирования фосфоритов [3].

Литература

1. *Батурин Г. Н.* Фосфатонакопление в океане. М: Наука, 2004. 464 с.

2. *Блисковский В. З.* Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. М: Недра, 1983. 200 с.

3. *Георгиевский А. Ф.* Условия формирования фосфоритоносных месторождений северной части Окино-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна (Юго-Восточный Саян): Автореф. дис. к. г.-м. н. М., 1991. 21 с.

4. *Георгиевский А. Ф.* Месторождения конкреционно-слойковых афанитовых и микрозернистых фосфоритов – как две самостоятельные формы рудогенеза // К 100-летию со дня рождения Андрея

Сергеевича Соколова: Сб. научных статей и воспоминаний. М.: И.П., 2013. С. 11–32.

5. *Занин Ю. Н.* Вещественный состав фосфоритоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфоритов. Новосибирск: Наука, 1975. 210 с.

6. *Занин Ю. Н., Замирайлова Л. Г., Фомин А. И., Писарева Г. М.* Стронций в структуре осадочного апатита в процессе катагенеза // Докл. РАН, 1997. Т. 352. № 2. С. 235–237.

7. *Ильин А. В., Блисковский В. З., Дейнекина Р.С., Шмелькова Ю. Ф.* Низкокарбонатный фторкарбонатапатит и фторгидроксилапатит – главные минералы хубсугульских фосфоритов // Литология и полезные ископаемые. 1984. № 6. С. 127–132.

8. *Смирнов А. Н.* Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М: Недра,1972. 195 с.

9. *Ames L. L.* Some cation substitutions during the formation of phosphorite from calcite // J. Geol. 1960.Vol.55, № 2.P. 354–362.

10. *McConnell D.* Apatite: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences. N. Y.: Springer, 1973/ 111pp.

О признаках тектонометасоматического процесса в палеозойских осадочных отложениях Западного Узбекистана

А. Д. Гончар[1], А. Н. Смирнов[1], С. Т. Хусанов[2]

[1] Комплексная геолого-съемочная поисковая экспедиция Геолкома РУз, Ташкент, Узбекистан

[2] Институт геологии и геофизики АН РУз

Kompleksuz@bcc.com, xusanov-2010@mail. ru

Под достаточно широко применяемом в литературе термином «метасоматоз» понимается замещение горных пород с изменением их химического состава без потери массы (Коржинский, 1953), при котором растворение первичных минералов и отложение новых происходит почти одновременно. Это способствует сохранению горными породами твердого состояния. Очень часто причиной столь полной переработки горных пород является внедрение в них интрузивных пород (метасоматоз контактовый). Вопрос о соотношении метаморфизма и метасоматизма до сих пор остается нерешенным, отдельные исследователи понимают их как взаимные частные случаи. Проблеме метаморфизма осадочных толщ Нуратинских хребтов посвящены многие работы Б. Я. Хоревой (1970ф., 1979), А. В. Покровского (1981ф., 1974, 1988, 1996). Рассматривались эти проблемы и при проведении на изучаемой площади геолого-съемочных работ. Наиболее детально такие работы осуществлены в 1968–70 гг. О. И. Кимом и Б. Я. Хоревой в северо-западной части Северного Нуратау.

Б. Я. Хоревой и А. В. Покровским метаморфические процессы и их зональность увязывалась с тектоникой района. О. А. Старцев (1973ф) и Р. Р. Усманов (1984ф), приняв за основу схему метаморфических фаций Н. Л. Добрецова (1972), причиной процесса считали внедрения гранитоидов. Этой же точки зрения придерживался В. П. Ващенко (1992ф), отнесший к метасоматитам серпентиниты, метасоматические кремни, лиственитs, жильный кварц и мраморизованные ониксы. По степени регионального метаморфизма В. П. Ващенко, вслед за Р. Р. Усма- новым(1984) отнес породы Маджерум-Арватенской СФЗ – богамбирскую свиту, часть илончисайской и шавазской свит, предгорнонуратинскую, южно-писталитаускую, фаришскую свиту, как слагающие центральные и краевые части синформных структур, к фации глубинного эпигенеза (фация B_5 по Добрецову). Основанием этого послужила доломитизация карбонатных пород и появление в них бластовых структур, что является признаком перехода от цеолитовой фации к зеленосланцевой.

На связь зон интенсивного окремнения с разрывными нарушениями обратили внимание еще П. Н. Подкопаев и др. (1964ф), Е. В. Чукаров и др.(1968ф), но это не помешало В. П. Ващенко (1992ф) включить кремни в разрез богамбирской свиты, Аналогично поступила и Т. Н. Новикова (1991), описав их в своих разрезах как стратифицированные единицы. С кремнистыми образованиями, фиксирующими зону глубинного Северо-Нуратинского разлома, оказалась связана находка В. С. Корсакова и др.(1989) многоклеточных бесскелетных животных эдиакарского типа, в том числе и отпечатков медузоидов. **Метасоматические кремни**, как маркеры тектонических нарушений вблизи Маджерумского разлома, выделяли Н. Р. Асатуллаев и др.(1972ф), отметившие их связь с радиоактивной минерализацией и обогащенность цинком (до 0. 2 %).Признаки золоторудной минерализации в кремнях обнаружены не были. В 1956 г. работниками Мальгузарской ПРП на южном склоне Богамбирс-

кой гряды в бассейне Орто-сая в зоне Южно-Богамбирского (Северо-Нуратинского) разлома было выявлено рудопроявление киновари, приуроченное к контакту известняков богамбирской свиты и диабазов щавазской свиты.

По данным дальнейшего изучения, минерализация оказалась убогой. Повышенное содержание ртути в известняках богамбирской свиты установлено Е. В. Чукаровым и др.(1968), отметившим ее связь с гидротермальной проработкой и окремнением пород. Ряд участков на Богамбире с повышенными концентрациями меди, ртути и ванадия, повсеместно приуроченных к зонам крупных разломов, был выявлен и В. П. Ващенко (1992ф).

Р. Р. Усманов и др. (1984) отметили согласованность рудопроявлений золота с метаморфической зональностью района. Тесную связь рудопроявлений молибдена, ванадия и урана эти исследователи установили с фтанитами и доломитами богамбирской свиты, приуроченным к наволокам, разделяющим тектонические пластины. В качестве примеров ими отмечены Минбулакский наволок и наволок, разделяющий Маджерумскую и Илончисайскую тектонические пластины.

Разнообразные рудопроявления известны и в других структурах западнее Богамбирской гряды (район кишлака Карахан и др.), где они повсеместно приурочены к фтанитам и доломитам тасказганской свиты (аналог богамбирской) в сводовых частях антиформ. Возможно, что карбонатно-кремнистая формация, положение которой в разрезах домезозоид Кызылкумов стало объектом дискуссий (Бархударов, Одноочко, 1983), является также продуктом метасоматических преобразований в зонах мощных разломов. Интересно, что по данным В. И. Зонова (1985), кварциты «окжетпесской» толщи гор Букантау обогащены свинцом, молибденом. В них установлена предположительно значительная золоторудная минерализация.

Выявленные ранее автором признаки золоторудной минерализации в кремнях богамбирской свиты на уровне 0.02–0.19 г/т Au связаны, вероятно, с высоким содержанием в них органического вещества до 5–7 % (Ващенко и др.1992ф, Новикова,1991, Подкопаев и др.1964ф., Асатуллаев и др.1972ф., Хан и др.1983ф.), и окисленного пирита. В шлифах **метасоматические кремни** представляют собой кремнисто-кварцевые агрегаты, интенсивно кальцитизированные, с неравномерной пигментацией тонкодисперсным углеродистым веществом. Структура микрозернистая, текстура неоднородная, от тонкослоистой до массивной. Иногда наблюдается примесь глинистой тонкочешуйчатой массы гидрослюдистого состава. По трещинкам в кремнях установлено развитие каолинита, монтмориллонита, сидерита, ярозита, амфибола. Все эти минералы считаются индикаторами пренит-пумпеллитовой фации метаморфизма (Соболев и др. 1977). Органическое вещество наблюдается в шлифах кремней в распыленном виде, местами подчеркивает сутуровидные тонкие трещинки. Отмечено и в виде включений в кварцевых и кальцитовых прожилках, где в виде углисто-графитовых частиц располагается и в их зальбандах. Тонкодисперсное органическое вещество часто пигментирует отдельные зонки в оолитах и пизолитах карбонатов обломочно-рифовой фациальной зоны.

Окисленные сульфиды в метасоматических кремнях придают вмещающим породам буроватую поверхностную окраску. Отмечены и в известняках оолитово-пизолитовых, где составляют до 2–3 % в виде зерен, пыли и скоплений.

Таким образом, карбонатные породы богамбирской и суялташской свит неоднократно подвергались процессам переработки. Такие процессы начались уже на стадии седиментогенеза под влиянием жизнедеятельности илоедов, производивших биотурбацию осадка, разномасштабного оползания нелитифицированного карбонатного ила, затем – формирования в диагенезе конкреций и прослоев кремней. После литофикации и вывода на поверхность породы явились объектом физико-механического разрушения подземными водами, приведшими к формированию морфологически разнообразных форм карста. Однако наиболее существенные преобразования толщи претерпели в результате заложения Северо-Нуратинского глубинного разлома и его оперяющих нарушений. Подробно рассмотрев гидрогеологическую роль глубинных разломов литосферы Средней Азии, С. Ш. Мирзаев и др. (1970), выделили в пределах верхней мантии несколько гидрогеологических этажей. С нижним коровым этажем, по их данным, связана циркуляция глубинных вод, смешанных с инфильтрационными, и подъем нагретых минерализованных растворов. Под влиянием этих вод и прогрева толщ, вызванных проявлением тектонических сил в несколько стадий, неравномерно по площади, произошло метасоматическое преобразование пород, попавших в зоны глубинных разломов. В той или иной степени изменению подвергались и участки, удаленные от нарушений, это выразилось в мраморизации, доломитизации, в формировании тектонических структур, образовании сети жил кварца, гипергенной минерализации урано-ванадатов, алунитизации.

Литература

1. *Бархударов В. А., Одноочко Т. К.* положение карбонатно-кремнистых пород в разрезе домезоид Кызылкумов // Узб. геол. журнал № 5. 1983. С. 55–60.

2. *Зонов В. И.* Новые представления о стратиграфии домезозойских образований центральной части гор Букантау (Центральные Кызылкумы). Эк-

спресс-информация ВИЭМС. Сер. У11. Вып. 8–9. 1985. С. 1–5.

3. *Коржинский Д. С.* Инфильтрационный метасоматоз при наличии температурного градиента и приконтактовое метасоматическое выщелачивание // Зап. ВМО. 1953. Ч. 82. Вып. 3. С. 161–172.

4. Корсаков В. Ф. Асатуллаев Н. Р. К геологии гряды Богамбир (хр. Северный Нуратау) // Геология и мин. ресурсы. № 2. 1989. С. 10–12

5. *Мирзаев С. Ш.* и др. Подземные воды Узбекистана и их использование. Ташкент. «Узбекистан», 1967. 24 с.

6. *Новикова Т. Н.* и др. Богамбирская свита Северного Нуратау: протерозой или силур // Геология и геодинамика Кызылкумо-Туркестанского региона. Ташкент-САИГИМС. 1991. С. 63–72.

7. *Покровский А. В.* Метаморфические комплексы Южного Узбекистана. Ташкент, «Фан», 1974. 230 с.

8. *Соболев В. С. Добрецов Н. Л.* Фации регионального метаморфизма умеренного давления. М.: «Недра», 1972. 286 с.

9. *Хорева Б. Я.* Критерии расчленения и генезис метаморфических и гранитоидных ультраметаморфических комплексов. Л.: «Недра. 1979, 214 с.»

Примечание: в тексте везде ссылки на Р. Р. Усманова, как фондовые работы (ф).

Изотопно-геохимические особенности эпигенетического кварца в гидротермально-метасоматических образованиях на Саткинском магнезитовом месторождении (Южный Урал)

М. Т. Крупенин[1], В. Прохаска[2], А. А. Гараева[1]
[1]Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
[2]Горный университет, Леобен, Австрия
krupenin@igg.uran.ru, Walter.Prochaska@unileoben.ac.at

Физико-химические условия образования месторождений кристаллического магнезита в карбонатных осадочных толщах до сих пор слабо изучены. Детальное изучение геологического строения месторождений данного промышленно-генетического типа в различных провинциях мира (Южно-Уральская, Енисейская, Восточно-Саянская в России, а также залежи магнезита в Австрии, Словакии, Испании, Китае, Индии) показало их наложенный характер относительно вмещающих карбонатных пород [10]. Однако, наряду с «метасоматической» точкой зрения на механизм образования магнезитов существуют и представления об их первично-осадочном образовании с последующей перекристаллизацией и другими преобразованиями в катагенезе [7 и др.]. Для уточнения физико-химических условий кристаллизации магнезита требуются детальные исследования как самих руд, так и вмещающих карбонатных пород. В последних, в случае масштабного магнезитового метасоматоза также должны проявиться минералого-геохимические изменения. В качестве эталонного объекта изучения нами выбрано Саткинское месторождение магнезитов, на базе которого работает основное в России предприятие по производству периклаза («Комбинат Магнезит» в Сатке, Челябинской области). Детальными исследованиями здесь установлена роль кварца как индикатора магнезитового метасоматоза.

Саткинское месторождение магнезитов приурочено к нижнерифейской саткинской свите мощностью до 3 км, сложенной преимущественно доломитами (северо-восточная часть Башкирского мегантиклинория). Залежи магнезита мощностью до 40 м залегают согласно со слоистостью в пачке брекчированных доломитов (коллапс-брекчии [2]) в верхней части свиты и образуют полосу, вытянутую по простиранию до 12 км. Основные геолого-литологические особенности месторождения неоднократно описаны [1; 7]. Метасоматические изменения во вмещающих доломитах незначительны; нами установлено, что они представлены мелкими (первые сантиметры) выделениями талька в контактовых зонах и кварца в экзоконтакте залежей. Кроме того, кварц приурочен к гнёздам вторичного крупнокристаллического доломита во вмещающих мелкокристаллических доломитах. Гнёзда крупнокристаллического кварца обнаружены и внутри магнезитовых залежей. По ряду геохимических признаков (повышенное содержание железа и некоторых халькофильных элементов, высокое содержание радиогенного стронция, дефицит ^{18}O) вторичные доломиты подобны магнезитам и рассматриваются как синрудные гнёзда выполнения. Следовательно, как синрудный можно рассматривать и кварц из гнёзд. При изучении Cl-Br-Na систематики флюидных включений в магнезитах установлена их принадлежность к эвапоритовым рассолам [2], а солёность флюидных включений в магнезите и кварце из околорудных гнёзд составляет (20–26 % NaCl eqv. [3]).

Установлено, что возраст магнезитов совпадает с рифтогенной тектоно-магматической активизацией в начале среднего рифея (1380±14 млн. лет, Pb-Pb метод [6]). Поскольку последующие тектонотермальные события в регионе могли существенно исказить состав карбонатных минералов, приоритетным для изучения геохимических признаков является кварц. Были выбраны монофракции серого секреционного кварца из гнёзд во вмещающих доломитах около рудных залежей (Карагайский карьер), молочно-белого друзового кварца из доломитовых гнёзд на удалении от 4–5 (г. Мальчиха, г. Сушкина) до 10 км (урочище Бакальчик), а также темно-серого гигантокристаллического кварца из гнёзд в магнезитах (Берёзовский карьер). В кварце был изучен состав флюидных включений методом ионной хроматографии водных вытяжек (Университет Леобена, Австрия), термокриометрия газово-жидких включений (ИГГ УрО РАН), изотопный состав кислорода (ДВГИ ДВО РАН). Все анализы сделаны в соответствии со стандартными методиками и на аккредитованном оборудовании.

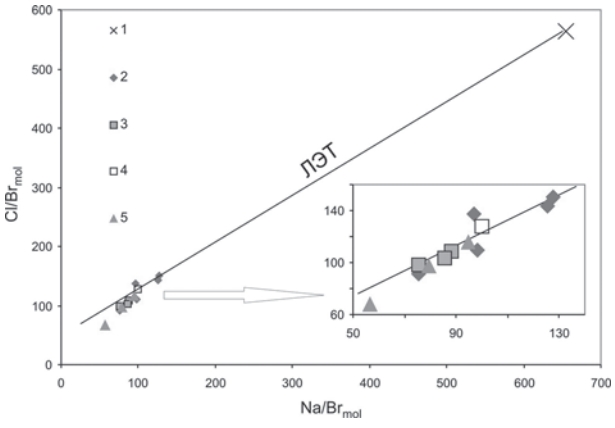
Концентрации (мкг/г) некоторых ионов в водных вытяжках флюидных включений и изотопный состав кислорода из синрудного кварца, Саткинское месторождение магнезита

N проб	Состав	Li	Na	K	Mg	Ca	Cl	Br	J	NO_3	SO_4	Na/Brmol	Cl/Br-mol	$\delta^{18}O_{SMOW}$	T°C ($\delta^{18}O$)
k11-7-2	Молочный кварц из гнезда в доломите[1]	8.3	2697	983	282	9063	4900	74	0.5	598	5	128	150		
k11-7-Qu	Светло-серый кварц из гнезда в доломите[1]	8.3	12470	2112	222	6110	27276	447	3.3	526	218	97	138	22	
k11-15-6	Серо-белый кварц в доломите[3]	45.5	14003	1320	90	1890	24135	496	5.9	326	112	98	110	21.9	
k11-8-12	Головки белого друзового кварца в гнезде[2]	17.9	14612	1898	112	3222	27185	673	8.4	436	1	75	91	22.2	
k11-8-11	Молочный кварц из гнезда в доломите[2]	26.9	20037	2454	150	3959	35356	555	11	560	111	126	144		
	Среднее в друзовом	**21**	**12764**	**1753**	**171**	**4849**	**23770**	**449**	**5.8**	**489**	**89**	**105**	**127**	**22**	**106**
k11-12-8	Молочный кварц в доломите[4]	12.8	13730	2524	131	4237	27119	478	5.4	418	176	100	128		
k07-4-11	Серый секреционный в 10 м от магнезита[5]	3.7	8756	1513	190	2203	17560	403	0.6	582	113	75	98	21	
Kar-10-1	Серый секреционный в 12 м от магнезита[5]	2.1	7334	1520	184	1478	13969	289	0.8	844	945	88	109	21.4	
k11-10-3	Серый секреционный в 8 м от магнезита[5]	1	4979	1203	207	1015	9249	202	0.9	829	100	86	103		
	Среднее секреционном	**2.3**	**7023**	**1412**	**194**	**1565**	**13593**	**298**	**0.8**	**752**	**102**	**83**	**103**	**21.2**	**113**
k11-12-3	Серый в магнезите[4]	1.6	4900	967	103	1121	9218	179	0.7	1033	187	95	116	19.7	
k11-12-1	Темно-серый в магнезите[4]	4.3	7518	1696	248	2429	14205	329	1.4	1319	205	79	97		
k12-2-4	Льдистый из 0.5 м гнезда в магнезите[4]	37	28942	5564	536	3741	53418	1784	7.3	557	105.9	56	68	18.6	
	Среднее в гигантозерн.	**14**	**13787**	**2742**	**296**	**2430**	**25614**	**764**	**3.1**	**970**	**165.9**	**76.7**	**93.7**	**19.2**	**130**
Seawater			10556	392	1290	412	18890	65	0.1		2649	655	564	0	0

Примечание. [1] г. Мальчиха; [2] г. Сушкина; [3] Урочище Бакальчик; [4] Берёзовский карьер; [5] Карагайский карьер

В водных вытяжках флюидных включений методом ионной хроматографии установлено присутствие Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, что указывает на их высокую минерализацию. Случайное количество включений, попадающее в выборку при анализе, не позволяет делать количественные выводы о солености по полученным концентрациям данных ионов. Однако вполне информативны некоторые индикаторные отношения, например, Cl/Br и Na/Br, поскольку относительное (пропорциональное!) накопление брома происходит в природе только при эвапоритовом сгущении морской воды [2; 9]. Полученные данные однозначно показывают, что флюидные включения в изученных пробах кварца соответствуют эвапоритовым рассолам, поскольку в координатах Cl/Br_{mol} – Na/Br_{mol}, все точки лежат на линии эвапоритового тренда (рис. 1, табл.). Более того, их удалённость влево от точки морской воды на данном графике, указывает на высокую степень эвапоритового сгущения, соответствующую, как минимум, галитовой стадии. Кроме того, выделяются три группы точек по нарастанию относительных концентраций брома и эвапоритовому сгущению рассола, соответствующие кварцу удалённых от руды гнёзд, околорудных и внутри магнезитовых залежей.

Термокриометрия двухфазных включений в секреционном кварце из околорудных гнёзд в доломите показала также высокую солёность флюидной фазы (20–26 % NaCl eqv.), температуры гомогенизации включений составляют 85–440 °С при модальном значении 150 °С. Молочно-белый друзовый кварц из вмещающих доломитов удалённых зон по данным 45 определений флюидных включений имеет солёность флюидной фазы 2.1–24.3 % (среднее 10.6 %) NaCl eqv., температуры гомогенизации включений составляют 116–151 °С при модальном значении 130 °С. Изотопный состав кислорода кварца из различных зон метасоматических изменений представлен в таблице. Значения $\delta^{18}O$ закономерно уменьшаются по мере приближения к магнезитам и в кварце из магнезитов – самые низкие. По данным в обновляемой электронной версии изотопного калькулятора «Stable Isotope Fractionation Calculator AlphaDelta» [8], условно принимая, что расчёт производится между кварцем и морской водой для наиболее приемлемого интервала температур (T = 195–573 °C [11], температуры минералообразования могут составлять для выявленных морфогенетических групп кварца от 106 до 132 °С (см таблицу).



Распределение молярных отношений Cl/Br-Na/Br во флюидных включениях кварца. 1 – морская вода [9]; 2 – гнёзда удалённые от руды; 3,4 – гнёзда околорудные: 3 – секреционные; 4 – друзовые; 5 – в магнезите. ЛЭТ – линия эвапоритового тренда. Слева – врезка (то же в крупном масштабе).

Выводы

Синрудный кварц из гнёзд выполнения во вмещающих доломитах и кварц из гнёзд в магнезитах сформирован из высокосолёных рассолов, имеющих эвапоритовое происхождение. Температуры образования по данным микротермометрии укладываются в низкотемпературный интервал гидротермальных процессов. Учитывая приближённый характер оценки температур по изотопному термометру, можно заключить, что температуры образования соответствуют низкотемпературному интервалу, однако, в магнезитах температура могла быть несколько выше, чем во вмещающих доломитах. Это соответствует факту размещения талька только в контактовых зонах магнезитовых залежей, а также более высокой, чем у кварца расчётной температуры его образования (около 200 °С [5]). Полученные данные укладываются в разрабатываемую концепцию формирования магнезитов Саткинского месторождения при нагреве рассолов на этапе рифтогенного разуплотнения в начале среднего рифея [4]. Источником рудных флюидов были захоронённые в палеогидрогеологическом бассейне эвапоритовые рассолы из гипотетических солеродных бассейнов нижнего рифея.

Исследование выполняется в рамках гранта РФФИ 12-05-00977а.

Литература

1. *Анфимов Л. В., Бусыгин Б. Д., Демина Л. Е.* Саткинское месторождение магнезитов на Южном Урале. М.: Наука, 1983. 86 с.

2. *Крупенин М. Т., Прохаска В.* Эвапоритовая природа флюидных включений в кристаллических магнезитах саткинского типа // Докл. РАН. 2005. Т 403, № 5. С. 661–663.

3. *Крупенин М. Т., Гараева А. А., Клюкин Ю. И.* и др. Флюидный режим магнезитового метасоматоза на Саткинских месторождениях Южно-Уральской провинции (термокриометрия флюидных включений) // Литосфера, 2013, № 2. С. 120–134.

4. *Крупенин М. Т., Кольцов А. Б., Маслов А. В.* Физико-химическая модель формирования Саткин-

ских месторождений кристаллического магнезита // Докл. РАН, 2013, Т. 452, № 4. С. 438–440.

5. *Крупенин М. Т., Крылов Д. П., Кузнецов А. Б.* Изотопный состав кислорода и водорода как индикатор условий образования талька и кварца при магнезитовом метасоматозе // Вестник Уральского отделения РМО, 9. Екатеринбург, 2012. С. 75-83.

6. *Овчинникова Г. В., Кузнецов А. Б., Горохов И. М.* и др. U-Pbсистематика рифейских магнезитов саткин-ской свиты, Южный Урал // V Российская конференция по изотопной геохронологии. М.: ИГЕМ РАН, 2012. С. 262–265.

7. Генетические типы, закономерности размещения и прогноз месторождений брусита и магнезита / П. П. Смолин, А. И. Шевелев, Л. П. Урасина и др. М.: Наука, 1984. 317 с.

8. *Beaudoin, G & Therrien, P.* (2009) The updated web stable isotope fractionation calculator. In: Handbook of stable isotope analytical techniques, 2009. V. II. De Groot, P.A. (ed.). Elsevier. P. 1120–1122.

9. *McCaffrey M. A., Lazar B., Holland H. D.* The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br^- and K^+ with halite// J. Sediment. Petrol. 1987. V. 57, № 5. P. 928–937.

10. *Pohl W., Siegl W.* Sediment-hosted magnesite deposits // Handbook of Stratiform and Stratabound Ore Deposits. K. H. Wolf (ed.). Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 223–310.

11. *Shiro Y., Sakai H.* Calculation of the reduced partition function ratios of alpha-beta quartz and calcite. Japan Chemical Society Bulletin, 1972. 45. P. 2355–2359.

Месторождение мраморного оникса Патру и особенности его генезиса (Центральный Таджикистан)

Ф. А. Малахов[1], А. Р. Файзиев[2]

[1] Таджикский национальный университет, Душанбе

[2] Институт геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии АН Республики Таджикистан, Душанбе

faiziev38@mail.ru, malahov75@mail.ru

Район месторождения мраморного оникса Патру входит в состав Южно-Гиссарской структурно-формационной зоны Южно-Тянь-Шаньской герцинской геосинклинальной области, испытавшей в неоген-четвертичное время этап тектонической активизации. Месторождение расположено в юго-западном окончании Патруской синклинали длиною 12 км при ширине 4 км. Синклиналь, имеющая северо-восточное простирание и пологое (15–20°) падание слоев на крыльях, характеризуется отчетливо выраженной асимметричностью и заметной опрокинутостью к северо-западу, где ее юго-восточное крыло осложнено надвигом. Складка осложнена также другими разрывными нарушениями альпийского возраста, выраженными в рельефе в виде резко пониженных форм, к которым приурочиваются воронки, оползни и зияющие трещины в почвенном покрове. Они контролируют ониксовую минерализацию и, как правило, являются относительно мелкими.

Минерализация мраморного оникса, представленная жилами и прожилками различной мощности и протяженности, выполняет крутопадающие трещины отрыва. Эти трещины открытые, линейные, чаще поперечные к складчатости, без заметной амплитуды смещения. Вмещающими породами являются морские и лагунные отложения лятобанской свиты нижнего мела, продуктивная часть которых подразделяются на два горизонта. Нижний горизонт сложен серыми известняками, известняками-ракушняками с прослоями зеленоватых песчаников и алевролитов, а верхний – глинами, алевролитами, песчаниками и известняками-ракушняками. Горизонты отделяются друг от друга мощной пачкой алевролитов и глинистых сланцев. Отложения лятобанской свиты характеризуются фациальной изменчивостью состава и склонны к разрывным деформациям, имеют повышенную крепость, что позволяет им сохранить долгоживучесть трещин. Мощность продуктивной части лятобанской свиты, вмещающей ониксовую минерализацию, составляет 80–100 м.

Индикаторами мраморного оникса выступают отложения родников – травертины, продукты разгрузки подземных вод. Эти рыхлые отложения, развитые в виде сплошного покрова обшей пористостью до 30 % и мощностью до 1.8–4.5 м, местами содержат крупные включения наплывов и сталактитов высококачественного мраморного оникса. Текстура травертинов пористая, массивная, структура микро- и мелкозернистая, состав кальцитовый. В травертине, как и в мраморном ониксе, встречаются зерна рудных минералов, чаше всего галенита и пирита. Родники, выходящие из травертинов, име-

ют небольшой дебит и сульфатно-карбонатно-кальциево-магниевый состав с общей минерализацией 1 г/л и pH, равный 8.4.

На месторождении выделяются две полосы концентраций мраморного оникса, пространственно связанные с известковыми горизонтами лятобанской свиты. Если в верхнем горизонте наблюдаются единичные самостоятельные тела, то в нижнем сконцентрирована основная масса жил, разведанных в настоящее время. Травертиновые породы делят их на две группы – западную и восточную. Западная группа жил размещается вдоль склона долины, занимая участок длиною 300 м и шириною 80 м, а восточная – расположена под углом 45° к склону долины р. Патру, охватывает участок 300х100 м. Основная масса жил с кондиционным мраморным ониксом в плане образует дугообразную полосу, повторяя конфигурацию вмещающих пород, и локализуется в трещинах северо-западного простирания (310–320°). Расстояние между жилами в пределах жильных зон изменяется от 10 до 80 м, в среднем составляя 25 м; их размещение кулисообразное. Длина тел колеблется в широких пределах – от 10 до 110 м, при мощности от 0.05 до 2 м, увеличиваясь в раздувах. Жилы линейные, крутопадающие до вертикальных. Поверхность натеков волнистая, бугорчатая с драпировками и сталактитами, повторяющими все неровности и изгибы трещин. Ближе к стенкам трещин мраморный оникс плотный, часто массивный с более темной окраской, а во внешней части – полосчатый, светлый, просвечивающийся. Мощности натеков составляет 0.05–0.7 м.

Мраморный оникс месторождения отличается высокой степенью декоративности. Основные дефекты товарного сырья – пористость (0.75–5.32 %, средняя –1.78 %) и кавернозность, наиболее четко проявляются при широком развитии драпировки на поверхности тела. Другой дефект – это расслаивание, которое иногда возникает при обработке материала на границах собственно оникса и полос, сложенных глинистым материалом. Эти дефекты имеют незначительное развитие и не влияют на декоративные качества оникса. Месторождение мраморного оникса Патру с 1985 года до настоящего времени является основным поставщиком товарного сырья Республики Таджикистан, а его сортовые запасы оцениваются в несколько сотен тонн.

Мраморный оникс тонко-, мелко- и среднезернистый с параллельно-шестоватой и концентрически–зональной текстурой. Окраска коричневая различной густоты и оттенков, желтая, желтовато-белая, с тонкой полосчатостью. Полосчатость обусловлена чередованием широких и узких полос различного цвета. Широкие полосы состоят из удлиненных, часто давленных кристаллов кальцита размером 0.5–1.5 мм. В полосах нередко кристаллы кальцита расположены концентрически-зонально и веерообразно вокруг скоплений глинистого вещества или обломков вмещающих пород. Узкие полосы выполнены мелкозернистым кальцитом (0.01–0.05 мм), глинистым веществом и гидроксидами железа. Выделяются две декоративные разности мраморного оникса: 1) нижняя часть натеков, примыкающая к подошве тел, обычно менее просвечивающая и более темная с контрастным рисунком; 2) верхняя часть натеков, располагающаяся ближе к наружной поверхности, характеризуется большей просвечиваемостью и более светлая, с менее контрастным, рисунком.

Дифференциальная кривая нагревания мраморного оникса имеет большой эндотермический пик, приходящийся на различные температуры – от 880 до 980 °С. Эти колебания связаны с особенностью состава и количеством примесей. Обычно наиболее чистые кальциты обладают повышенным значением температуры диссоциации. Кривые нагревания этих ониксов указывают на отсутствие арагонитовой фазы в его образованиях, и на присутствие в некоторых образцах доломитовой фазы.

Показатели преломления кальцита меняется в диапазоне от 1.651 до 1.658. Микротвердость его колеблется в пределах 145–270 кг/мм^2 (выше у более перекристаллизованных разностей). Удельный вес оникса возрастает по мере вхождения в его кристаллическую решетку микропримесей от 2.615 до 2.81. Отмечается обратная зависимость меду удельным весом мраморного оникса и содержанием в нем магния.

Химический состав мраморного оникса довольно стабилен и близок к теоретической формуле карбоната кальция (в вес. %, среднее из 5 проб): SiO_2 0.99, MgO 0.82, CaO 53.90, Na_2O 0.01, Al_2O_3 0.21, Fe_2O_3 0.19, P_2O_5 0.002, SO_3 0.23, CO_2 43.39. Содержание элементов- примесей относительно невысокое[1] (г/т): Sr 900, Zn 900, Pb 900, Ti 150, Zr 120, Al 100, Ba 90, Mn 30, Fe 20, Co 15, Cu 12, Ni 12, Na 10, Y 8, Cr 5. Исходя из отношений $S_{общ}/SO_3$, а также результатов микроскопических исследований можно полагать, что часть цинка и свинца находятся в виде сульфидов.

В ониксе присутствуют следующие типы микровключений: 1) водных растворов (однофазовые и двухфазовые); 2) углекислотные и углекислотно-водные; 3) углеводородные и 4) твердые.

Твердые включения представлены сульфидами, гидроксидами железа, диоксидом кремния, глинистыми минералами и др. Встречаются они обычно в ограниченном количестве. Исключение составляют глинистые минералы, которые содержатся в большом количестве в так называемых «глинистых» слоях. В качестве твердых включений встречаются не только минералы-спутники, но также обломки и

[1] Содержания в чистом кальците Sr, Zn, Pb, равные 900 г/т, никак нельзя назвать «невысокими» (прим. ред.

минералы вмещающих пород, захваченных при отложении мраморного оникса.

Углекислотные и углекислотно-водные включения распределены в кальците неравномерно. Углекислотные включения представлены в основном однофазовыми, реже двухфазовыми обособлениями. Размеры их от 0.005 до 0.05 мм. Гомогенизация двухфазовых включений достигается при температуре 26–30 °С в газовую фазу. Изредка встречаются трехфазовые углекислотно-водные включения с резким преобладанием водного раствора. Частичная гомогенизация этих включений происходит при температуре 27–28 °С. По этим включением были оценены значения давления минералообразующих растворов.

Углеводородные (битумоидные) включения характерны для этого оникса. Они распределены неравномерно, приурочены к более темным полосам, имея первичный характер. Располагаются они как отдельно, так и группами из 2–3 и более включений. Форма таких включений в основном неправильная, реже овальная, удлиненная, . размеры от 0.015 до 0.1 мм, иногда достигают 0.3–0.4 мм. При нагревании включений аморфных битумов происходит их осветление от темно-коричневого до светло-желтого. Наличие органического вещества также хорошо фиксируется на ИК-спектрах оникса.

Люминесцентно-битуминологическими анализами определено содержание битумоида А в пределах от 0.0016 до 0.008 (среднее – 0.004 %) при соотношении хлороформенного экстракта к спиртобензольному 1:3 Специфичность состава битумоидных веществ ониксов обычно проявляется в повышенном количестве масляной фракции, в составе которой преобладают углеводороды. Но в нашем ониксе преобладание маслянисто-смолистого битумоида указывает на то, что отложение углеводородов происходило в низкотемпературной, гипергенной обстановке.

Флюидные включения в ониксе разделяются на первичные и вторичные. Первичные включения приурочены, как правило, к светлым, преимущественно перекристаллизованным полосам мраморного оникса. Наряду с однофазовыми жидкими, среди них обнаружены единичные двухфазовые газово-жидкие включения. Однофазовые жидкие включения по форме разнообразны. Преобладают округлые, округло-вытянутые и удлиненные, с элементами огранки. Размер колеблется от сотых до десятых долей миллиметра, редко достигая 1 мм. Газово-жидкие включения имеют удлиненную, трубчатую, овальную, трех- и четырехугольную формы. Реже они неправильной конфигурации. Изредка включения обладают формой негативных кристалликов, преимущественно тригональной призмы и ромбоэдров. Соотношения газовой фазы к жидкой в двухфазовых включениях колеблются от 1:35 до 1:6. Гомогенизация их происходит по первому типу – в жидкую фазу в интервале температур 60–200 °С. Однако основное их количество гомогенизируются в диапазоне температур 80–150 °С. Гетерогенизация наступает при охлаждении препарата на 10–40°.

В итоге мы заключаем, что образование ониксовой минерализации месторождения Патру происходило при температурах 60–200 °С и давлениях 50–70 бар. Эти горячие высоконапорные сульфатно-хлоридные и гидрокарбонатно-хлоридные битумсодержашие растворы, циркулируя через карбонатные породы, выщелачивают их, приобретая преимущественно гидрокарбонатно-кальциевый состав. Попадание этих насыщенных растворов в открытые полости влечет за собой падение давления, что приводит к разложению бикарбонатов на карбонаты и углекислоту. Углекислота и другие газовые компоненты раствора отделяются в виде пузырьков (вскипание растворов) и раствор становится перенасыщенным. При этом появляются многочисленные центры кристаллизации и происходит мгновенное выпадение карбоната кальция в виде тонкозернистых частиц кальцита, образующих колломорфные текстуры. Характерной особенностью ониксов, образующихся при кипении растворов, является то, что в них наблюдается сосуществование жидко-газовых и газово-жидких включений. Интенсивная потеря углекислоты на дневной поверхности, как правило, приводит к формированию травертинов, а не ониксов. Основным источником CO_2, на наш взгляд являются вмещающие (карбонатные) породы, выщелоченные горячими растворами.

Изложенные выше данные показывают, что жильные месторождения мраморного оникса являются низкотемпературными гидротермальными образованиями. В формирование данного типа месторождений участвовали, судя по скудному минеральному составу жил, обедненные в отношении рудных компонентов гидротермы. Вместе с тем образование этих гидротерм мы не связываем с магматической деятельностью. Происхождение отмеченных горячих растворов связано с минерализованными растворами вадозного происхождения, прогретыми до относительно высоких температур за счет глубины их первоначальной циркуляции. Эти растворы в дальнейшем приобретали все свойства типичных гидротерм.

Таким образом, месторождение Патру является вадозно-гидротермальным по своему происхождению. В аналогичных геологических условиях образуются также залежи целестина, целестинобарита, флюорита, барита и других минералов альпийского рудогенеза.

Гидротермально-осадочное барит-полиметаллическое оруденение в мезозойских отложениях бассейна Вади Аль-Масила (Йемен)

М. А. Матташ[1], М. А. Аль-Хадж[1, 2]

[1] Департамент геологических изысканий и минеральных ресурсов, Сана, Йемен

[2] Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

alhaj68@yahoo.com

Взаимодействие гидротермальных растворов с осадочными образованиями часто приводит к образованию специфических форм минерализации, богатых ценными компонентами. В мезозойских отложениях на территории Йеменской Республики известны проявления комплексной барит-полиметаллической минерализации, расположенные в долине Вади-аль-Масила [1, 2]. Барит-полиметаллическое оруденение приурочено к частично доломитизированным и окварцованным известнякам юрского возраста. В геологическом строении бассейна Вади Аль-Масила принимают также участие сланцы, мергелистые известняки, доломитовые известняки, песчаники и рыхлые отложения обломочного происхождения. Барит-полиметаллическое оруденение имеет сложное осадочно-гидротермальное происхождение. Площадь гидротермально-измененных пород составляет около 400 км^2. Рудные тела имеют форму жил и прожилков, сложенных баритом, кальцитом и минералами целого комплекса металлов – свинца, цинка, железа, марганца и др. По своим физическим параметрам они резко контрастируют с окружающими комплексами пород и отчетливо выявляются методами аэрокосмического зондирования. По всей видимости, различие физических полей обусловлено различиями их вещественного состава от состава вмещающих пород.

Для выяснения условий образования барит-полиметаллических руд были проведены их комплексные лабораторные исследования. Нами изучались минеральный состав руд и вмещающих пород, парагенетические ассоциации минералов и химизм оруденения. Определение химического состава руд было проведено в лаборатории ALS Chemex (Ванкувер, Канада) и в геохимической лаборатории в Ганновере (Германия) с применением аналитических методов: ME-ICP41, ME-MS81, ME-XRF05, ME-ICP06, ME-XRF06, AU-ICP21, OA-GRA0. Определены содержания породообразующих оксидов и элементо-примесей, в том числе золота. В лаборатории Казанского федерального университета с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss EVO GM были уточнены минеральные формы нахождения рудных элементов.

Барит-полиметаллическое оруденение бассейна Вади аль-Масила характеризуется большим разнообразием минерального состава и высокими концентрациями ряда полезных компонентов. Основными минералами барит-полиметаллических руд являются барит, кальцит, целестин, галенит, церуссит, гемиморфит, виллемит, смитсонит, гематит, лимонит, пиролюзит, голландит, романешит, деклуазит, реже ванадинит. Минералы находятся в парагенетических ассоциациях, отражающих стадийность рудообразования. В ассоциации с баритом встречаются гемиморфит, виллемит, смитсонит, церуссит и целестин. Кальцит встречается в виде жильного минерала и продукта перекристаллизации исходного минерального вещества. Кварц заполняет полости и пустоты в породах в виде мелкозернистых агрегатов, сложенных идиоморфными кристаллами.

Главными компонентами руд являются цинк и свинец. Содержания цинка, связанные в основном с гемиморфитом и смитсонитом, варьируют от 1–8 % до средних 13–23 %, иногда достигая 30 % и более. Свинец в церуссите содержится в пределах от 1 до 5 %, однако в галените, который встречается в ассоциации с баритом, его содержания достигают 20 %. Аномально высокие значения концентраций свинца были выявлены также в кремнистых известняках, доломитах и кремнекластическом материале, заполняющем прожилки. В жилах отмечаются также скопления оксидов и гидроксидов марганца и железа, где среднее содержание марганца (MnO) составляет 64 % и железа (FeO) более 55 %. Кроме основных компонентов, повышенные содержания, достигающие участками аномальных значений, обнаруживают такие элементы, как Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, реже Ga и Se. Например, концентрации молибдена в пиролюзите достигают 1300 г/т. В выделениях гемиморфита отмечены аномальные содержания кадмия и галлия. Как правило, повышенные концентрации рудных компонентов встречаются в зонах брекчирования, минеральном заполнении трещин и пустот. Собственные минеральные формы большей части редких элементов не обнаружены, что требуют дальнейшего изучения.

Происхождение оруденения связано с проникновением по разломам гидротермальных растворов и их воздействием на первичные карбонатные отложения, сложенные известняками и доломитами. По действием гидротерм и грунтовых вод, обладающих слабокислыми свойствами, происходило окварцевание известняков доломитов, а также отложение барита и других рудных минералов в зонах трещиноватости с образованием рудных жил. Отложение рудной минерализации происходило от мелового и вплоть до четвертичного периода.

Литература

1. *Mattash M. A., Al-Ameri A. A, and Shaqra A. A.* Geology and geochemistry of the carbonate hosted polymetallic-barite prospects in Wadi Al-Masila, Al-Mahrah province, Yemen. Second Syrian Geological Conference, Damascus, Syria. 2009. Abstract v. p. 1.

2. *Mattash M. A., Al-Ameri A.* A Technical report on the Al-Kohl1 sedimentary-hosted barite mining district at Wadi Al-Masilah, Al-Mahrah province, Yemen. Report submitted to Naine Minerals Pte., and to the Geological Survey of Yemen. 2010. 30 pp.

Геохимия золотоносных черных сланцев (месторождение Голец Высочайший, Ленский золотоносный район)

С. А. Онищенко

ЗАО «Голд Минералс», Сыктывкар

osa@goldmin.ru

Все золоторудные месторождения Ленского района (Байкало-Патомское нагорье) заключены в мощной (несколько км) толще докембрийских углеродсодержащих карбонатно-терригенных отложений, слагающих Бодайбинский синклинорий. Породы смяты в серию линейных складок западсеверо-западного простирания. Золото концентрируется на нескольких стратиграфических уровнях, к отложениям хомолхинской свиты рифейского возраста приурочено крупнейшее месторождение России – Сухой Лог, а также месторождение Голец Высочайший.

Хомолхинская свита имеет трехчленное строение, нижняя и верхняя ее подсвиты, сложенные преимущественно пелитами, разделяются песчаными отложениями средней подсвиты. Породы метаморфизованы в условиях фации зеленых сланцев. Золотоносными являются темно-серые и черные углеродистые сульфидсодержащие алевритистые сланцы верхней подсвиты хомолхинской свиты (месторождение Сухой Лог) и ее нижней подсвиты (месторождение Голец Высочайший). На площади месторождения Голец Высочайший нижняя подсвита разделяется на две пачки, отличающиеся зернистостью пород и содержанием сульфидов, за пределами месторождения подсвита имеет более однородное строение.

Отложения первой пачки ($R_3hm_1^1$) представлены тонким переслаиванием черных и темно-серых углеродсодержащих филлитовидных и алевритистых сланцев, содержащих вкрапленность, линзочки, линзовидные выделения и тонкие прослои пирит-пирротинового состава. Толщина сульфидных линз и прослоев от 0.3 до 3 см, протяженность 0.3–2 м. Содержание сульфидов в отложениях составляет 0.5–3 %, а на месторождении выше – около 5 % (рис. 1). К сульфидным выделениям приурочена вкрапленность золота, распространение которого определяет контуры рудной залежи.

Отложения второй пачки нижнехомолхинской подсвиты ($R_3hm_1^2$) отличаются более алевритистым составом и наличием тонких прослоев тонкозернистых песчаников. Сульфидов в этой пачке меньше (1–2 %), преобладающим минералом является пирротин, а основной формой выделений являются мелкие линзочки, как одиночные, так и вытянутые цепочкой, которые, сливаясь, образуют тонкие слойки.

Терригенные отложения хомолхинской свиты подстилаются известняками угаханской свиты, в верхней части которой выделяется переходная пачка, играющая роль маркирующего горизонта, сло-

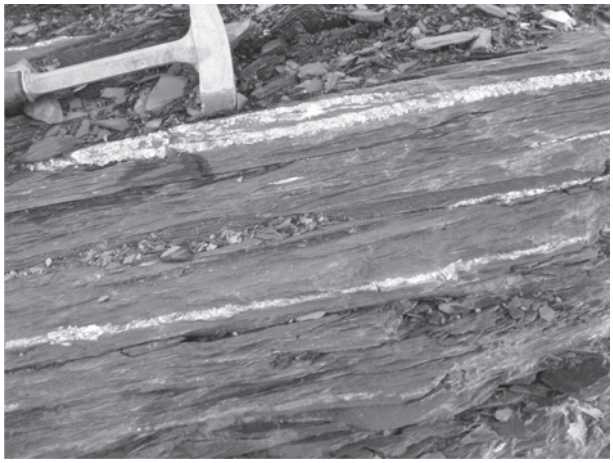


Рис. 1. Сульфидные прослои в филлитовидных сланцах

женная переслаивающимися филлитами и известняками. Карбонатные породы угаханской свиты обогащены стронцием (0.15–0. 35 мас. %), по содержанию которого граница между отложениями хомолхинской свиты (Sr 0.02–0.03 %) и переходной пачки устанавливается с точностью до 1–2 м.

Толща рудоносных пород сложена углеродсодержащими хлорит-кварц-серицитовыми филлитовидными и алевритистыми сланцами. Постоянно присутствуют пирит и пирротин, а также карбонаты, среди которых преобладает анкерит. В небольшом количестве встречаются халькопирит, арсенопирит, сфалерит и галенит, значительно реже отмечаются пентландит и аргентопентландит. Разрез через рудную залежь и вмещающие породы характеризуется некоторыми колебаниями в содержании основных компонентов, отражающими его слоистое строение, при этом состав золотосодержащих пород заметным образом не отличается от безрудных (рис. 2 и 3, табл.). Анализировались керновые пробы длиной 1 м.

Содержание **SiO_2** заключено в пределах 50–62 мас. %, Al_2O_3 – 16–18 мас. %, TiO_2 – 0.8–1.0 % мас. %. Щелочные элементы также довольно равномерно распределены по разрезу, при этом калий значительно преобладает над натрием. Карбонаты составляют 3–12 мас. % породы, в их распределении закономерностей не выявлено, за исключением увеличения роли кальцита в подошве хомолхинской свиты.

Содержание **K_2O**, отражающее количество серицита, изменяется в пределах 2.16–4.95 мас. %, средние содержания по пересечениям близки между собой: скв. 229б – 3.38 %, скв. 336б – 3.87 %, скв. 444б – 3.51 %. Намечается корреляция между содержаниями серы и калия, отражающая приуроченность сульфидов к пелитовым отложениям.

Содержание **Na_2O** невелико, в скв. 229б и 336а средние значения составляют 0.54 и 0.57 мас. %. В скв. 444б содержание Na_2O заметно выше: фоновое 0.7–0.8 мас. %, а в отдельных интервалах до 1.4 мас. %. Минеральными носителями Na_2O являются альбит и, видимо, парагонит. Наличие последнего предполагается по данным пересчета химических анализов и по аналогии с месторождением Сухой Лог, где этот минерал распространен [3].

Сульфиды являются важнейшим компонентом пород, характер их локализации, а также распределение в разрезе и по латерали свидетельствуют об их первично-осадочном происхождении. На всей изученной территории в районе месторождения Голец Высочайший площадью 15x15 км^2 в терригенных отложениях хомолхинской свиты и терригенно-карбонатных отложениях угаханской свиты общей мощностью около 1 км сульфидные минералы образуют исключительно послойные выделения в виде вкрапленности или линзовидных скоплений, переходящих в слойки и прослои. Породы смяты в складки и подверглись региональному рассланцеванию совместно с заключенными в них сульфидными и сульфидсодержащими прослоями. При метаморфизме происходила перекристаллизация пород и частичное перемещение сульфидного вещества, наиболее заметным результатом которого является замещение пирротина пиритом [2], а также разрастание сульфидных обособлений, но послойное распределение сульфидов при этом сохраняется. В распределении сульфидов по разрезу отчетливо выражено относительное обогащение ими отложений нижнехомолхинской подсвиты, но слои с содержанием сульфидов 1–3 % отмечаются также в алевросланцевых отложениях верхнехомолхинской подсвиты и карбонатно-сланцевых породах угаханской свиты. Распределение сульфидов по латерали прослежено в отложениях нижнехомолхинской подсвиты. При фоновом содержании сульфидных минералов 0.5–1 % выделяются участки протяженностью 0.5–1.5 км, в которых содержание сульфидов составляет 1–3 %. К наиболее крупному сгущению сульфидной минерализации протяженностью 2–2.5 км

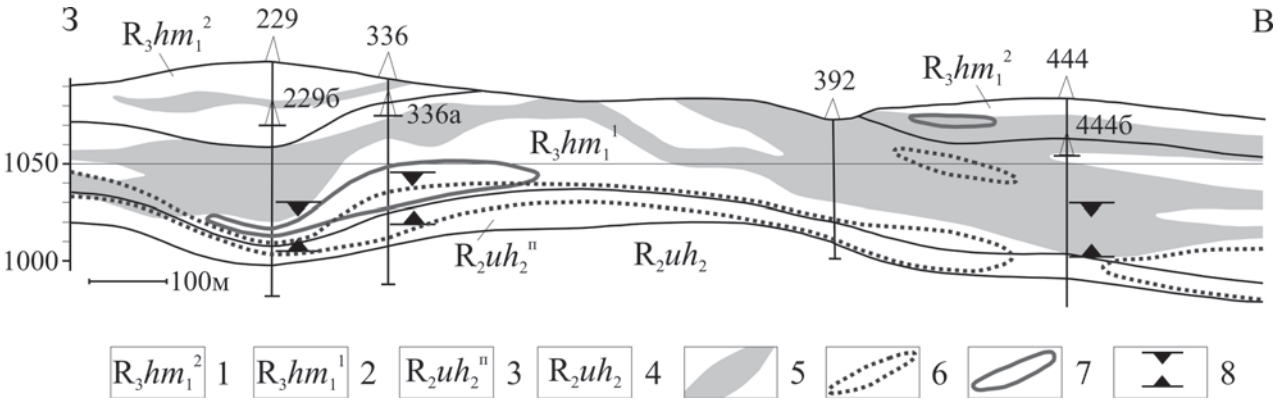


Рис. 2. Продольный разрез месторождения Голец Высочайший:
1–2 – хомолхинская свита, нижняя подсвита: 1 – вторая пачка (алевритистые сланцы, сульфидов 1–2 %), 2 – первая пачка (филлитовидные сланцы, сульфидов 3–5 %); 3–4 – угаханская свита, верхняя подсвита: 3 – переходная пачка (переслаивание филлитов и известняков), 4 – известняки; 5 – золоторудная залежь; 6 – ореол серебра (Ag >1 г/т); 7 – ореол мышьяка (As >100 г/т), 8 – область повышенных содержаний $C_{орг}$ (> 1 мас. %)

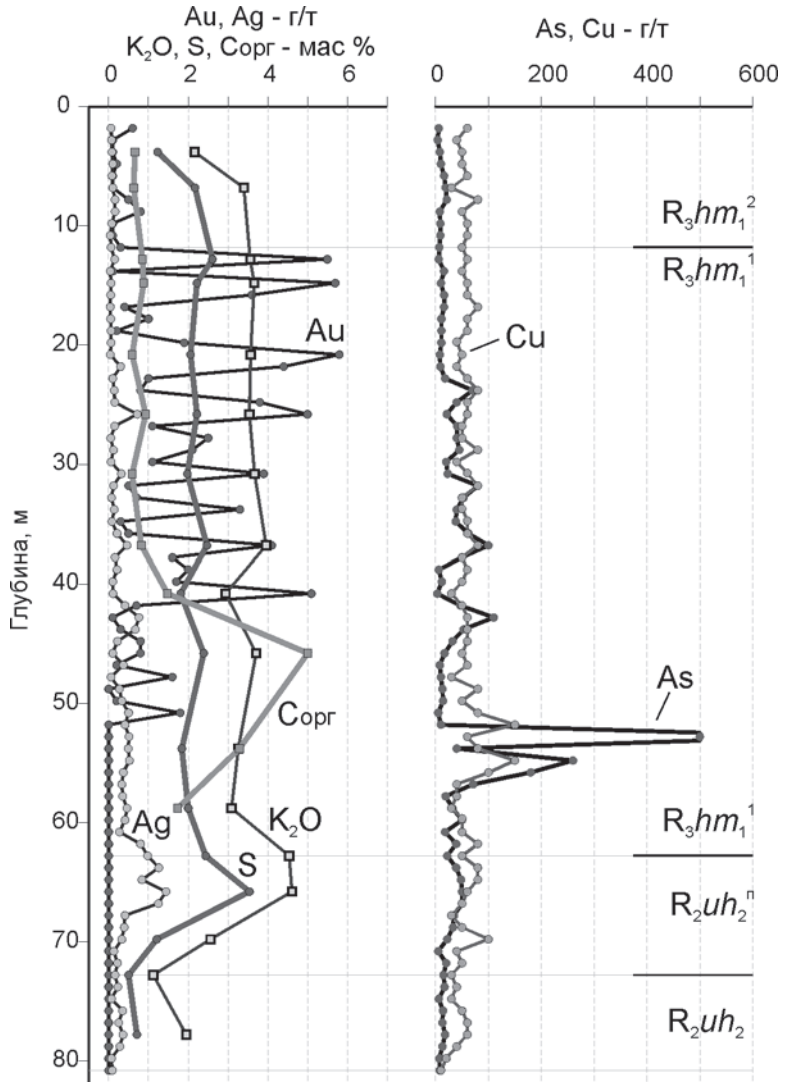


Рис. 3. Распределение K_2O, S, $C_{орг}$, Au, Ag, As и Cu по разрезу скв. 229б

приурочено месторождение Голец Высочайший, на котором пирит и пирротин составляют суммарно около 5 % (содержание S 1.23–3.43 %, в среднем 2.3 мас. %) при относительно равномерном распределении в разрезе. В подстилающих породах переходной пачки, напротив, сульфиды распределены неравномерно, но иногда весьма обильны (содержание S до 4 мас. %). Изотопный состав серы пирита на месторождении заключен в диапазоне значений $\delta^{34}S$ от +4.5 до +7.9 ‰, пирротин имеет аналогичные характеристики. На удалении от месторождения величина $\delta^{34}S$ в пирите от +2.9 до +4.1 ‰ [1]. Приведенные изотопные данные могут трактоваться по-разному, но в приложении к осадочному процессу свидетельствуют в пользу гидротермально-осадочного происхождения сульфидной минерализации.

Углеродистое вещество в разрезе нижнехомолхинской подсвиты отчетливо стратифицировано и концентрируется в ее нижней части. В низах первой пачки нижнехомолхинской подсвиты содержание $C_{орг}$ составляет 1.5–5.0 % (скв. 229б), 1.5–1.6 % (скв. 336а) и 1.1–2.1 мас. % (скв. 444б), в верхней части по трем пересечениям – 0.6–0.9 мас. %. По данным С. Г. Кряжева и др. аналогичное уменьшение содержаний $C_{орг}$ от 1.3–1.7 до 0.9–1.2 мас. % вверх по разрезу установлено в том же стратиграфическом диапазоне по скв. 392. Кроме того, отмечено дальнейшее уменьшение $C_{орг}$ до 0.7–1.1 мас. % в отложениях второй пачки нижнехомолхинской подсвиты (скв. 393 и 430). В отложениях переходной пачки на протяжении 4 м содержание $C_{орг}$ с глубиной уменьшается с 1.3 до 0.6 мас. % (скв. 444б). При этом $\delta^{13}C_{орг}$ монотонно снижается вверх по разрезу, составляя, соответственно –14.6...–15.5 ‰, –17.1...–17.6 ‰ и –18.3...–20.2 ‰. Наблюдаемые вариации изотопного состава вероятнее всего наследуют первичную неоднородность осадка [1].

Золото в отложениях нижнехомолхинской подсвиты распределено весьма неравномерно, концентрируясь в виде рудной залежи субпластовой формы с раздувами и пережимами. За пределы месторождения ореолы золота с содержанием 0.1–0.2 г/т прослеживаются на 1–2 км, но существует ли реги-

Состав пород месторождения Голец Высочайший, мас. %

Компонент	229б-21	229б-54	336а-7	336а-11	336а-41	444б-24	444б-50
SiO_2	57.32	56.12	59.02	58.56	57.19	57.85	51.89
TiO_2	0.97	0.85	0.92	0.84	0.90	0.95	0.82
Al_2O_3	17.25	15.53	16.32	17.35	17.35	16.54	17.76
FeO	3.75	3.97	3.54	3.71	2.94	5.86	3.51
MnO	0.08	0.04	0.07	0.08	0.05	0.07	0.07
CaO	2.71	3.86	0.94	2.06	1.08	1.46	5.37
MgO	3.45	2.52	3.04	2.70	2.37	3.00	2.38
K_2O	3.73	3.58	4.52	4.07	4.43	3.44	3.93
Na_2O	0.52	0.49	0.86	0.63	0.37	0.83	0.78
P_2O_5	0.11	0.09	0.13	0.13	0.16	0.10	0.09
CO_2	4.44	4.72	1.32	1.20	1.10	1.56	3.96
$C_{орг}$	0.59	3.29	0.61	0.76	1.64	1.14	1.27
FeS_2	1.99	2.62	2.79	2.97	3.92	0.00	2.99
FeS	2.43	1.13	3.48	1.98	2.62	5.01	2.99
H_2O^+расч	2.88	2.41	2.80	2.07	2.91	3.12	2.60
Сумма	102.22	101.22	100.36	99.11	99.03	100.94	100.42
Au, г/т	5.8	0.0	6.6	1.3	0.0	8.8	3.0
Ag, г/т	0.0	0.5	0.2	0.1	1.4	0.2	0.1
Ni, г/т	50	40	50	40	40	40	50
Co, г/т	30	30	30	20	30	15	30
Cu, г/т	50	80	50	50	100	100	60
Zn, г/т	150	60	100	100	100	100	80
Pb, г/т	8	10	8	8	40	20	15
As, г/т	8	40	10	14	800	6	1
Кварц	31.9	33.5	28.8	33.0	32.4	32.7	26.2
Альбит	0	0	4.7	2.4	0.8	4.6	2.0
Серицит	38.4	37.4	46.0	43.0	47.4	36.1	41.0
Парагонит	3.5	3.1	0	1.2	0	0.8	5.3
Хлорит	8.8	5.1	10.0	9.1	7.4	14.6	6.3
Пирофиллит	2.2	1.5	0	0	0	0	0
Анкерит	9.2	11.5	2.9	4.7	3.0	4.1	6.8
Кальцит	0	0	0	0	0	0	4.3
Пирит	2.0	2.6	2.7	3.0	3.9	0	3.0
Пирротин	2.4	1.1	3.4	2.0	2.6	5.0	3.0
Графит	0.6	3.3	0.6	0.8	1.6	1.1	1.3
Рутил	1.0	0.9	0.9	0.8	0.9	1.0	0.8

ональное заражение золотом этого стратиграфического интервала, не выяснено. Золото в разрезе распределено независимо от вариаций основных компонентов, в том числе от распределения сульфидной серы, но, при этом установлено, что основная часть золота локализована в сульфидных слойках. Содержания большей части элементов-примесей в породах не выходят за пределы кларков для черных сланцев по оценке Я. Э. Юдовича и М. П. Кетрис [4] и слабо дифференцированы в разрезе. Сильные аномалии дает только мышьяк, слабые – серебро и свинец. При этом не отмечено явной концентрации какого-либо элемента в золоторудной залежи, за исключением незначительного накопления цинка. Не отмечено также значимых корреляционных связей золота с другими элементами.

Серебро распределено в разрезе неравномерно и сконцентрировано преимущественно в основании хомолхинской свиты и отложениях переходной пачки, где образует протяженный, но прерывистый ореол мощностью до 30 м (скв. 336), в котором среднее содержание Ag составляет 1.2 г/т, при максимальном 3 г/т. В рудной залежи серебра заметно меньше, в среднем 0.2 г/т.

Свинец в разрезе распределен неравномерно с отчетливой концентрацией в породах переходной пачки и в основании хомолхинской свиты, где его содержание составляет 30–50 г/т. Ореолы свинца пространственно примерно соответствуют ореолам серебра. Содержание Pb в рудных залежах меньше и составляет 10–20 г/т.

Распределение **мышьяка** представляет особый интерес в связи с тесной связью этого элемента с золотом, что отмечается во многих месторождениях. В рудах месторождения Голец Высочайший самородное золото также нередко находится в срастании с арсенопиритом, несмотря на незначительное распространение этого минерала. Мышьяк в породах распределен неравномерно. В западной части месторождения рудная залежь содержит в среднем 20–50 г/т As, аномальные содержания фиксируются в подрудной части разреза, где средние со-

держания в ореолах по двум пересечениям составляют 100 и 250 г/т As. В восточной части месторождения ореолы мышьяка отмечены в рудной залежи, но во всем разрезе скв. 444б, включая рудную залежь, содержание мышьяка не превышает 10 г/т.

Содержание **цинка** в отложениях нижнехомолхинской подсвиты заключено в пределах 30–150 г/т с тенденцией уменьшения вниз по разрезу, среднее содержание Zn в рудной залежи составляет 100–120 г/т. В породах переходной пачки и угаханской свиты среднее содержание Zn 40–80 и 10–20 г/т соответственно.

Медь распределена неравномерно, при этом рудная залежь не отличается повышенным ее содержанием. В скв. 229 и 336 пределы колебаний составляют 30–150 г/т, но все пробы с содержанием Cu 100–150 г/т приурочены к подрудному интервалу. В скв. 444 содержание меди ниже (10–100 г/т) и она более равномерно распределяется в разрезе.

Никель и **кобальт** равномерно распределены в разрезе нижнехомолхинской подсвиты, колебания содержаний: Ni 30–80 г/т и Co 10–60 г/т.

Заключение. Сульфиды**,** являющиеся характерным компонентом терригенных пород хомолхинской свиты, имеют первично-осадочное происхождение. Изотопные характеристики серы сульфидов существенно уточняют это заключение – гидротермально-осадочное происхождение. К участку пород с наиболее высоким содержанием пирит-пирротиновых послойных выделений приурочено золоторудное месторождение Голец Высочайший. Распределение золота, серебра и мышьяка в сульфидсодержащей толще месторождения имеет субпластовый характер с элементами вертикальной зональности, что, видимо, также свидетельствует о гидротермально-осадочном механизме их первичного накопления.

Литература

1. *Кряжев С. Г., Устинов В. И., Гриненко В. А.* Особенности флюидного режима формирования золоторудного месторождения Сухой Лог по изотопно-геохимическим данным / Геохимия, 2009, № 10. С. 1108–1117.

2. *Онищенко С. А.* Метакристаллы пирита в рудах месторождения Голец Высочайший (Ленский золотоносный район) // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: Материалы минерал. семинара. – Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 302–304.

3. *Русинов В. Л., Русинова О. В., Кряжев С. Г.* и др. Околорудный метасоматизм терригенных углеродистых пород в Ленском золоторудном районе // Геология рудных месторождений, 2008. Т. 50. № 1. С. 3–46.

4. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. 304 с.

Литологическая и микрофаунистическая характеристика Нарымского железорудного горизонта Западной Сибири

В. М. Подобина

Томский государственный университет, Томск

podobina@ggf.tsu.ru

Нарымский железорудный горизонт в ипатовской свите на территории Зап. Сибири по микропалеонтологическим данным относится к коньякскому ярусу, возможно его верхнему подъярусу [1]. Ипатовская свита состоит из прибрежно-морских серых песков, алевролитов и реже серых рыхлых глин. Нарымский железорудный горизонт в верхах свиты прослеживается от устья р. Енисея на севере до Павлодарского Прииртышья на юге. Его протяженность более 1200 км, ширина в Каргасок-Колпашевском Приобье составляет около 260 км, мощность до 30–35 м. Руды представлены бурыми линзами среди зеленоватых алевритовых глин и алевролитов. Наименьшая глубина залегания от поверхности составляет 180 м (в устье р. Парбиг), а в некоторых других местах – до 300–400 м [2, 5, 7]. В разрезе нарымский железорудный горизонт имеет сложное строение. Мощность оолитовых руд не превышает 7.5 м. Главной рудосоставляющей частью являются оолиты гидрогетит-лептохлоритового состава (65–70 %). Терригенный материал (20–25 %) представлен хорошо окатанными зернами полевых шпатов и окисленного глауконита. Обломочные зерна несколько крупнее оолитов и достигают 0.2–0.5 мм в поперечнике; размер же оолитов не превышает 0.15–0.3 мм. Цемент руд сложный по составу, в основном лептохлорито-сидеритовый, причем в одних случаях преобладает сидерит, в других лептохлорит. Тип цемента – поровый. Текстура руд массивная, реже слоистая, обусловленная наличием тонких слойков глинистых катышей, замещенных иногда тонкозернистым сидеритом. Среднее

содержание Fe в разрезах скважин 21, 23, 26 и 28 бассейна р. Парабель (Сенькинская партия) почти достигает промышленных концентраций (30 %) [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Легкая фракция пород имеет кварцево-полевошпатовый состав: кварца 51–64 %, полевых шпатов 27.7–34.1 %. В песках отмечаются кремнистые образования (6.8 %), хлорит (2.4–11.9 %) и растительный детрит. Полевые шпаты выветрелые. Тяжелая фракция – эпидото-роговообманковая ассоциация с небольшим количеством рудных минералов; эпидота и цоизита 42–60 %, зеленой роговой обманки 0.5–21.5 %, рудных 14.6–29.8 %. Присутствуют лейкоксен (3.7–6.5 %), циркон (1.3–3.8 %), апатит (3.7 %), гранат (0.4–2.5 %), турмалин (1.3 %), тремолит (0–0.8 %), дистен (0.2 %), силлиманит (0.8 %), ставролит (0.1 %), рутил (0.5 %), сфен (0.8 %). Изредка отмечаются апатит, хромшпинель, монацит. В тяжелой фракции преобладают аутигенный сидерит в количествах до 4.1 %, а иногда до 62 % и пирит – 6–17 %.

Микропалеонтологические остатки встречены только в глинистых прослоях нарымского железорудного горизонта. В основном это комплексы фораминифер с Nodosariidae, ранее известные на исследуемой территории по разрезам скважин 16, 20, 27 гл. 392–400 м (бассейн р. Парабель). Здесь видовой состав комплекса – *Lagena globosa* (Montagu), *Nodosaria zippei* Reuss, *Dentalina nana* Reuss, *Vaginulina bicostata* Reuss, *Guttulina* sp. indet, *Cibicides sandidgei* Brotzen. Все указанные виды фораминифер обладают известковой, коричневого цвета раковиной, внутренняя полость которой в большинстве случаев заполнена пиритом. Сохранность раковин различная: встречены единичные целые формы, но в основном преобладают обломки раковин и их пиритизированные ядра. Сходный комплекс фораминифер выделен Н. В. Шаровской [9] в соответствующих по положению в разрезе породах Усть-Енисейского прогиба, где они сопровождаются находками коньякской макрофауны: *Inoceramus russiensis* Nikitin, *I. interruptus* Bodylevsky, *I. pseudocancellatus* Bodylevsky и др. (определения В. И. Бодылевского и Н. И. Шульгиной). В наших материалах подобный, но более разнообразный комплекс с Dentalina tineaformis, Cibicides sandidgei обнаружен в Северном Зауралье (скв. 23) и датирован коньякским веком. В Южном Зауралье этот комплекс сопровождается коньякской макрофауной. Парабельский и уральский комплексы также очень сходны с аналогичными комплексами из коньяка Австрии и коньяка – нижнего сантона Швеции [9, 10].

В последнее время коньякские комплексы фораминифер встречены на юго-востоке Западной Сибири (р-н гг. Томск и Северск) в разрезах скв. Е-150 (398.6–402.0 м), скв. С-174 (352.9–393.6 м) и скв. С-160 (353.5–360.3 м). Они отличаются своим систематическим составом и обликом от ранее изученных. Стенка агглютинированных фораминифер светлая с вкраплением коричневых кварцевых зерен (Е-150) или полностью коричневого цвета (С-174, С-160). Известковые раковины и псевдоморфы также коричневого цвета. Отмытый остаток состоит почти сплошь из коричневых зерен кварца. Эти породы по положению в разрезе и коричневой окраске, а также по включенной микрофауне являются юго-восточными аналогами нарымского железорудного горизонта.

Исследуемые породы из указанных интервалов являются, по нашему мнению, сокращенной частью ипатовской свиты. По литологии и вмещаемой микрофауне они более соответствуют ее верхним слоям. В этих слоях нами выделяется комплекс фораминифер с Haplophragmium chapmani, Cibicides sandidgei. Рис. Слои с этим комплексом аналогичны позднеконьякской зоне Dentalina tineaformis, Cibicides sandidgei Западной Сибири [4]. Этой части разреза соответствует выделяемый на востоке нарымский железорудный горизонт.

Формирование нарымского железорудного горизонта связано с завершением ипатовской трансгрессии, далее значительным обмелением бассейна восточной половины Западной Сибири, являющейся тектонически более активной. В обмелевшем коньякском бассейне создались условия для формирования оолитовых железных руд нарымского горизонта. Далее это обмеление сменилось новой нарастающей сантонской трансгрессией, с которой связано формирование серых плотных опоковидных глин славгородской свиты.

Все сказанное, а также стратиграфическое положение в разрезе, дает основание датировать возраст пород нарымского железорудного горизонта коньякским веком (возможно поздним коньяком) позднего мела.

Литература

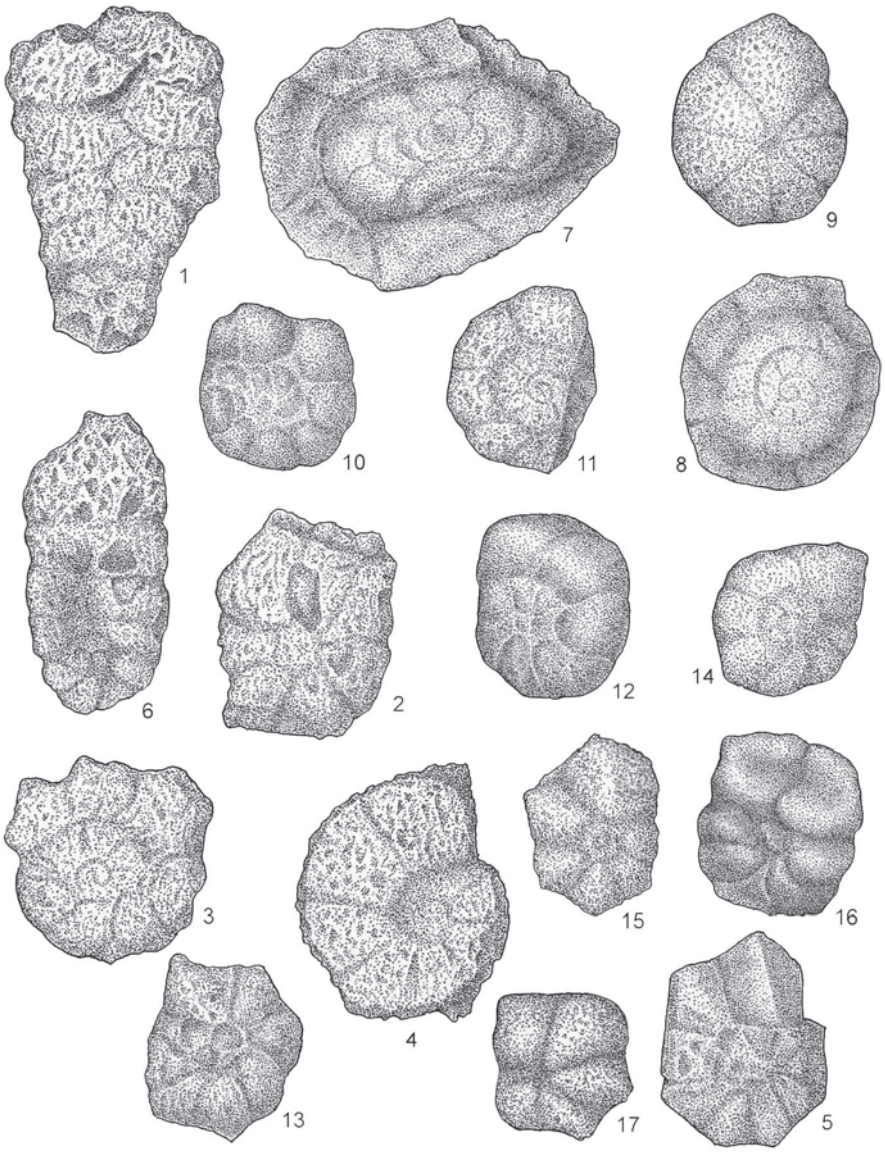
1. *Бабин А. А.* Оолитовые руды Западно-Сибирского железорудного бассейна // Главнейшие железорудные месторождения Сибири // Тр. СНИИГГиМСа, 1969. Вып. 96.

2. *Нагорский М. П., Зайченко Ю. П.* Железоносные горизонты верхнемеловых морских отложений Томской области // Вестн. ЗСГУ, 1957. № 1.

3. *Подобина В. М.* Типовой разрез коньякского яруса Западной Сибири и его микропалеонтологическая характеристика // Природокомплекс Томской области: Т. 1: Геология и экология / Под ред. А.И. Гончаренко. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1995. С. 52–66.

4. *Подобина В. М.* Фораминиферы, биостратиграфия верхнего мела и палеогена Западной Сибири. Томск: Томск. ун-т, 2009. 432 с.

5. *Подобина В. М., Бабин А. А.* Верхнемеловые отложения бассейна р. Парабель (юго-восточная



Комплекс фораминифер с *Haplophragmium chapmani, Cibicides sandidgei*. Верхний коньяк; слои с *Haplophragmium chapmani, Cibicides sandidgei*. Северск, скв. С-160, гл. 353.5 м, ипатовский горизонт; х25.
Фиг. 1. *Spiroplectammina* aff. *orientalis* Kisselman; фиг. 2–3. *Labrospira* aff. *senonica* Podobina; фиг. 4–5. *Ammoscalaria* cf. *antis* Podobina; фиг. 6. *Haplophragmium chapmani* (Tappan); фиг. 7, 8. *Cymbalopora* cf. *martini* Brotzen; фиг. 9, 14–17. *Cibicides* cf. *sandidgei* Brotzen; фиг. 10–13. *Pseudovalvulineria* cf. *praeinfrasantonica* (Mjatliuk)

часть Западно-Сибирской низменности) // Материалы по петрологии и металлогении Сибири. – Томск: Томск. ун-т, 1976. С. 105–116.

6. *Подобина В. М., Ксенева Т. Г.* Новые сведения по фораминиферам и биостратиграфии верхнего мела юго-востока Западной Сибири // Известия Бийского отделения Русского географич. общества. Вып. 33 /Отв. ред. В. Н. Коржнев. Бийск: ФГБОУ «АГАО», 2012. С. 46–55.

7. *Подобина В. М., Татьянин Г. М., Кривенцов А. В., Ксенева Т. Г.* Стратиграфическое положение и особенности формирования железорудных горизонтов на территории Томской области // «Проблемы геологии и разведки месторождений полезных ископаемых»: Материалы геол. конф., посвящ. 75-летию со дня основания кафедры разведочного дела и специальности «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых» (Томск, октябрь 2005 г.) / Под ред. А. Ф. Коробейникова. Томск: ТПУ, 2005. С. 115–120.

8. *Шаровская Н. В.* Комплексы фораминифер из верхнемеловых отложений западной части Енисей-Хатангского прогиба // Уч. зап. НИИГА. Сер. палеонтология и биостратиграфия. 1970. Вып. 30. С. 74–83.

9. *Brotzen F.* Foraminiferen aus dem Schwedischen intersten Senon von Eriksdal in Schonen // Sveriges Geologiska Undersцkning, 1936. Ser.C., No. 396. Ersbok 30, No. 3. 206 s.

10. *Tollmann A.* Die Foraminiferen und Fauna des Oberconiac aus der Gosau des Auseer Weissenbachtales in Steiermark // Jb. Geol. B.A., 1960. Bd. 103, S. 133–203.

Гипергенная геохимия урана и типы его гидрогенных месторождений

Н. А. Росляков, С. М. Жмодик
Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск
rosl@igm.nsc.ru

Общие сведения по геохимии урана. Уран известен в природе в четырех- и шестивалентных формах. В гипергенных условиях U(IV) малоподвижный и в остаточном обломочном субстрате склонен к изоморфизму с торием, цирконием и редкими землями благодаря близости их ионных радиусов. В экзогенных условиях U(IV) присутствует в минералах, образующихся при недостатке кислорода и при наличии энергичных восстановителей. Важной геохимической особенностью является способность U(IV) легко окисляться в шести валентное состояние. Шестивалентный U(VI), обычно представленный ионом уранила UO_2^{2+}, с кислотами образует разнообразные соли, а с водой – соединение желтого цвета $[U(OH)_4]^{2+}$. Легкая растворимость сульфатных и карбонатных соединений U(VI) **играет исключительную роль в миграции и концентрации урана в гипергенных процессах [2]. Наиболее распространенная форма миграции урана – уранил-карбонатные и уранил-гуматные комплексы, меньше распространены гидроксил-уранильный и, еще меньше, – уранил-сульфатный комплексы.**

Природный уран состоит из трех изотопов ^{234}U, ^{235}U, ^{238}U с резко отличающимися периодами полураспада от $2.475 \cdot 10^5$ до $4{,}51 \cdot 10^9$ лет [6, 9]. Уран является типичным литофильным элементом, что выражается в его отчетливом сродстве к кислороду, в отсутствии в природе сернистых и мышьяковистых соединений и металлического урана. Среднее содержание урана (кларк) в земной коре составляет $2.5 \cdot 10^{-4}$ %. В магматических породах содержание урана уменьшается с повышением основности. Наименьшее оно в ультраосновных породах ($3 \cdot 10^{-7}$ %), максимальное ($3.5 \cdot 10^{-4}$ %) – в кислых [1]. Повышенные содержания урана характерны для углеродистых глинистых сланцах, битуминозных пород, фосфоритов и других осадочных образований, содержащим значительное количество органических веществ. Эффузивные породы в 1.5–2 раза более ураноносны, чем их интрузивные аналоги. В метаморфических образованиях наблюдается снижение содержания урана по мере нарастания метаморфизма [7]. В экзогенных процессах уран способен мигрировать в кислородсодержащих водах и переходить в твердую фазу при смене окислительно-восстановительной обстановки (геохимический барьер).

Поведение урана в процессах выветриваия. Поведение урана в процессах выветривания, как и всех других рудообразующих элементов, эволюционирует во времени и пространстве по схеме: переход из первичных низковалентных форм в окисленные при формировании остаточного элювия – переход из выветривающих пород в воды зоны гипергенеза при формировании неоэлювия – водная миграция в растворенном и сорбированном на глинистом материале состоянии – гипергенное рассеяние и концентрирование на геохимических барьерах. Количество таких циклов определяется тектоническими и климатическими условиями. Одним из главных факторов, определяющих уровень концентраций гидрогенного урана в корах выветривания, является содержание радиоактивного элемента в материнских породах. Наблюдается линейная зависимость между содержанием урана и его постоянного спутника тория в корах выветривания и в субстрате. Как следует из рисунка, большая часть точек для урана расположена ниже линии прямой пропорциональной зависимости, что указывает на уменьшение концентраций элемента в процессе выветривания исходных пород. Из этих данных видно, что вероятность образования высоких концентраций урана и тория в корах выветривания по породам с низким содержаниям этих элементов мала. Случаи повышенного содержания урана в корах выветривания связаны либо с остаточными ореолами рассеяния месторождений, либо с вторичными процессами (инфильтрация, инсоляция).

При формировании коры выветривания имеет место перераспределение радиоактивных элементов, приводящее как к их выносу, так и к накоплению (табл.). В общем случае отмечается заметный дефицит урана в продуктах выветривания относительно материнских пород, который в целом составляет около 50–60 % от исходного содержания, что обусловлено высокой миграционной способностью U(VI) в окислительной обстановке. Вынос урана из пород значительно опережает их глубокое химическое изменение. Характерно, что торий при этом остается на месте и, таким образом, о выносе урана в известной мере можно судить по торий-урановому отношению.

Поведение U, как и других элементов с переменной валентностью (Mn, Mo, V, Be), характеризуется выносом из зоны окисления и относительным временным накоплением на восстановительном барьере в промежуточных зонах. При этом U во всех

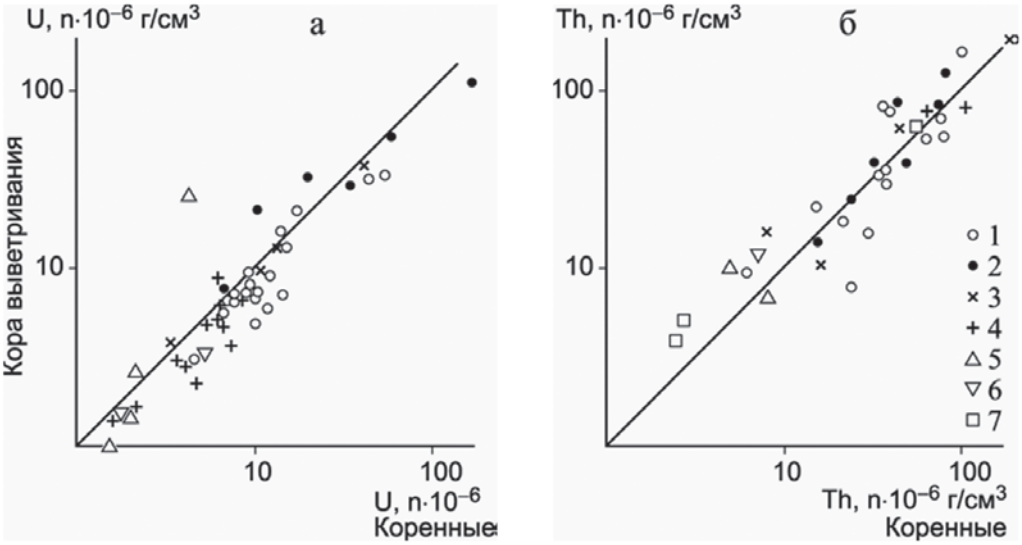


График зависимости между содержанием урана(а) и тория(б) в коренных породах и корах выветривания [3]. Продукты выветривания пород: 1 – кислых, 2 – щелочных и 3 – карбонатных, 4 – сланцев, 5 – диабазов, долеритов, 6 – туфов, 7 – амфиболитов, пироксенитов

зонах ведет себя как подвижный элемент, склонный к рассеянию. По величине коэффициента геохимической подвижности он близок к Mn, Ni, Co, Cr, V, Mo и Ba [8]. Доля вынесенного урана из разных зон профиля составляет 25–42 %, будучи наибольшей в каолиновой зоне (см. табл.).

Согласно обобщению [7], при выветривании разнотипных по составу и радиоактивности пород отмечается некоторое (в целом незначительное) уменьшение (по отношению к материнским породам) содержания урана и тория в нижнем горизонте коры выветривания (зоне дезинтеграции). Это связано, вероятно, с изменением формы нахождения радиоактивных элементов, увеличением пористости дезинтегрированных пород и некоторым выносом подвижного урана в процессе механического и частично химического преобразования пород. Наиболее характерной особенностью этого горизонта является значительное изменение формы нахождения урана, проявляющееся в резком увеличении содержания его легкорастворимой (подвижной) разности. Обогащение этого горизонта ураном, а также многими другими элементами (Mo, Cu, Pb, Zn, V) обусловлено их сорбцией гидрослюдистым, гидрохлоритовым и монтмориллонитовым материалом. В верхнем (каолинитовом) горизонте кор выветривания, как правило, фиксируется значительное уменьшение содержания урана, в то время как содержание тория несколько увеличивается. В латеритной коре, резко обогащенной гидроокислами железа (филлиты Енисейского кряжа [4]), часто отмечается повышенное содержание тория, до $(12–14)\cdot10^{-4}$ %, что обусловлено накоплением в горизонтах выноса устойчивых к разрушению акцессорных минералов и сорбцией тория глинистыми частицами.

Типы гипергенных месторождений урана. На территории России, ближнего и дальнего зарубежья к настоящему времени выделены и изучены следующие генетические типы гипергенных месторождений урана:

– связанные с остаточными корами химического выветривания и их переотложенными продуктами (Малиновское, Енисейский кряж; Пригородное, Лапинский Лог, Салаир);

– экзодиагенетические, грунтово-инфильтрационные диагенетические: торфяники (Пензинское, Мокрушинское, Салаир; Камышановское, Киргизия), бурые угли (Бельское, Мосбасс), рудоносные зоны в орогенных впадинах (Усть-Уюк, Алтае-Саянская область);

– эпигенетические, грунтово-инфильтрационные постседиментационных стадий: бурые угли (Нижне-Илийское, Казахстан), базальные палеодолины (Долматовское, Зауралье; Тоно, Япония), внутриформационные палеодолины (Черепановское, Пермское Предуралье; Плато Колорадо, США),

Распределение урана в профиле выветривания гранитов Колыванского массива

Глубина, м	Зона профиля выветривания	Содержание урана, г/т
1.4	Глинистая каолинитовая	45
20	Каменного структурного элювия, каолинит-гидрослюдистая	50
37		85
45		75
46	Каменного структурного элювия, гидрослюдистая	110
60.5		110
95	Исходных гранитоидов	84

калькреты, гипкреты, силькреты (Йилирри, Австралия; Кулон-Кетнес, Казахстан);

– эпигенетические, пластово-инфильтрационные: границы выклинивания локальных зон пластового окисления с очагами и без очагов восстановления (Чалгыс-Хыр, Минусинская впадина; Учкудук, Кызыл-Кумы), границы выклинивания зон пластового окисления регионального распространения (Михайловское, Кулундинская впадина; Инкай, Казахстан);

– эпигенетические, трещинно-инфильтрационные: на цеолитовом барьере (Горное, Забайкалье), на сульфидных барьерах (Михайловское, Украина; Киктал, Узбекистан);

– эпигенетические, карстово-инфильтрационные и инфлюационно-карстовые: на восстановительном барьере с очагами и без очагов вторичного восстановления (Гелен, Средняя Азия; Пижон, Плато Колорадо);

– пластово-трещинные: гидротермально-инфильтрационные (Орловское, Имское, Россия), в вулкано-тектонических структурах (Стрельцовское, Забайкалье; Дорнот, Монголия), в зонах структурно-стратиграфических несогласий (Ансах, Восточный Саян; Атабаска, Канада);

– урано-битумный, контролируемый восстановительной зональностью (Репьевское, Приволжье; Адамовское, Донбасс).

Гидрогенные руды, приуроченные к границе выклинивания региональных зон пластового окисления играют лидирующую роль как источники добываемого урана [5].

Литература

1. *Виноградов А. П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.

2. *Евсеева Л. С., Перельман А. И.* Геохимия урана в зоне гипергенеза. М.: Атомиздат, 1962. 240 с.

3. *Жмодик С. М.* Геохимия радиоактивных элементов в процессе выветривания карбонатитов, кислых и щелочных пород. Новосибирск: Наука, 1984. 145 с.

4. *Кренделев Ф. П.* Кларки радиоактивных элементов в породах Енисейского кряжа. М.: Наука, 1971. 376 с.

5. *Петров Н. Н., Язиков В. Г., Лукабиров Х. Б.* и др. Урановые месторождения Казахстана (экзогенные). Алматы: «Гылым»,1995. 264 с.

6. *Рихванов Л. П.* Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиоэкологии. – Томск: STT. 2009. 430 с.

7. Смыслов А.А. Уран и торий в земной коре. Л.: Недра, 1974. 459 с.

8. *Фомин Ю. А., Демихов Ю. Н., Сущук, Е. Г.* Поведение урана в процессах эволюции альбититовых месторождений Кировоградского мегаблока // Rep. Nat. Acad. Scie. Ukraine, 2010. № 1. P.131–136.

9. Черепнин В.К. Геохимия и типы урановых месторождений. Томск: Томск. ун-т, 1967. 313 с.

Сульфидная минерализация вмещающих терригенных пород золото-кварцевых месторождений

Е. Э. Тюкова, И. В. Викентьев, Н. В. Трубкин, Р. И. Выхристенко

ИГЕМ РАН, Москва

evgtyuk@mail.ru, viken@igem.ru

Предполагаемая большинством исследователей метаморфическая мобилизация флюидов и рудных компонентов из вмещающих пород золото-кварцевых месторождений подразумевает, что главными факторами соответствующих реакций выступают температура и давление, возрастающие по мере продвижения фронта прогрессивного метаморфизма (или гидротермально-матасоматического процесса). К мысли о вероятной идентичности источников флюидов и рудных компонентов при их формировании приводит и близкий минеральный состав золото-кварцевых руд.

Верхне-Колымский регион. Золоторудные месторождения и проявления большинстве своем расположены в области зеленосланцевых изменений пород над биотитовой изоградой. Этой изограде приблизительно соответствует поверхность пирит-пирротинового перехода [7]. Во вмещающих флишевых толщах региона пирит образует рассеянную вкрапленность (до 1–10 мм), желваки, прожилки и линзовидные стяжения до 3 см [6]. Количество сульфидов в породах достигает 20 %, в среднем составляет 0.7 %. В наименее преобразованных отложениях юрского и реже – пермского возраста встречаются сферические образования пирита (≤0.01 мм) (с включениями сфалерита, галенита и герсдорфита), которые могут освобождаться от примесей при эпигенетических процессах и являться источником различных химических элементов при отложении минералов руд [4]. Содержание As в пирите из осадочных пород достигает 7 мас. %, и на макро и микроуровне наблюдается замещение пирита арсенопиритом (рис. 1). Наблюдается существенное различие концентраций элементов-примесей, содержащихся

в «сферическом» пирите (n = 25, РСМА) и кристаллографически оформленном пирите (n = 30) в осадочных породах (рис. 2).

Северный Урал. Золото-сульфидная минерализация известна на восточном склоне Урала в позднедуговом вулкано-плутоническом поясе субмеридионального простирания, прослеживающегося от широты Екатеринбурга до низовий Оби. Вулканогенно-осадочные породы позднесилурийского возраста прорваны близсинхронными штоками пород умеренно кислого состава. Эти стратифицированные образования залегают на колчеданоносных существенно вулканогенных толщах юной островной дуги. Вулканогенно-осадочные породы претерпели региональное зеленокаменное изменение пренит-пумпеллитовой фации. В средней части этого пояса, в экзоконтакте Ауэрбаховского массива локализовано *Воронцовское золоторудное месторождение*. Месторождение контролируется зоной сочленения регионального, по всей вероятности, крутопадающего субмеридионального разлома и более локального надвига. В пологолежащем осадочном разрезе присутствуют маломощные лавовые потоки мелкопорфировых андезитов, которые вместе с карбонатными и терригенными осадками выполняют межобломочное пространство в горизонтах брекчиевидных известняков. Эти образования перекрываются (возможно согласно) вулканогенно-осадочными породами: туфоалевролитами, туффитами и туфами андезитового состава. На площади месторождения активно проявлены разновозрастные тектонические нарушения и – локально – связанный с многочисленными дайками контактовый метаморфизм.

Сульфидная минерализация вулканогенно-осадочных пород района представлена рассеянной вкрапленностью пирита и подчиненных халькопи-

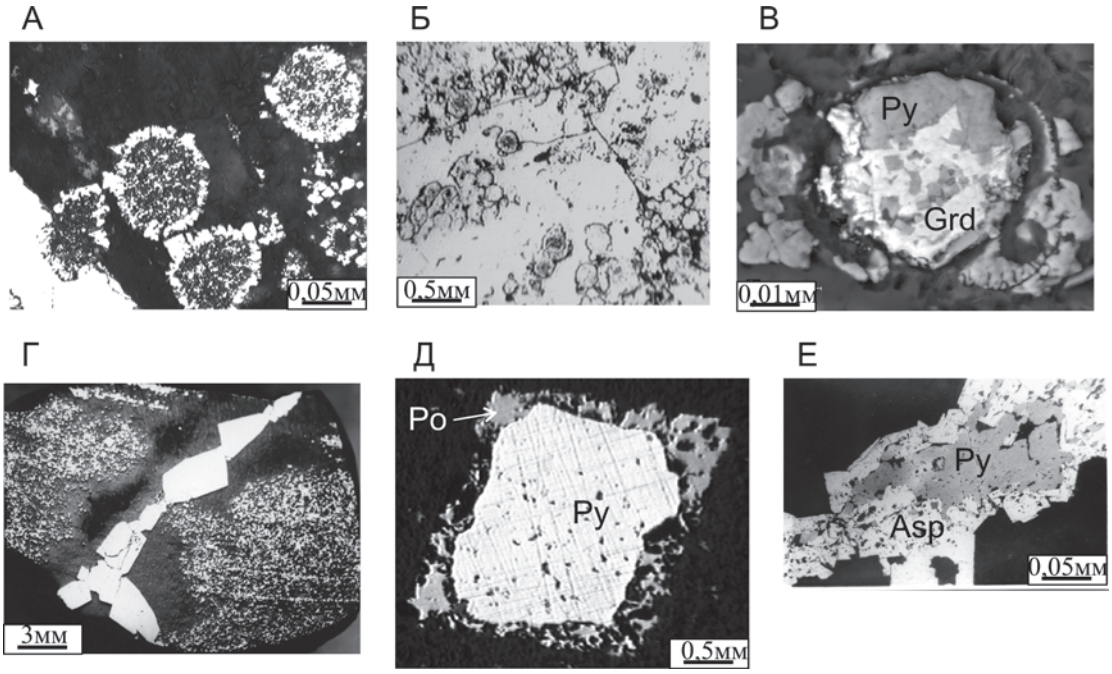


Рис. 1. Сульфиды осадочных пород Верхне-Колымского региона: А –сферические образования пирита; Б – реликты сферических образований в кристаллическом пирите; В – сферическое образование, сложенное пиритом и герсдорфитом (сканирующий микроскоп LEO1430VP, обратно-рассеянные электроны, ОИГГМ СО РАН, А. Т. Титов); Г – собирательная перекристаллизация пирита; Д – замещение пирита пирротином; Е – -замещение пирита арсенопиритом

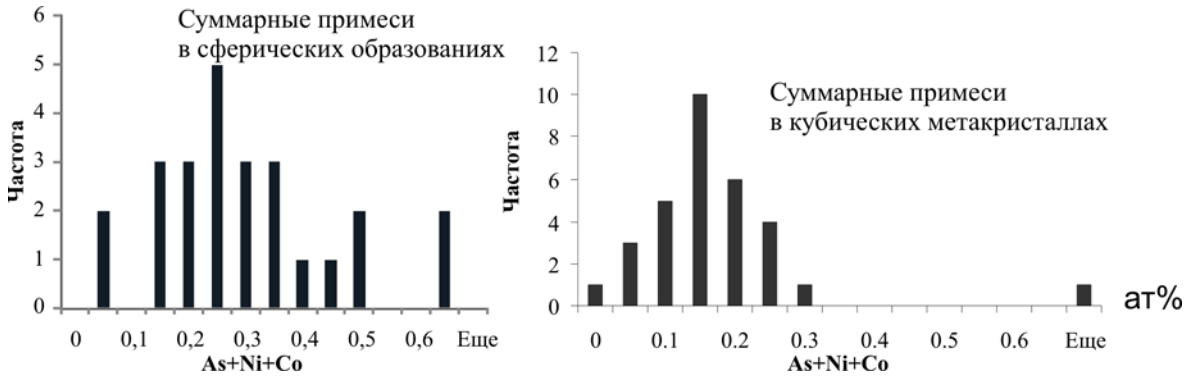


Рис. 2. Распределение элементов-примесей в пирите

рита и сфалерита. Количество тонковкрапленных сульфидов колеблется от 0.5 до 5–10 (редко до 30) об. %. Локализация сульфидов преимущественно послойная с изменением размерности в зависимости от литологического состава слоев. Вкрапленность представлена идиоморфными кристаллами и иногда сферическими агрегатами размером от 0.01мм и менее до 0.n мм. Иногда наблюдаются линзовидные стяжения (до 1 мм). В случае наложения более поздних деформаций (микротрещины, кливаж) и изменений (карбонатизация, окварцевание) наблюдается собирательная перекристаллизация пирита с укрупнением зерен (рис. 3, а) и очищением от примесных минеральных фаз. В некоторых прослоях существенно преобладает пирротин, который судя по взаимоотношению фаз (рис. 3, в) замещает пирит.

Пирит из вулканогенно-осадочных пород содержит главным образом изоморфную примесь мышьяка и значительно реже и на порядок ниже – примеси Co и Ni (рис. 3, е). В виде включений пирит содержит чаще всего галенит (менее 0.00n мм) и арсенопирит (рис. 3, ж). Наблюдается зональное строение пирита, обусловленное колебаниями содержаний мышьяка. Мощность зон составляет до 10мкм (рис. 3, ж). Содержание As в наиболее мощных из них составляет около 3 мас. %. К зонам, обогащенным мышьяком, приурочены еще более обогащенные мышьяком области без отчетливых границ и цепочки точечных (наноразмерных) выделений арсенопирита. Вероятно, в этом проявляется химическая и структурная неоднородность пирита на наноуровне [1], и для примеси мышьяка в пирите применима концепция «образования структурно-вещественных кластеров». Образование таких дефектных структур способствует диффузии и тведофазовым реакциям в кристалле [1]. И как возможное следствие такой диффузии пирит обрастается арсенопиритом (рис. 3, з). Элементы-примеси в пирите, которые можно отнести к изоморфным, представлены главным образом мышьяком (35 анализов) и суммарное их количество, по данным РСМА, достигает 0. 6 ат. % (рис. 4).

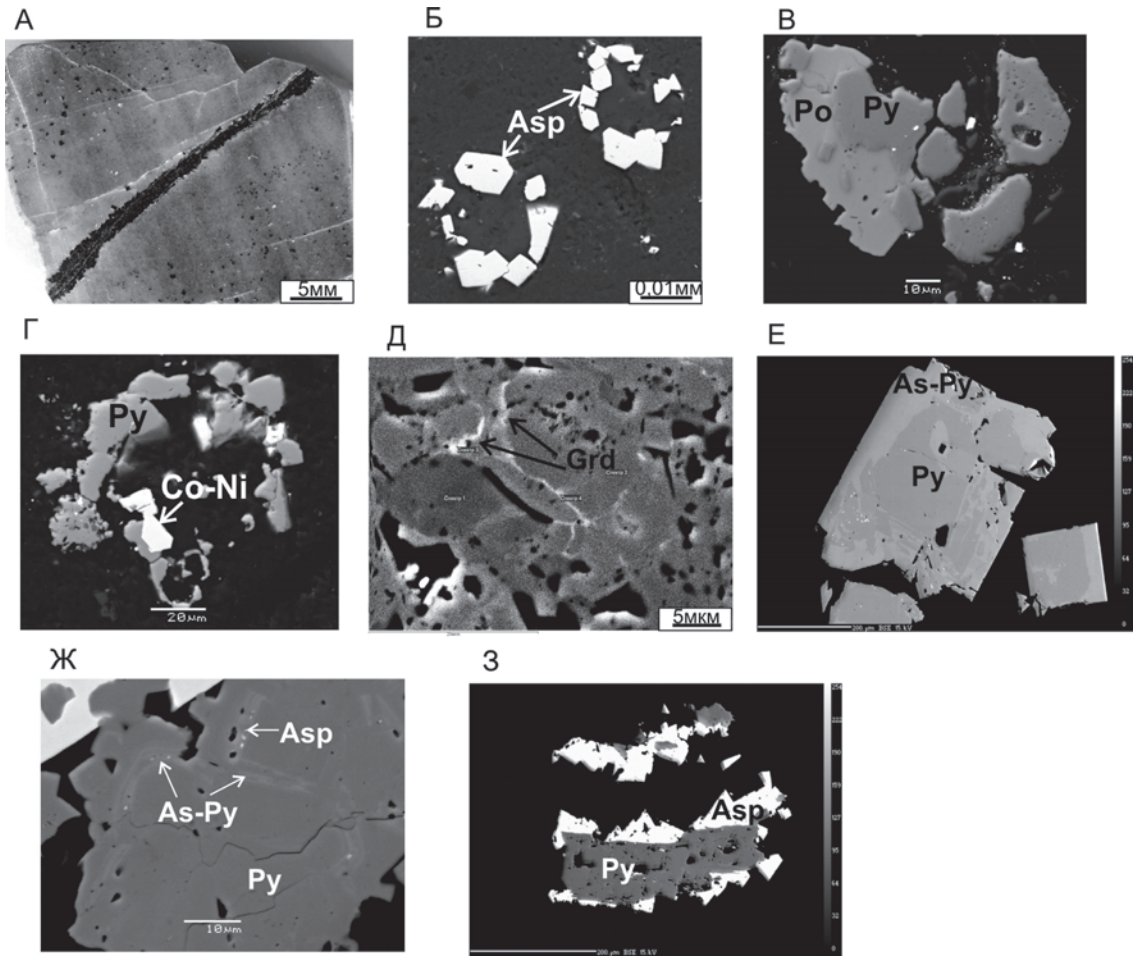


Рис. 3. Сульфиды пород Урала: а – собирательная перекристаллизация пирита; б – сферические образования (арсенопирит); в – замещение пирита пирротином; г – сферическое срастание пирита и сульфоарсенида (Co 3.54–8.78; Ni 6.64–12.45; Fe 11.46–19.97; S 34.7–51.33; As 18.52–32.7 ат. %, JSM-5610LV с ЭДС JED-2300, Н. В. Трубкин); д – корродированный пирит с фазой NiAsS в межзерновом пространстве (светлое), ср. состав Fe 63.04; S 30.31; Ni 2.13; As 4.53 ат. %; е – метакристалл пирита: центр – без As, край 0.95 ат. % As; ж – пирит с зонами, обогащенными As 2.49–12.41 ат. % и выделениями арсенопирита 1 мкм вдоль этих зон; з – пирит без As обрастается арсенопиритом

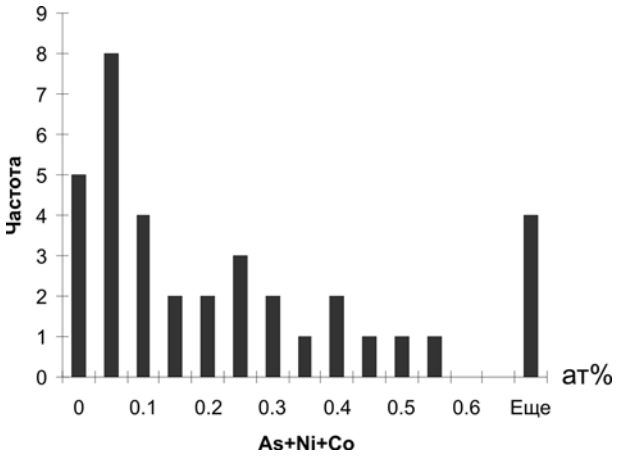


Рис. 4. Распределение элементов-примесей в пирите

Обсуждение результатов. Как показывает сравнение толщ, вмещающих золоторудные месторождения Урала и Верхне-Колымского региона, в морфологии и составе сульфидных образований имеется много общего. Пирит является главным сульфидным минералом пород. Его содержание колеблется от 0.5 до 20–30 %, но в вулканогенных породах Урала это рассеянная тонкая (до 0.5 мм) вкрапленность, а в черносланцевых толщах Северо-Востока России – это преимущественно желваки и линзовидные стяжения до нескольких сантиметров. В то же время общее количество вкрапленных сульфидов в вулканогенных толщах выше, что согласуется с их эпиколчеданной позицией.

Сферические сульфидные образования в черносланцевых толщах имеют слабо выраженные признаки биогенной природы (некоторые биоморфные структуры). Но в большей степени имеющимся признакам отвечает коллоидное происхождение сфер с последующей их раскристаллизацией. Этот же механизм, вероятно, привел к образованию сферических форм в вулканогенно-осадочных образованиях Урала, которые главным образом распространены в вулканогенно-осадочной толще силура [5]. Дальнейшие преобразования (собирательная перекристаллизация, очищение от механических и изоморфных примесей, пирротинизация пирита) проявились в породах обоих регионов. Микрогеохимическая [1] или кватаронная концепция [2] образования мышьяковистого пирита и далее арсенопирита является, по-видимому, фундаментальной и применима к эволюции минеральных фаз системы Fe-As-S независимо от региона.

Мышьяк становится миграционноспособным и переходит во флюиды после завершения реакции преобразования пирита в пирротин, которая может начаться при температурах около 200 °С, например, $2FeS_2+2H_2O+C_{орг.} = 2FeS+2H_2S+CO_2$ [7], обобщенная окислительно-восстановительная реакция: $2FeS \rightarrow FeS_2+Fe^{2+}+2e^-$, и далее становится возможным метасоматическое образование арсенопирита при взаимодействии пирита с мышьяксодержащими растворами по реакции:

$4FeS_2 + 4H_3AsO_3 \rightarrow 4FeAsS + 4H_2S + 5O_2 + 2H_2O$ [8].

Для вмещающих пород обоих регионов характерно наличие Co-Ni минерализации (рис. 5).

Для минерализации характерна приуроченность к зонам региональных нарушений и зачастую непосредственная близость к зонам теплового воздействия магматических тел. Вследствие этого вмещающие породы претерпели контактовый метаморфизм, способствующий мобилизации вещества [4], или региональный метаморфизм, соответствующий зоне пирит-пирротинового перехода [7]. Вмещающие породы подвержены интенсивным хрупким (зоны дробления) и пластическим (кливаж) деформациям. А по экспериментальным данным [3] в условиях сжатия и деформации сдвига в твердых телах происходит резкое увеличение растворимости минералов и миграционной способности компонентов.

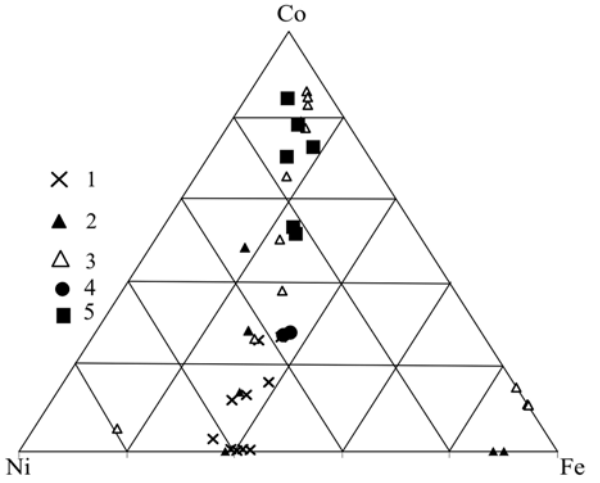


Рис. 5. Fe-Co-Ni сульфоарсениды Колымы (1–3) и Урала (4, 5). 1–4 – месторождения: 1 –Дегдеканское; 2 – Штурмовское; 3 –Наталкинское; 4 – Воронцовское; 5 – Уральская сверхглубокая скважина [5]

Литература

1. *Алексеев В. И., Марин Ю. Б.* Структурно-химическая неоднородность природных кристаллов и микрогеохимическое направление в онтогении минералов // Записки РМО. CXLI. №1. 2012. С. 3–21.

2. *Асхабов А. М.* Кватаронная концепция: основные идеи и некоторые приложения // Известия Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2011. Вып. 3(7). С. 70–77.

3. *Ениколопян Н. С.* Сверхбыстрые реакции разложения в твердых телах под давлением // ДАН СССР. 1986. Т. 288. №3. С. 657–660.

4. *Злобин В. А., Цимбалист В. Г.* Эффект прокаливания и проблема формирования золотого оруденения в черносланцевых толщах // Генетические модели эндогенных рудных формаций. Т. 2. –Новосибирск. 1983. С. 162–169.

5. Результаты бурения и исследований Уральской сверхглубокой скважины (СГ-4) Ред. Б.Н.Хахаев, А.Ф.Морозов. Сб. науч. тр. Вып. 5. Ярославль: ГНПП Недра, 1999. 428 с.

6. *Тюкова Е. Э., Викентьева О. В., Викентьев И. В.* Эволюция сульфидных ассоциаций в терригенных породах Верхне-Колымского региона // Межд. горно-геол. форум «Золото северного обрамления Пацифики». Магадан, 2008. С. 218–220.

7. *Ferry J. M.* Petrology of graphitic sulfide-rich schists from south-central Main: An example of desulfidation during prograde regional metamorphism // Amer. Mineral. 1981. V. 66. P. 908–931.

8. *Heinrich, C. A., Eadington, P. J.* Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic, and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite-arsenopyrite-base metal sulfide deposits // Econ. Geol. 1986. V. 81. P. 511–529.

ТЕХНОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Формирование химического состава донных отложений озера Имандра в зоне деятельности горно-перерабатывающей промышленности

В. А. Даувальтер, Н. А. Кашулин
Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН, Апатиты
vladimir@inep.ksc.ru

В 2012 г. на 12 станциях Имандры, крупнейшего озера Мурманской области, был проведен отбор донных отложений (ДО) с целью оценки экологического состояния озера в зоне влияния промышленных стоков ОАО «Апатит» (рис. 1). Пробы ДО отбирались отборником колонок открытого гравитационного типа, сделанного из плексигласа (внутренний диаметр 44 мм), с автоматически закрывающейся диафрагмой. Колонки были послойно разделены на слои по 1 см (всего 226 проб), помещены в предварительно промытую кислотой полиэтиленовую посуду и отправлены в лабораторию для анализа.

Для определения валовых концентраций металлов высушенная при 105 °С навеска образца массой 0.2 г обрабатывалась 4 мл концентрированной азотной кислоты (HNO_3) класса ОСЧ в автоклаве с тефлоновым вкладышем при температуре 140 °С в течение 4 часов. Содержимое автоклава потом охлаждалось до комнатной температуры, и 2 мл аликвоты перемещалась в 60 мл пластиковую бутылочку и разбавлялось деионизированной водой до объема

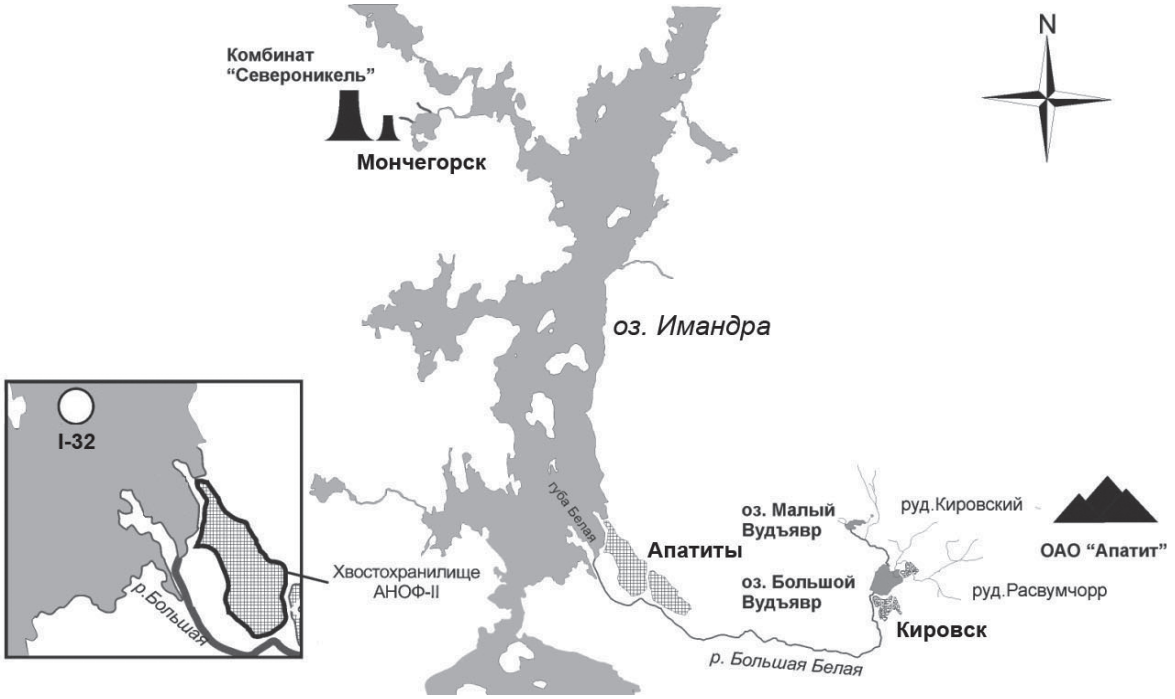


Рис. 1. Карта исследуемой части оз. Имандра

25 мл. Полученный раствор анализировался методом атомной абсорбции: в пламени ацетилен-воздух (Cr, Co, Fe, Mn), в пламени ацетилен-закись азота (Sr, Al) с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра AAS-30; с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Perkin-Elmer-360 в пламени пропан-бутан-воздух (Ni, Cu, Zn), в пламени пропан-бутан-закись азота (Ca, Mg), атомной эмиссии в пламени пропан-воздух (Na, K). С помощью прибора AAN-800 (электротермическая атомизация) определяли концентрации Cd, Pb, As. Концентрации Hg определяли с использованием проточно-инжекционной ртутной системы Perkin-Elmer FIMS 100. Фотометрическим методом с помощью прибора КФК-3-01 «ЗОМЗ» определяли P.

Наибольшие вариации величин влажности, потерь при прокаливании (ППП) и исследуемых элементов отмечаются в ДО станций, ближе расположенных к месту поступления грубообломочных продуктов обогащения апатитонефелиновой руды – губе Белой и хвостохранилищу АНОФ-II ОАО «Апатит». В толще ДО станций Белой губы (рис. 2) четко выделяются две части – верхняя более молодая с высокими значениями влажности, ППП и большей части металлов и фосфора, и нижняя с меньшими значениями этих показателей, которая отложилась до начала горнодобывающей и перерабатывающей деятельности на водосборе оз. Имандра на предприятиях ОАО «Апатит» [2]. Промышленное освоение месторождений на берегах оз. Имандра было начато в 30-е годы XX столетия. В 1929 году был введен Апатитовый рудник, а в 1931 году – первая обогатительная фабрика. До 1957 гг. хвосты обогащения (отходы в составе сточных вод) сбрасывались в р. Большая Белая, и далее они без всякой очистки поступали в восточную часть оз. Имандра. На прилегающей акватории по данным В. В. Чижикова [3] сформировалась техногенная залежь отходов апатитонефелиновых пород толщиной до 8 м. Впоследствии на водосборе р. Большая Белая была построена серия отстойников, из которых в озеро поступала слегка осветленная часть отходов. Одновременно со строительством АНОФ-II (окончание строительства в 1964 г.) был сооружен огромный отстойник-накопитель площадью 3.4 км^2 путем отсечения залива (губы Белой) от всего озера (последняя дамба сооружена в 1968 г.). Сброс осветленной части стоков с высоким содержанием тонкодисперсных взвесей (Ж <0.2 мкм) сохранялся. Ежедневно для своих нужд фабрика забирала из озера 400 тыс. м^3 чистой воды. Загрязнение озера интенсивно продолжалось и в период 1976–1978 гг. В конце 1978 г. было введено частичное оборотное водоснабжение, что позволило снизить объем сброса сточных вод более чем в два раза. В 1984–1992 гг. объем сброса находился в пределах 150–180 млн. м^3/год. Прозрачность воды увеличилась в среднем до 2 м, однако уровень загрязнения оставался очень высоким. Сказывался эффект вторичного загрязнения, когда вследствие ветрового взмучивания мелкодисперсные взвеси поднимались со дна и распространялись на большие расстояния.

Влияние стоков предприятий ОАО «Апатит» сказалось также в высоких концентрациях элементов, содержащихся в апатитонефелиновых рудах и вскрышных породах. Это, прежде всего элементы, содержащиеся собственно в минералах апатите и нефелине – Ca, P, Na, K, Al, а также сопутствующие им щелочноземельные элементы – Sr, Mg, и другие, в первую очередь редкоземельные элементы, не исследуемые в настоящей работе, но подробно описанные ранее по результатам исследований геохимической миграции элементов в оз. Имандра [1, 2]. За более чем 80-летнюю историю деятельности ОАО «Апатит» в Белой губе накопилась значительная толща минеральных ДО, основным образующим их материалом являются взвешенные частицы, поступающие из рудников, обогатительных фабрик и хвостохранилищ, т.е. это отходы добычи и обогащения апатитонефелиновой руды.

На формирование химического состава ДО южной части плеса Большой Имандры оказывают также влияние сточные воды других предприятий, расположенных на его берегах, главным образом комбината «Североникель» (в увеличении концентраций Ni, Co, Cu, Zn, Cd и других халькофильных элементов в поверхностных слоях ДО), а также Оленегорского ГОКа (Fe, Mn).

Факторным анализом выявлены определяющие факторы, влияющие на формирование химического состава ДО исследуемой акватории оз. Имандра (табл.). Первым фактором, имеющим наибольший вес (37 %), является влияние стоков апатитонефелинового производства. Высокие отрицательные значения коэффициентов в факторной модели характерны для элементов, источником поступления которых является ОАО «Апатит»: K, Na, Sr, P, Al, Ca, Mg. Влажность и ППП имеют высокие положительные коэффициенты в первом факторе.

Во втором факторе, имеющим меньший по сравнению с первым фактором вес (23 %), высокие отрицательные значения коэффициентов характерны для элементов, поступающих со стоками комбината «Североникель» – Ni, Cu, Co, Cd, Pb, As, а также Mn, концентрации которых возрастают к поверхности ДО (табл.). В этом факторе высокие коэффициенты имеет также «слой» ДО (т.е. по направлению к поверхности ДО происходит увеличение концентраций вышеперечисленных элементов). В третьем факторе (вес 10 %) высокий отрицательный коэффициент выявлен для элемента, поступающего, главным образом, со стоками Оленегорского ГОКа – Fe. Для геохимически родственных элементов As и Mn также отмечены довольно высокие зна-

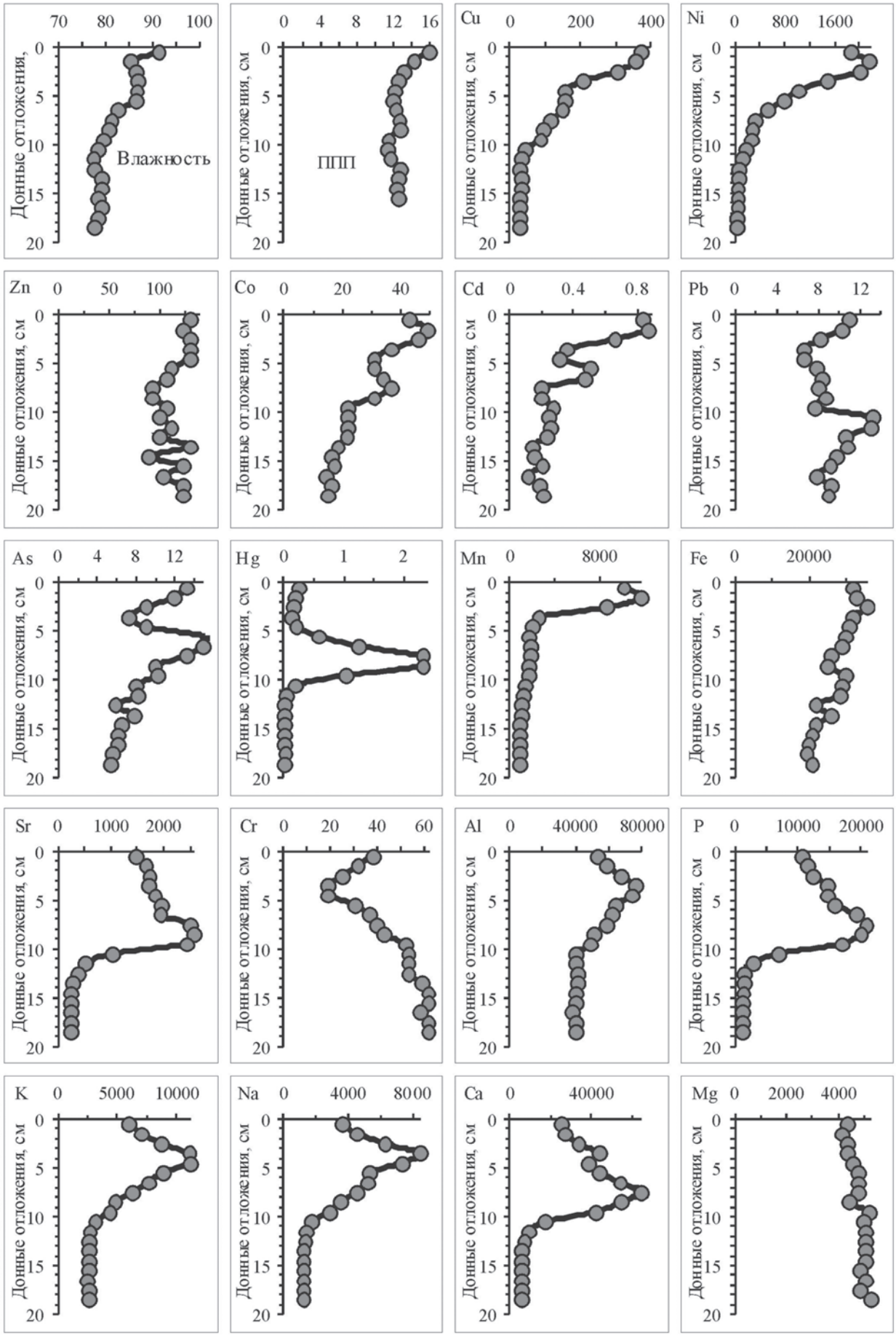


Рис. 2. Распределение влажности и потерь при прокаливании ППП (%) и концентраций исследуемых элементов (мкг/г сух. веса) в толще ДО станции I-32 оз. Имандра

Факторная модель химического состава ДО станций оз. Имандра

	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
Cu	0.42	0.71	0.37
Ni	0.16	0.89	0.17
Zn	0.26	0.31	0.21
Co	0.54	0.69	–0.28
Cd	–0.20	0.87	0.09
Pb	–0.34	0.65	0.14
Mn	0.00	0.60	–0.46
Fe	–0.15	0.36	–0.82
Sr	0.84	0.18	0.22
Cr	–0.77	–0.26	–0.19
Al	0.96	0.02	0.05
As	0.05	0.63	–0.65
Hg	0.45	0.07	0.10
P	0.87	–0.03	0.05
K	0.90	–0.12	0.00
Na	0.82	–0.20	–0.05
Ca	0.93	–0.10	0.04
Mg	0.74	–0.17	–0.01
Глубина ДО	0.07	–0.79	–0.30
H_2O	–0.64	0.37	0.43
ППП	–0.76	0.08	0.36
Вес фактора, %	37.3	23.4	10.1

чения коэффициента в третьем факторе. Таким образом, в результате проведенных исследований выделились три основных источника, имеющих наибольшее влияние на формирование химического состава ДО исследуемых станций оз. Имандра. Это собственно стоки апатитонефелинового (ОАО «Апатит») и металлургического (комбинат «Североникель» и Оленегорский ГОК) производства.

Литература

1. *Даувальтер В. А., Моисеенко Т. И., Родюшкин И. В.* Геохимия редкоземельных элементов в озере Имандра, Мурманская область / Геохимия. 1999. № 4. С. 376–383.

2. *Моисеенко Т. И., Даувальтер В. А., Родюшкин И. В.* Геохимическая миграция элементов в субарктическом водоеме (на примере озера Имандра). Апатиты: Изд-во КНЦ, 1997. 127 с.

3. *Чижиков В. В.* Гидрохимия и донные отложения озера Имандра под влиянием техногенного загрязнения / Экосистемы озера Имандра под влиянием техногенного загрязнения. Апатиты: Изд-во Кольского ФАН СССР, 1980. С. 24–64.

Современные техногенные отложения как индикатор экологического состояния урбанизированной среды

А. А. Селезнев, И. В. Ярмошенко

Институт промышленной экологии УрО РАН, Екатеринбург

seleznev@ecko.uran.ru, ivy@ecko.uran.ru

На протяжении последних десятилетий урбанизация является важнейшим процессом, меняющим облик планеты. Город становится окружающей средой для населения развитых стран. Непрерывно возрастает степень техногенной нагрузки на окружающую среду городов, а качество городской среды определяется прежде всего антропогенными и техногенными факторами. В то же время законы природы не могут не действовать даже в условиях тотального техногенеза. Современной тенденцией в оценке качества окружающей среды городов является использование системного подхода [3, 5]. При этом понимание роли и учет естественных природных геологических процессов, таких как миграция загрязняющих веществ и седиментация, являются необходимым звеном интегральной оценки экологического состояния.

В настоящее время нет универсального способа и объекта для оценки экологического состояния городской среды. Снеговая съемка позволяет получить информацию лишь о сезонных выпадениях загрязняющих веществ. Содержание загрязняющих веществ в почве во многом зависит от миграционных процессов в окружающей среде, времени формирования поверхности, исходного состава, режима «эксплуатации» грунта. Загрязнение атмосферного воздуха в конкретной точке пространства зависит от погодно-климатических условий. Оценка среднегодовой концентрации загрязнителя в атмосфере требует значительного количества данных.

Различные виды техногенных отложений позволяют получить более полную информацию о перераспределении загрязнения в окружающей среде и ее экологическом состоянии. Современные техногенные отложения рассматриваются как депо концентрирования загрязняющих веществ. Изучают отложения водоемов, дорожную и уличную пыль, отложения с дорожных покрытий, отложения лотков и коллекторов ливневой канализации, отложения водостоков, грязь с улиц, а также культурные слои. Формирование современных техногенных отложений связано с постоянно происходящими в среде природными, антропогенными и техногенными процессами (поверхностный сток дождевых вод, эрозия почв, выпадения и атмосферный перенос продуктов износа, коррозии и абразий различных поверхностей (стен, крыш зданий, деталей автомобилей). Ряд авторов обобщает эти процессы, выде-

ляя их техногенный тип литогенеза, а сами техногенные отложения и образования рассматривая как компонент окружающей среды, участвующий в долговременных процессах миграции и концентрирования загрязнения городской среды [1]. В настоящей работе предлагается метод исследования экологического состояния урбанизированной среды, загрязненной тяжелыми металлами и радионуклидом Cs-137. В качестве объекта исследования рассматриваются техногенные отложения пониженных участков городского рельефа; исследование проведено на примере г. Екатеринбурга. Осадконакопление в пониженных участках рельефа является природным процессом, связанным с гравитационным субгоризонтальным переносом частиц. Миграция и седиментация начинаются в тот момент, когда микроландшафт городской среды был создан, и продолжаются все время его существования. Основным механизмом формирования отложений является поверхностный сток дождевых вод, меньше материала вносится при антигравитационном перемещении, размыве прилегающих областей площади водосбора и механическим способом. Отложения пониженных участков рельефа урбанизированной среды можно классифицировать как самостоятельный частный генетический подтип техногенных отложений, вид геохимических фаций (ловушек) урбанизированной среды. Отложения образуются одновременно с проведением мероприятий по застройке и планировке территории и являются относительно молодым слоем в техногенной формации. Фации отражают экологическую обстановку на территории урбанизированной среды и ее изменение. Разработанный метод был опробован в условиях урбанизированной среды г. Екатеринбурга. Отбор проб отложений проводился в полевые сезоны 2007–2010 гг. Отобрано 249 образцов отложений. В пробах определялась УА радионуклида Cs-137, валовые концентрации тяжелых металлов и уровень кислотности [5].

Материал и методы. Материал для анализа представляет собой техногенный меланж, включающий частицы почвы, песка, торфа, перегнивших растений, посторонних включений. Уплотненный грунт, артефакты, культурный слой исключают фильтрацию воды из локального пониженного участка рельефа в грунтовые воды и способствуют процессу седиментации. Мощность отложений пониженных участков рельефа изменчива в связи с постоянно происходящими естественными и антропогенными процессами и явлениями, обуславливающими перераспределение грунта в городе и седиментацию. Для отбора образцов отложений разработан специальный регламент. Проводится отбор образцов отложений пониженных участков рельефа (луж) в выборке жилых кварталов города. Площадки отбора проб располагаются в районах города с многоэтажной жилой застройкой. В выбранном дворе определяется пониженный участок рельефа, так, чтобы характеристики участка были одинаковыми для всех объектов опробования в данном микрорайоне: наличие растительного покрова, зеленых зон, уклонов, асфальта, крыш домов на площади водосбора; площадь водосбора занимает значительную часть двора. Проба отложений отбирается из самого низкого участка рельефа. Пробы отбираются в верхнем 5-сантиметровом горизонте. Масса каждой отобранной пробы 1.0–1.5 кг. Во время отбора проб проводится описание мест отбора, фотодокументирование. Заносятся в полевой журнал дата отбора, номер площадки отбора, координаты площадки с привязкой по адресу и отметкой на карте города. Экспертно оцениваются характерные для урбанизированной территории признаки процессов переноса загрязнения, такие как уборка территории, наличие спланированных водотоков и крыш зданий как части площади водосбора и др.

Далее проводится подготовка образцов к химическому и радиометрическому анализу. Пробы готовятся согласно ГОСТ 17.4.4.02-84. Определение концентраций тяжелых металлов, удельной активности (УА) радионуклида Cs-137 и уровня pH проводится по стандартным сертифицированным методикам. Концентрации тяжелых металлов определялись методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной аргоновой плазме на масс-спектрометрической установке ELAN 9000 согласно методике ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98. УА радионуклида Cs-137 определялась методом гамма-спектрометрии на стационарном гамма-радиометре РКГ–АТ1320 с детектором г-излучения на основе сцинтилляционного блока детектирования с кристаллом NaI(Tl). Определение кислотности образцов проводилось с помощью иономера И-160М согласно ГОСТ 26423-85с. При интерпретации результатов оценивается однородность выборки, в том числе по

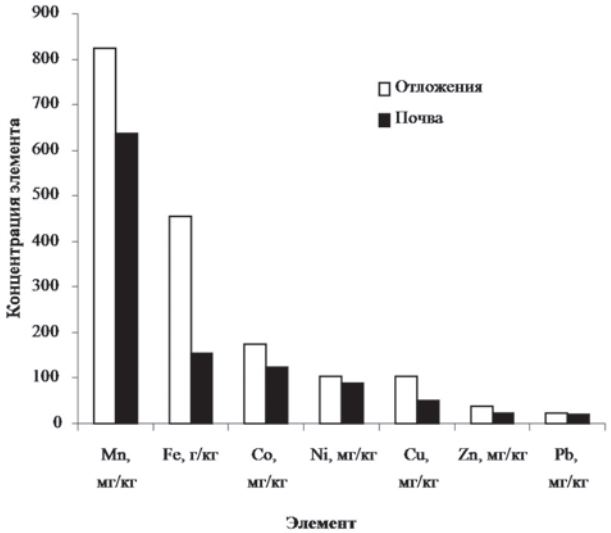


Рис. 1. Геохимические спектры элементов в отложениях и почве

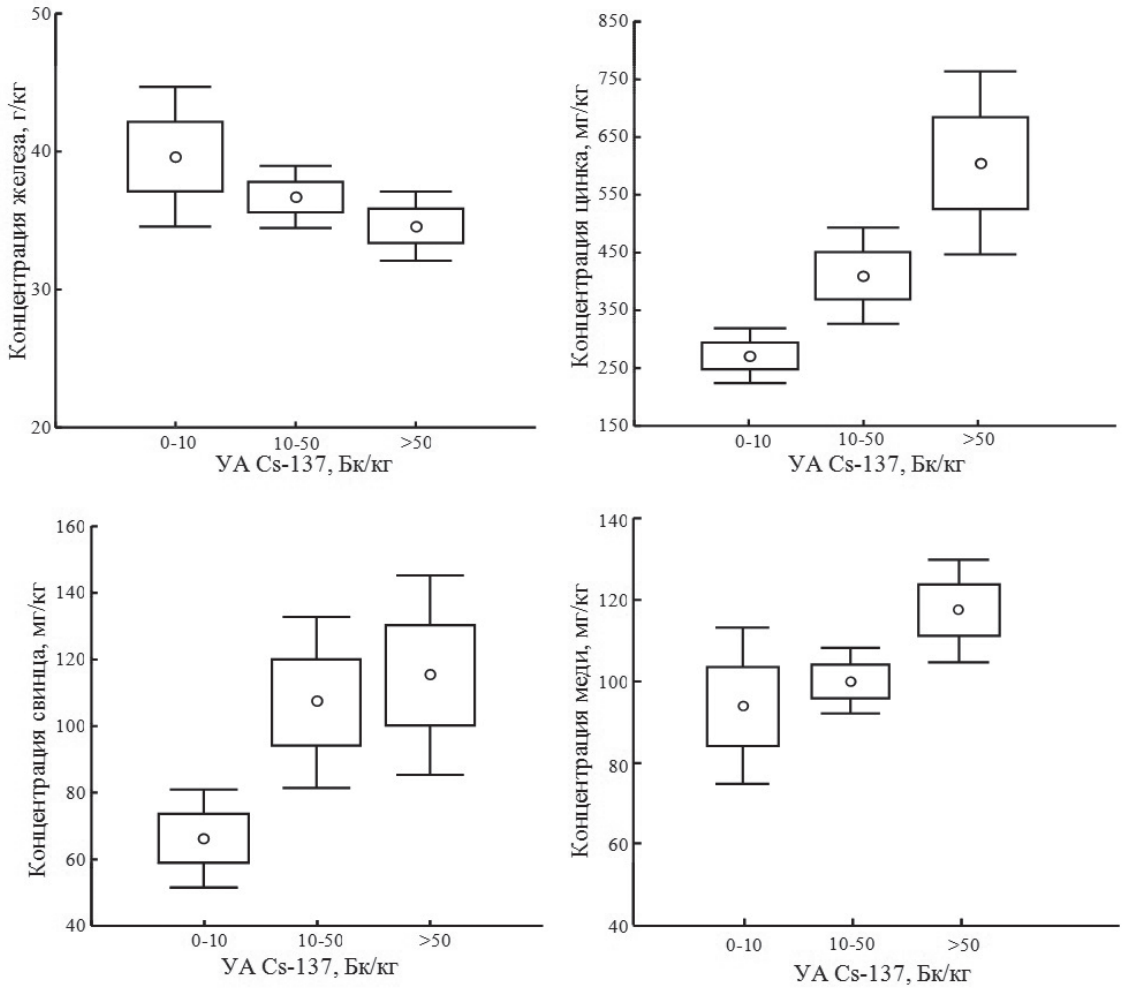


Рис. 2. Связь концентраций металлов и УА Cs-137 в отложениях пониженных участков рельефа

районам и микрорайонам города. Проводится сравнение с данными мониторинга и другими данными.

Результаты. По результатам корреляционного анализа составлены геохимические спектры элементов в отложениях и в почвах города по архивным данным ГУ «Свердловский ЦГМС-Р». На рис. 1 показаны геохимические спектры элементов в отложениях и почве. Результаты анализа позволяют говорить об общем генезисе металлов в отложениях пониженных участков рельефа и почвах. По архивным данным восстановлена динамика загрязнения Cs-137 территории Уральского региона и проведена оценка уровней накопления нуклида в верхнем слое грунта в зависимости от года формирования поверхности [4]. На рис. 2 показана связь концентраций металлов и УА Cs-137 в отложениях пониженных участков рельефа. Обнаруживается два типа связи концентраций металлов и УА Cs-137: прямо пропорциональная для концентраций Pb, Zn, Cu и отсутствие связи между концентрациями Ni, Fe, Mn, Co. Экстраполяция связи концентрации металла от УА Cs-137 в группе с УА нуклида 0–20 Бк/кг до нулевого уровня УА позволяет определить фоновую концентрацию металла, которая не связана с загрязнением. Фоновые концентрации Pb, Zn, Cu в отложениях составляют 50, 76 и 206 мг/кг соответственно. Содержание тяжелых металлов в отложениях пониженных участков рельефа, депонирующих поверхностные миграционные потоки загрязняющих веществ, является информативным индикатором состояния урбанизированной среды. Удельная активность Cs-137 в городских отложениях позволяет оценить эффективный возраст формирования локального участка урбанизированной среды. Анализ зависимости между концентраций тяжелых металлов и удельной активностью Cs-137 в городских отложениях позволяет идентифицировать основные металлы-загрязнители и провести ретроспективную оценку динамики загрязнения городской среды.

Литература

1. *Несмеянов С. А., Воейкова О. А., Каздым А. А., Макаров В. И.* Техногенные образования как геологическая формация // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2009. № 5. С. 387–398.

2. *Селезнев А. А., Ярмошенко И. В.* Изучение загрязнения г. Екатеринбурга с использованием отло-

жений пониженных участков рельефа в качестве объекта исследования // Экология урбанизированных территорий. 2012. № 1. С. 50–55.

3. *Pickett M. L., Cadenasso J. M., Grove C. G.* et al. Urban ecological systems: Scientific foundations and a decade of progress // J. Environ. Management. 2011. № 92 (3). P. 331–362.

4. Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V. Ekidin A.A. Accumulation of ^{137}Cs in puddle sediments within urban ecosystem // J. Environ. Radioactivity. 2010. № 101 (8). P. 643–646.

5. *Wong C.S.C., Li X., Thornton I.* Urban environmental geochemistry of trace metals // Environmental Pollution. 2006. № 142 (1). P. 1–16.

Особенности геохимии микроэлементов в донных осадках озера Пежихерье (юго-западная часть Архангельской области)

В. П. Шевченко[1], А. Ю. Бычков[2], В. Д. Володичева[2], Н. М. Кокрятская[3], Д. П. Стародымова[1], А. В. Чупаков[3]

[1] Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва

[2] Геологический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва

[3] Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск

vshevch@ocean.ru, andrewbychkov@rambler.ru, viktoriav@live.ru, nkokr@yandex.ru, d.smokie@gmail.com, artem.chupakov@gmail.com

Донные осадки озер являются ценными архивами, с помощью которых можно реконструировать изменения условий окружающей среды [6, 13]. Уникальной особенностью озерных отложений является то, что скорости накопления донных осадков в них в значительно выше, чем в морях, т. е. разрешающая способность стратиграфических методов здесь выше [3]. Донные осадки малых озер с относительно спокойным характером осадконакопления накапливают в себе сведения о потоках элементов из атмосферы (в том числе таких токсичных как ртуть, кадмий, свинец, мышьяк и сурьма) [2, 4, 10, 11, 13]. На северо-западе Европейской части России наиболее детально изучено накопление тяжелых металлов донными осадками озер Кольского полуострова [2, 4]. По сравнению с ними донные осадки озер Архангельской области практически не изучены.

В данной работе было изучено распределение микроэлементов и органического углерода в донных осадках озера Пежихерье (северо-западной части озера Масельгского), расположенного на юго-западе Архангельской области в Кенозерском национальном парке (рис. 1). Керны донных осадков были отобраны летом 2008 г. с помощью пробоотборника гравитационного типа с вакуумным клапаном на двух станциях: реперной для наших исследований на этом озере (Р, 61°49.323’ с. ш., 37°59.818’ в. д., глубина 20 м) и мелководной (ст. 20, 61°49.609’ с. ш., 37°59.352’ в. д., глубина 6 м).

Химические анализы выполняли после высушивания донных осадков при температуре 60–65 °С. Содержание общего и органического углерода было определено на анализаторе 185 CNH («Hewlett-Packard»). После разложения растертых проб смесью сильных кислот (HF, HNO_3, $HClO_4$) концентрации 43 микроэлементов определили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Измерения производились на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме модели Finnigan ELEMENT 2.

Для выявления вклада литогенного или иного (антропогенного или биогенного) источника формирования микроэлементного состава был рассчитан коэффициент обогащения (КО) относительно среднего состава континентальной земной коры по формуле:

$$КО = (Эл/Sc)проба/(Эл/Sc)з.к.,$$

где Эл и Sc содержание химического элемента и скандия в пробе донных отложений и в верхней части континентальной земной коры [12].

В глубоководной части озера на станции «Р» верхние 15 см керна представлены гелеобразным жидким темным (черно-коричневым) илом, обогащенным органическим веществом (содержание $C_{орг}$ от 19.2 до 28.9 %, в среднем 23.4 %), слой 15–56 см – это однородный жидкий темный ил, также обогащенный органическим веществом, но в меньшей степени (содержание $C_{орг}$ от 12.3 до 17 %, в среднем 14.8 %). Это типично озерные донные осадки. На ст. 20 слой 0–20 см состоит из жидкого темного однородного ила, обогащенного органическим веществом (содержание $C_{орг}$ от 7.7 до 10.2 %, в среднем 8.7 %), в слое 20–30 см донный осадок состоит из

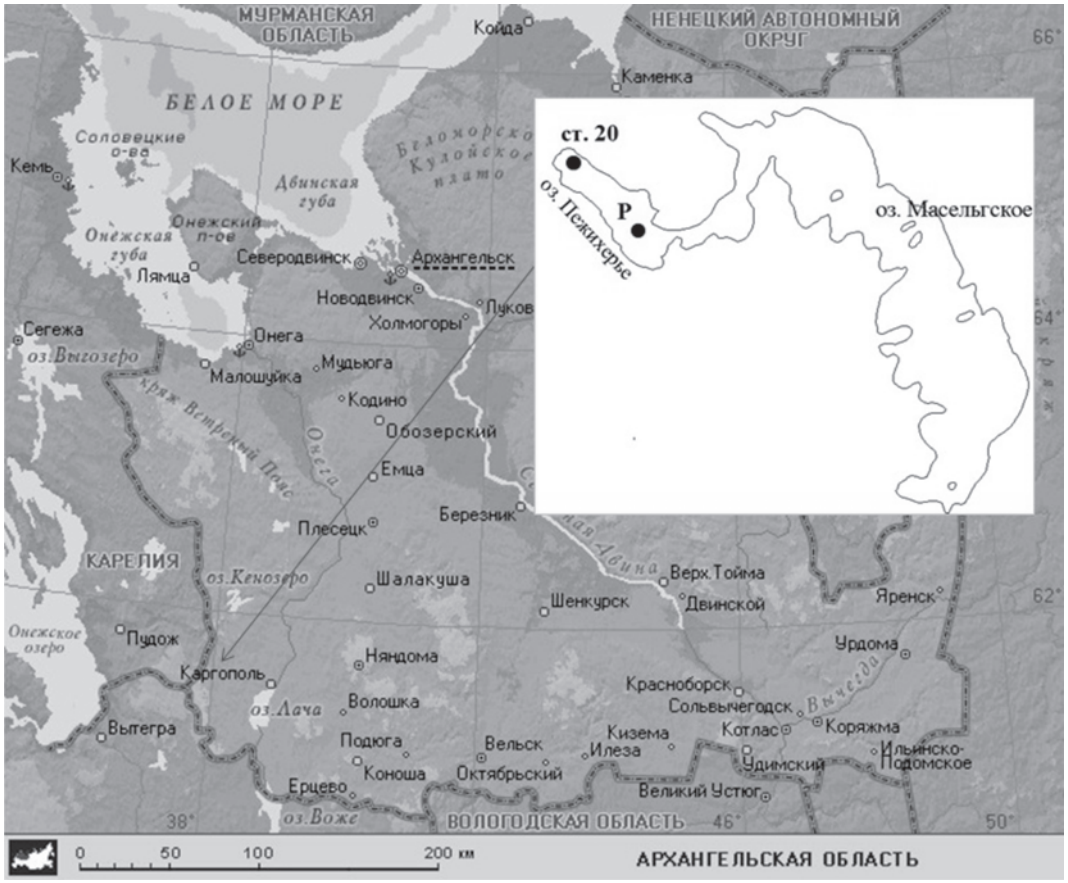


Рис. 1. Схема расположения станций обора проб в оз. Пежихерье (Р – реперная станция, ст. 20 – мелководная (гл. 6 м) станция)

заиленного песка (содержание $C_{орг}$ от 6.15 до 9.17 %, в среднем 7.66 %), а в слое 30–70 см представлена голубовато-серая, уплотняющаяся книзу, глина, обедненная органическим веществом (содержание $C_{орг}$ от 0.35 до 4.33 %, в среднем 2.27 %), образовавшаяся, вероятно, в лимно-гляциальных условиях [6].

По литературным данным [1, 7] скорость осадконакопления в малых озерах изучаемого региона можно принять 2 мм/год для районов со схожими климатическими условиями [6]. Следовательно, можно предположить, что возраст образцов из нижних слоев реперной станции озера Пежихерье будет находиться в интервале 250–300 лет. В районе ст. 20 в прошлом, вероятно, происходило размывание осадков, а верхние 20 см осадков накапливались с начала XX века.

Коэффициенты обогащения для большинства элементов близки к 1 (рис. 2), что говорит об их, в основном, литогенном источнике. Для Zn, Pb, Sb, Bi коэффициенты обогащения выше 3. В первую очередь, обогащение донных осадков этими элементами можно объяснить их высокой способностью к биоаккумуляции [5] и накоплению в тонкозернистых осадках. На содержание этих элементов, вероятно, также оказывает влияние эоловая поставка за счет дальнего воздушного переноса от антропогенных источников [3, 8–11, 14].

Для вертикального распределения сурьмы и свинца (рис. 3) характерно увеличение их содержания по мере индустриального развития в Европе с конца XVIII века, что детально описано для многих озер, например в работах [9–11, 13]. В результате этого коэффициенты обогащения поверхностного (0–5 см) слоя донных осадков на реперной станции оз. Пежихерье сурьмой и свинцом существо выше, чем донных осадков слоя 35–40 см, материал в котором накапливался в конце XVIII века – начале XIX века. То, что многие другие микроэлементы (Ni, Cu, Zn) не показывают такого тренда, связано с удаленностью Кенозерского национального парка от крупных промышленных центров; атмосферный перенос этих элементов от антропогенных источников менее эффективен, чем для свинца и сурьмы. Поэтому мы можем рассматривать район исследований как фоновый.

Исследования микроэлементного состава донных осадков озера Пежихерье показало, что содержание большинства из них определяется вкладом литогенного и биогенного источников; содержание токсичных металлов находится на фоновом уровне. Только для сурьмы и свинца удалось выявить повышение их содержания с начала активного развития промышленности в Европе до начала XXI века, они поступали в озеро за счет дальнего воздушного переноса и осаждения из атмосферы.

Авторы признательны академику А. П. Лисицыну за поддержку, Р. Б. Ивахновой, В. В. Пухову,

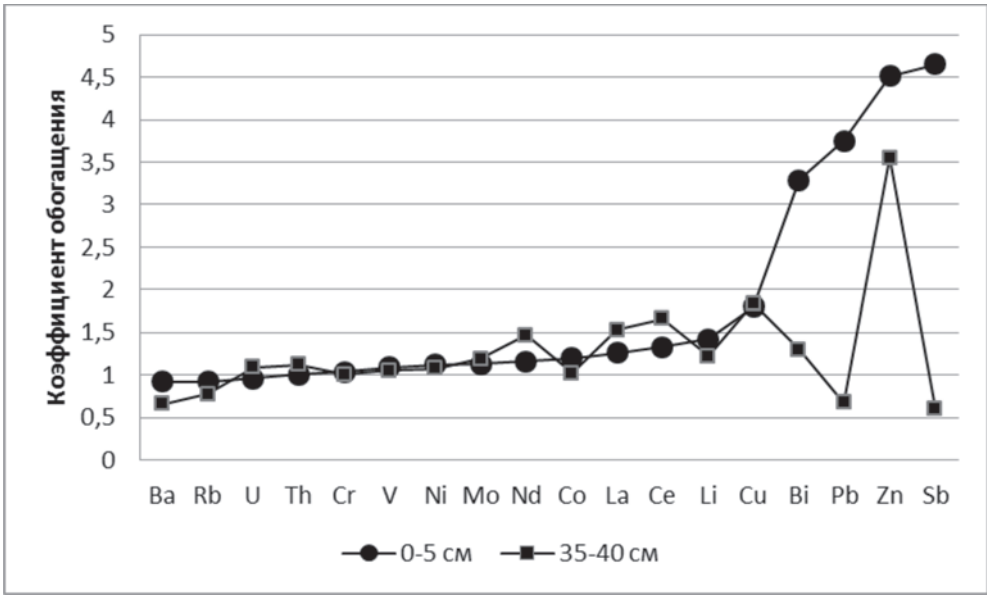


Рис. 2. Коэффициенты обогащения донных осадков поверхностного слоя (0–5 см) и слоя 35–40 см реперной станции оз. Пежихерье относительного среднего состава земной коры

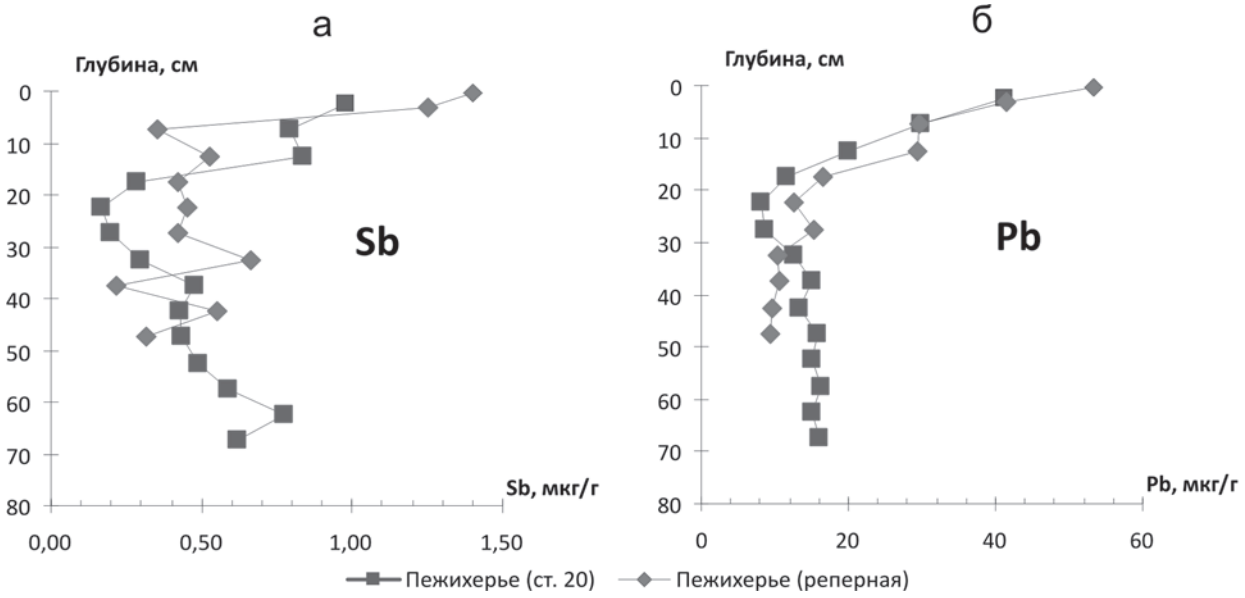


Рис. 3. Вертикальное распределение сурьмы (а) и свинца (б) в донных осадках озера Пежихерье

И. Ю. Николаевой, К. В. Филиной за помощь в анализе проб. Авторы благодарны администрации Кенозерского национального парка за поддержку в проведении полевых исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 11-05-98802_р_север и 11-05-00300-а), гранта НШ-618.2012.5, Программы фундаментальных исследований № 23 Президиума РАН (проект «Трансевропейский меридиональный морской эколого-геохимический разрез»).

Литература

1. *Алешинская А. С., Шевченко В. П., Матуль А. Г.* и др. Природные изменения в ЮЗ части Архангельской области за последние 200 лет: новые спорово-пыльцевые данные по оз. Святое // Геология морей и океанов. Материалы XX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии (Москва, 18–22 ноября 2013). М.: ГЕОС, 2013. Т. III. С. 122–126.

2. *Даувальтер В. А., Даувальтер М. В., Кашулин Н. А., Сандимиров С. С.* Химический состав донных отложений озер в зоне влияния атмосферных выбросов комбината «Североникель» / Геохимия, 2010. № 11. С. 1224–1229.

3. *Лисицын А. П.* Процессы в водосборе Белого моря: подготовка, транспортировка и отложение осадочного материала, потоки вещества, концепция «живого водосбора» // Система Белого моря. Т. I. Природная среда водосбора Белого моря. Отв. ред. А.П. Лисицын. М.: Научный мир, 2010. С. 353–445.

4. *Моисеенко Т. И., Даувальтер В. А., Ильяшук Б. П.* и др. Палеоэкологическая реконструкция ан-

тропогенной нагрузки / Доклады Академии наук. 2000. Т. 370, № 1. С. 115–118.

5. *Перельман А. И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.

6. Субетто Д. А. Донные отложения озер: палеолимнологические реконструкции. СПб: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2009. 343 с.

7. *Субетто Д. А., Шевченко В. П., Лудикова А. В.* и др. Хронология изоляции озер Соловецкого архипелага и скорости современного озерного осадконакопления / Доклады Академии наук, 2012. Т. 446, № 2. С. 183–190.

8. *Шевченко В. П., Алиев Р. А., Бобров В. А.* и др. Эоловый материал в природных архивах // Система Белого моря. Т. II. Водная толща и взаимодействующие с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера / Отв. ред. Лисицын А. П. М.: Научный мир, 2012. С. 70–107.

9. *Bindler R., Rydberg J., Renberg I.* Establishing natural sediment reference conditions for metals and the legacy of long-range and local pollution on lakes in Europe / Journal of Paleolimnology, 2011. V. 45. P. 519–531.

10. *Johansson K., Andersson A., Andersson T.* Regional accumulation pattern of heavy metals in lake sediments and forest soils in Sweden / The Science of the Total Environment, 1995. V. 160/161. P. 373–380.

11. *Rognerud S., Fjeld E.* Regional survey of heavy metals in lake sediments in Norway / Ambio, 1993. V. 22, № 4. P. 206–212.

12. *Rudnick R. L., Gao S.* Composition of the continental crust // Treatise on Geochemistry. V. 3: The crust. Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 1–64.

13. *Smol J. P.* Pollution of Lakes and Rivers: A Paleoenvironmental Perspective. London: Arnold, 2002. 208 p.

14. *Steinnes E., Friedland A. J.* Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge / Environmental Reviews, 2006. V. 14. P. 169–186.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Алексеева А. Н. 121
Аль-Хадж М. А. 301
Ананьев С. А. 229
Ананьева Т. А. 229
Антоновская Т. В. 210
Антошкина А. И. 165
Арбузов С. И. 221
Аухатов Я. Г. 168

Барановская М. А. 186
Батурин Г. Н. 76, 116
Бахтин А. И. 268, 271
Берг Н. В. 223
Билонижка П. М. 79
Блинова Е. В. 283
Бобров В. А. 124, 130
Боева Н. М. 68
Бойко Н. И. 171
Бондина С. С. 229
Бортников Н. С. 68
Брусницын А. И. 287
Брылина А. В. 235
Бугина В. М. 289
Бурдельная Н. С. 27
Бушнев Д. А. 27
Бычков А. Ю. 322

Викентьев И. В. 311
Володичева В. Д. 322
Выхристенко Р. И. 311

Галеев А. А. 245
Гараева А. А. 295
Генералова Л. В. 173
Георгиевский А. Ф. 289
Главатских С. П. 245
Гнидец В. П. 59
Гнилко О. М. 173
Гнилко С. Р. 173
Гончар А. Д. 292
Гончаренко О. П. 176, 186
Гордеев В. В. 119, 136
Гордина Р. И. 215
Горожанин В. М. 266
Григорчук К. Г. 59, 276
Гурский Ю. Н. 203

Даувальтер В. А. 316
Демина Л. Л. 139
Дубинчук В. Т. 76

Ескин А. А. 213

Жегалло Е. А. 68
Жмодик С. М. 309

Зайцева Л. В. 76
Закиров М. И. 62
Замирайлова А. Г. 179
Занин Ю. Н. 179
Зинчук Н. Н. 81, 93, 95

Иванова Т. И. 29, 181
Игнатьев Г. В. 181
Исаева Е. Р. 254

Карданова О. Ф. 83
Карпов Г. А. 83
Кашулин Н. А. 316
Климин М. А. 124
Клювиткин А. А. 147
Ковальчук М. С. 184
Кокрятская Н. М. 322
Кокшина Л. В. 232
Колокольцев В. Г. 235
Колотухин А. Т. 215
Колька В. В. 121
Кольчугин А. Н. 213
Компанец Г. С. 184
Копотева Т. А. 124
Коробов А. Д. 215, 238
Коробова Л. А. 215, 238
Королев Э. А. 213, 242, 268, 271
Корсакова О. П. 121
Котельникова Е. Н. 31
Кошелева В. А. 279
Кравчишина М. Д. 141, 147
Кривоногов С. К. 124
Кринин В. А. 254
Крицкий И. Л. 263
Кроль Л. А. 189
Кругляков В. В. 98
Крупенин М. Т. 295
Кузнецов О. Л. 155
Кулешов В. Н. 219
Куражковский А. Ю. 73
Кутенков С. А. 155

Лаврова Н. Б. 121
Леин А. Ю. 119
Леонова Г. А. 124, 130
Леонова Л. В. 245
Лисицын А. П. 133, 141, 147, 161
Лосева Э. И. 127
Лукашин В. Н. 151
Лукин А. Е. 51, 53
Лысенко В. И. 248

Маврин К. А. 176
Макеев А. Б. 86
Малахов Ф. А. 298
Малиновский А. И. 64
Мальцев А. Е. 124
Малюшко Л. Д. 189

Маслов А. В. 101, 106
Матташ М. А. 301
Меленевский В. Н. 130
Меркушова М. Ю. 110
Мизенс Г. А. 232
Мичурин С. В. 266
Мокеев М. В. 27
Мораховский В. Н. 56
Морозов В. П. 213
Московский Г. А. 176, 186
Мухин В. М. 215

Немировская И. А. 144
Никифоров А. Ю. 263
Николаева В. М. 271
Никулин И. И. 33, 110, 273
Новигатский А. Н. 147
Новиков В. М. 68

Онищенко С. А. 302

Петрова Д. И. 268
Печенкин И. Г. 251
Плотникова И. Н. 213
Погребной В. Т. 104
Подковыров В. Н. 106
Подобина В. М. 306
Покровский О. С. 136, 155
Политова Н. В. 147, 155
Предовский А. А. 37
Предтеченская Е. А. 189
Прохаска В. 295

Росляков Н. А. 309
Ростовцева Ю. В. 219
Рыбалко В. И. 221
Рябинкин С. В. 39

Савко А. Д. 110, 206
Сафронов В. Т. 193
Свидзинский С. А. 186
Свиридов В. А. 206
Селезнев А. А. 319
Сергеева Э. И. 279
Сиваш Н. С. 223
Скачек К. Г. 235
Смирнов А. Н. 292
Сокур Т. М. 89
Стадниченко С. Н. 225
Стародымова Д. П. 322
Столбова Н. Ф. 254
Сунгатуллин Р. Х. 62
Сухарев А. И. 257
Сюмар Н. П. 225

Тарасенко А. Б. 195
Тентюков М. П. 113
Тибилов И. В. 260
Ткачев Ю. А. 29, 42, 48
Толстобров Д. С. 121
Трубкин Н. В. 311
Тугарова М. А. 199
Тюкова Е. Э. 311

Файзиев А. Р. 298
Филиппов А. С. 147

Хамадиев Р. И. 71
Хасанов Р. Р. 71
Хусанов С. Т. 292

Цельмович В. А. 73
Цыкин Р. А. 229

Черкес Л. П. 210
Чупаков А. В. 322

Шадрина С. В. 263
Шваевский А. В. 79
Шеболкин Д. Н. 165
Шевченко В. П. 147, 155, 158, 322
Шелепов Д. А. .....
Шелепов Д. А. 176, 186
Шелехова Т. С. 121

Эдер В. Г. 179

Юдович Я. Э. 3

Ярмошенко И. В. 319

СОДЕРЖАНИЕ

Геохимия литогенеза: Сыктывкарский форум – 2014
Я. Э. Юдович 3

Вопросы методики

Катагенез органического вещества доманика и его моделирование по данным ^{13}C ЯМР спектроскопии керогена
Д. А. Бушнев, Н. С.Бурдельная, М. В. Мокеев 27

Функция распределения концентраций компонентов в геологических пробах
Т. И. Иванова, Ю. А. Ткачев 29

Возможности рентгенографии для идентификации природного органического вещества
Е. Н. Котельникова 31

Сопоставление больших массивов данных химических анализов коры выветривания железистых кварцитов Большетроицкого месторождения с петрографическими данными по керну методом самоорганизующихся карт Кохонена
И. И. Никулин 33

Некоторые условия эффективности изучения роли литогенеза в эволюции геологических процессов Земли
А. А. Предовский 37

Значение коэффициента Лейфмана – Вассоевича в геологии угля и его роль при решении уравнений материального баланса
С. В. Рябинкин 39

Степень восстановимости палеотемператур по палинологическим данным информационно-логическим и корреляционно-регрессионным методами
Ю. А. Ткачев 42

О терминологии, содержании и форме представления результатов анализа вещества и других количественных и полуколичественных измерений
Ю. А. Ткачев 48

Общие вопросы теории литогенеза

Пригожиниты – особый генетический тип флюидогенных минеральных агрегатов
А. Е. Лукин 51

Природа сухарных глин в контексте проблем эволюции биосферы и геохимии литогенеза
А. Е. Лукин 53

Седиментосфера Земли и Марса в аспекте регрессивно-креативной концепции
В. Н. Мораховский 56

Геохимическая диагностика петрофонда и климата

Эволюция условий мелового седиментогенеза в Причерноморско-Крымском палеобассейне
В. П. Гнидец, К. Г. Григорчук 59

Геохимическая характеристика каменноугольных пород Предуральского прогиба (на примере разреза Усолка)
М. И. Закиров, Р. Х. Сунгатуллин 62

Литохимия терригенных пород мела Западного Сахалина
А. И. Малиновский 64

Коры выветривания – индикаторы климатических обстановок (на примере Дальнего Востока России, Вьетнама и Сирии)
В. М. Новиков, Н. С. Бортников, Н. М. Боева, Е. А. Жегалло 68

Условия литогенеза пермских отложений по результатам изотопного анализа углерода в окаменевшей древесине
Р. Р. Хасанов, Р. И. Хамадиев 71

Влияние условий осадконакопления на процесс обогащения отложений космогенными минералами
В. А. Цельмович, А. Ю. Куражковский 73

Геохимическая диагностика вулканогенных продуктов

Графит, алмазы и благородные металлы в вулканических пеплах
Г. Н. Батурин , В. Т. Дубинчук, Л. В. Зайцева 76

Влияние вулканизма на формирование верхнемеловых и палеогеновых отложений в междуречье Бодрака и Качи (Крым)
П. М. Билонижка, А. В. Шваевский 79

О выветривании вулканогенного материала и его последующем накоплении в субаквальных условиях
Н. Н.Зинчук 81

Современная аргиллизация на термальных полях вулкана Кихпиныч (Камчатка)
Г. А. Карпов, О. Ф. Карданова 83

Пижемское титановое месторождение – флюидизатная кальдера в Пижемской депрессии (Средний Тиман)
А. Б. Макеев 86

Диагностика вулканогенного материала в аргиллитах верхнего венда и нижнего кембрия юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы
Т. М. Сокур 89

Геохимия процессов выветривания

Особенности выветривания пород различного состава
Н. Н. Зинчук 93

Выветривание кимберлитов в разных климатических обстановках
Н. Н. Зинчук 95

Кайнозойские коры выветривания (гальмиролиза) в океанических котловинах
В. В. Кругляков 98

Вариации величины CIA в глинистых породах верхней части верхнедокембрийского разреза Южного Урала
А. В. Маслов 101

Геохимические и минеральные индикаторы диагностики продуктов выветривания пород флюидизитового типа в общей с корой гранита элювиальной колонке в Щербаковском гранитном массиве (Приднепровский геоблок)
В. Т. Погребной 104

К сопоставлению «мировой кривой CIA» и вариаций CIA в глинистых породах рифея Учуро-Майского региона
В. Н. Подковыров, А. В. Маслов 106

Особенности формирования кор выветривания на железистых кварцитах КМА на примере Большетроицкого месторождения (Белгородская область)
А. Д. Савко, И. И. Никулин, М. Ю. Меркушова 110

Геохимическая активность атмосферы и аэрозольное загрязнение ландшафтов
М. П. Тентюков 113

Молодые осадки. Вопросы биогеохимии

Микроэлементы в современных углеродистых осадках морей и океанов
Г. Н. Батурин 116

Особенности микроэлементного состава наилка как переходной формы вещества между придонной взвесью и донными осадками на Енисейском профиле в Карском море
В. В. Гордеев, А. Ю. Леин 119

Элементный состав разнофациальных осадков из малых озёрных котловин побережья Белого моря (Северная Карелия, район Чупа)
О. П. Корсакова, В. В. Колька, А. Н. Алексеева, Д. С. Толстобров, Н. Б. Лаврова, Т.С. Шелехова 121

К вопросу о генезисе органического вещества сапропеля озера Очки (Южное Прибайкалье)
Г. А. Леонова, М. А. Климин, Т. А. Копотева, А. Е. Мальцев С. К. Кривоногов, В. А. Бобров 124

Диатомиты Прикамья
Э. И. Лосева 127

Трансформация органического вещества современных осадков по данным пиролиза
В. Н. Меленевский, Г. А. Леонова, В. А. Бобров 130

Нано- и микрочастицы в океанской седиментации

Микро- и наночастицы в геосферах Земли, новые направления в геохимии и седиментологии в морях и океанах
А. П. Лисицын 133

Новые данные о микро- и наночастицах в реках и на границе река–море (на примере Северной Двины, бассейн Белого моря)
В. В. Гордеев, О. С. Покровский 136

Оценка роли живого вещества в геохимии океана
Л. Л. Демина 139

Количество, состав и свойства рассеянного осадочного вещества (взвеси) в мировом океане
М. Д. Кравчишина, А. П. Лисицын 141

Геохимия углеводородов в седиментационных процессах в океане
И. А. Немировская 144

Вертикальные и горизонтальные потоки микро- и наночастиц в Белом море: 15 лет исследований
А. Н. Новигатский, А. П. Лисицын, В. П. Шевченко, А. А. Клювиткин, М. Д. Кравчишина, А. С. Филиппов, Н. В. Политова 147

Вертикальные потоки осадочного вещества в Каспийском море: первые прямые непрерывные определения
В. Н. Лукашин 151

Отложения верховых болот как природный архив поступления тяжелых металлов из атмосферы (на примере Иласского болота, Архангельская область)
Н. В. Политова, В. П. Шевченко, О. Л. Кузнецов, О. С. Покровский, С. А. Кутенков 155

Микро- и наночастицы в аэрозолях, снеге и льдах Арктики
В. П. Шевченко 158

Становление новой геохимии и седиментологии, взаимодействие внутренних и внешних геосфер в осадочном процессе: современный подход, этапы развития
А. П. Лисицын 161

Диагностика осадочных фаций

Генетическая интерпретация ооидных образований (на примере венлокских отложений южной части гр. Чернышева)
А. И. Антошкина, Д. Н. Шеболкин 165

Фации и полезные ископаемые областей опускания некомпенсированного типа
Я. Г. Аухатов 168

Об особенностях биогермного породообразования
Н. И. Бойко 171

Особенности осадконакопления и литогенеза в Предмармарошском седиментационном бассейне (Украинские Карпаты)
О. М. Гнилко, С. Р. Гнилко, Л. В. Генералова 173

Условия формирования калийно-магниевых солей верхнепермского Калининградско-Гданьского солеродного бассейна (по результатам изучения включений в минералах)
О. П. Гончаренко, Г. А. Московский, Д. А. Шелепов, К. А. Маврин 176

Состав и условия формирования среднеюрских отложений северо-восточной части Западно-Сибирской плиты
А. Г. Замирайлова, Ю. Н. Занин, В. Г. Эдер 179

Геохимия сланценосных отложений Чим-Лоптюгского месторождения Мезенского бассейна
Г. В. Игнатьев, Т. И. Иванова 181

Медь в раннедевонской, позднеюрской и неогеновой красноцветно-терригенных субформациях Украины
Г. С. Компанец, М. С. Ковальчук 184

Специфические черты геохимии заключительных стадий галогенеза в тупиковой части Предуральско-Прикаспийского солеродного бассейна
Г. А. Московский, О. П. Гончаренко, С. А. Свидзинский, М. А. Барановская, Д. А. Шелепов 186

Особенности формирования баженовской свиты в центральных и юго-восточных районах Западно-Сибирской плиты по данным факторного анализа
Е. А. Предтеченская, Л. Д. Малюшко, Л. А. Кроль 189

Углеродсодержащие породы раннего докембрия
В. Т. Сафронов 193

Особенности строения и обстановки формирования верхнефранских отложений восточной части Главного девонского поля
А. Б. Тарасенко 195

Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатных микробиолитах
М. А. Тугарова 199

Процессы диагенеза

О процессах катионного обмена и аутигенного минералообразования на ранних стадиях литогенеза во внутренних морях
Ю. Н. Гурский 203

О генезисе цеолитов в мезокайнозойских отложениях Воронежской антеклизы
А. Д. Савко, В. А. Свиридов 206

Геохимия стадиального катагенеза

Аутигенные минералы на стадии катагенеза в терригенных среднедевонско-франских отложениях юга Печоро-Кожвинского мегавала Тимано-Печорской провинции
Т. В. Антоновская, Л. П. Черкес 210

Некоторые особенности литологического строения доманиковых толщ Татарстана
А. Н. Кольчугин, В. П. Морозов, Э. А. Королев, А. А. Ескин, И. Н. Плотникова 213

Альбитизация плагиоклазов терригенных отложений Западной Сибири – показатель геодинамической обстановки континентального рифтового литогенеза
А. Д. Коробов, Л. А. Коробова, А. Т. Колотухин, В. М. Мухин, Р. И. Гордина 215

Стабильные изотопы ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) карбонатов как индикаторы постседиментационных изменений (миоцен восточного паратетиса, Керченско-Таманский регион)
Ю. В. Ростовцева, В. Н. Кулешов 221

Влияние угольного метаморфизма на поведение Sc, REE, Th, U в углях Табасского бассейна, Иран
В. И. Рыбалко, С. И. Арбузов 221

Рассольный катагенез

Пути формирования рудной минерализации в пределах Ухтинской антиклинальной структуры
Н. В. Берг, Н. С. Сиваш 223

Рассольный катагенез нижнепермских отложений юго-востока Днепровско-Донецкой впадины
Н. П. Сюмар, С. Н. Стадниченко 225

Флюидный литогенез

Аргиллизитовые флюидолиты Торгашинского месторождения известняка (Восточный Саян) и их минералого-геохимические особенности
С. С. Бондина, С. А. Ананьев, Т. А. Ананьева, Р. А. Цыкин 229

Флюидный катагенез палеозойских граувакк Боровской (юго-запад Западной Сибири) и Магнитогорской (Южный Урал) структур
Л. В. Кокшина, Г. А. Мизенс 232

Эпигенетические преобразования юрских углей на Западно-Сибирской плите
К. Г. Скачек, В. Г. Колокольцев, А. В. Брылина 235

Флюидный литогенез и гидротермальные титанистые минералы в породах чехла Западной Сибири
А. Д. Коробов, Л. А.Коробова 238

Литогенетические преобразования пород-покрышек над битумной залежью Сюкеевского месторождения в зонах прорывов газоводных флюидов
Э. А. Королев 242

Новые данные об ископаемом аналоге углеводородного высачивания п. Арамашево (Средний Урал)
Л. В. Леонова, С. П. Главатских, А. А. Галеев 245

Современная дегазация и процессы седиментации галечников в подводной части пляжной зоны бухты Ласпи (Южный Берег Крыма)
В. И. Лысенко 248

Прикладное значение флюидного литогенеза
И. Г. Печенкин 251

Литогеохимические особенности разреза средней, верхней юры зоны сочленения Сидоровского мегавыступа и Пакулихинской моноклинали
Н. Ф. Столбова, В. А. Кринин, Е. Р. Исаева 254

Признаки гидротермального литогенеза отложений неокома осадочного чехла Большехетской синеклизы (Западная Сибирь)
А. И. Сухарев 257

К геохимии рудных элементов в осадочных толщах чукотских мезозоид
И. В. Тибилов 260

Стилолиты в вулканогенных породах
С. В. Шадрина, И. Л. Крицкий, А. Ю. Никифоров 263

Инфильтрационный эпигенез

О генезисе гипса в разрезе Верхняя Кардаиловка – кандидате на GSSP для границы C_1v-s
В. М. Горожанин, С. В. Мичурин 266

Процессы рециклизации минерального вещества в зоне гипергенеза
Э. А. Королев, А. И. Бахтин, Д. И. Петрова 268

Геохимические условия образования экзогенных минералов зоны гипергенеза в верхнеюрских отложениях Среднего Поволжья
Э. А. Королев, А. И. Бахтин, В. М. Николаева 271

Геохимические особенности карстовых полостей Вишерского алмазоносного района (Западный Урал)
И. И. Никулин 273

Нафтогенез

Литофлюидодинамика эксфильтрационного катагенеза
К. Г. Григорчук 276

Особенности распределения органического углерода, метана и тяжелых углеводородов в донных осадках Восточно-Приновоземельского-1,2 лицензионных участков, расположенных в юго-западной части Карского моря
В. А. Кошелева, Э. И. Сергеева 279

Рудогенез

Участие осадочного покрова в трансформации состава растворов во впадине Гуаймас Калифорнийского залива
Е. В. Блинова 283

Геохимические особенности марганцевоносных осадков различного генезиса
А. И. Брусницын 287

Геохимические и другие показатели фосфатов Окино-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна (ОХФБ)
А. Ф. Георгиевский, В. М. Бугина 289

О признаках тектонометасоматического процесса в палеозойских осадочных отложениях Западного Узбекистана
А. Д. Гончар, А. Н. Смирнов, С. Т. Хусанов 292

Изотопно-геохимические особенности эпигенетического кварца в гидротермально-метасоматических образованиях на Саткинском магнезитовом месторождении (Южный Урал)
М. Т. Крупенин, В. Прохаска, А. А. Гараева 295

Месторождение мраморного оникса Патру и особенности его генезиса (Центральный Таджикистан)
Ф. А. Малахов, А. Р. Файзиев 298

Гидротермально-осадочное барит-полиметаллическое оруденение в мезозойских отложениях бассейна Вади Аль-Масила (Йемен)
М. А. Матташ , М. А. Аль-Хадж 301

Геохимия золотоносных черных сланцев (месторождение Голец Высочайший, Ленский золотоносный район)
С. А. Онищенко 302

Литологическая и микрофаунистическая характеристика Нарымского железорудного горизонта Западной Сибири
В. М. Подобина 306

Гипергенная геохимия урана и типы его гидрогенных месторождений
Н. А. Росляков, С. М. Жмодик 309

Сульфидная минерализация вмещающих терригенных пород золото-кварцевых месторождений
Е. Э. Тюкова, И. В. Викентьев, Н. В. Трубкин, Р. И. Выхристенко 311

Техногенные процессы. Экологическая геохимия

Формирование химического состава донных отложений озера Имандра в зоне деятельности горно-перерабатывающей промышленности
В. А. Даувальтер, Н. А. Кашулин 316

Современные техногенные отложения как индикатор экологического состояния урбанизированной среды
А. А. Селезнев, И. В. Ярмошенко 319

Особенности геохимии микроэлементов в донных осадках озера Пежихерье (юго-западная часть Архангельской области)
В. П. Шевченко, А. Ю. Бычков, В. Д. Володичева, Н. М. Кокрятская, Д. П. Стародымова, А. В. Чупаков 322

ГЕОХИМИЯ ЛИТОГЕНЕЗА

Материалы Российского совещания с международным участием

Компьютерная верстка:
Р. А. Шуктомов

Технический редактор:
О. В. Габова

Компьютерный набор. Подписано в печать 19.02.2014
Бумага офсетная. Печать РИЗО.
Тираж 150 Усл. печ. л. 42 Заказ 924

Издательско-информационный отдел
ИГ Коми НЦ УрО РАН
167982, ГСП-2, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
geoprint@geo.komisc.ru