



СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

Материалы совещания

ТОМ 3

Иркутск
2012

**Российская Академия Наук
Сибирское отделение РАН
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
Российский Фонд Фундаментальных Исследований**

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИИ

Материалы Всероссийского совещания
(с участием иностранных ученых),
посвященного 95-летию со дня рождения академика Л.В.Тausона

22-26 октября 2012 г.

г. Иркутск

ТОМ 3

- **ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАГЕНИЯ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ГИС-ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ И ОЦЕНКЕ РУДНЫХ РАЙОНОВ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ.**
- **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.**

Иркутск
2012

УДК 550.4:550.42

Современные проблемы геохимии: Материалы Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых. – Иркутск: Издательство Института географии им. В.Б.Сочавы СО РАН, 2012. – В 3-х томах. – Т. 3. – 297 с.

В книгах представлены труды Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых), посвященного 95-летию со дня рождения академика Л.В.Таусона. Организатором совещания является Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН. В работах участников совещания представлены результаты исследований по приоритетным направлениям научных исследований РАН и СО РАН в области Наук о Земле, по инициативным проектам Российского Фонда Фундаментальных Исследований, других российских и международных научных фондов, по Федеральным Целевым Программам, Ведущим Научным Школам, Интеграционным проектам РАН и СО РАН. В трудах совещания нашли отражение итоги новейших геохимических исследований ученых из ряда стран СНГ.

Содержание 3 томов материалов соответствует тематике научных сессий конференции:

Том 1.

- Геодинамика, тектоника и плюмовый магматизм.
- Геохимические исследования окружающей среды и палеоклиматических изменений. Биогеохимия природных процессов.

Том 2.

- Магматизм различных геодинамических обстановок и мантийно-коровые процессы при их формировании. Связь процессов рудообразования с эволюцией магматизма, метаморфизма и метасоматоза.
- Геохимия изотопов, геохронология и аналитические методы в приложении к процессам мантийно-корового взаимодействия вещества и рудогенеза.

Том 3.

- Геохимия и минерогения рудно-магматических систем, геохимические методы поисков. Моделирование и ГИС-технологии при изучении и оценке рудных районов и месторождений.
- Экспериментальное и физико-химическое моделирование геохимических и технологических процессов.

Председатель Оргкомитета совещания:
академик РАН Михаил Иванович Кузьмин

Зам. председателя совещания:
чл.-корр. РАН Шацкий Владислав Станиславович
д.г.-м.н. Спиридонов Александр Михайлович

Ученый секретарь совещания:
к.х.н. Пархоменко Ирина Юльевна

Ответственный редактор материалов совещания:
к.г.-м.н. Зорина Лидия Дмитриевна

Проведение совещания и издание материалов совещания поддержано РФФИ
(грант № 12-05-06092-г)

Спонсоры совещания ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и ООО «Брукер»

Утверждено к печати Ученым советом ИГХ СО РАН.

ISBN
ISBN

(Том 3)
© ИГХ СО РАН, 2012

**ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАГЕНИЯ РУДНО-
МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ,
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ.
МОДЕЛИРОВАНИЕ И
ГИС-ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ И
ОЦЕНКЕ РУДНЫХ РАЙОНОВ И
МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ БАЗЫ ДАННЫХ ПЛОЩАДИ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ

Алмаз Я.А., Кузнецова Л.Г., Спиридонов А.М.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

В условиях развития современной геологии, оперирующей огромными объемами эмпирических данных, многие страны пришли к необходимости активного использования в этой деятельности геоинформационных систем, способных вместить разнородную информацию различной наполненности, переработать и оценить данные. Современные базы данных (БД) являются основой многочисленных информационных систем. Информация, накопленная в них, является чрезвычайно ценным материалом, и в настоящий момент широко распространяются методы обработки БД с позиции извлечения из них новых знаний, методов, которые связаны с обобщением и различными дополнительными способами обработки данных. Базы данных в этой концепции выступают еще и как хранилища информации. Наиболее значимым становится так называемый интеллектуальный анализ данных, что относится к вопросам анализа и прогнозирования проделанной исследовательской деятельности. Здесь интерес представляет интеграция методов интеллектуального анализа данных с технологией оперативной аналитической обработки данных, используя многомерное представление агрегированных геоданных для быстрого доступа к важной информации и дальнейшего ее анализа.

Актуальность разработки информационно-аналитической БД заключается в предоставлении программного продукта для управления имеющейся базы геоданных, что позволит осуществлять легкий поиск любой специализированной информации (геологическое положение, химический состав, петрография и т.д.), а так же ряд операций по ее анализу. Информационная система позволит автоматически заносить вводимые пользователем данные в таблицы БД, изменять структуру таблиц (добавление/удаление записей) и ускорит просмотр записей, графиков, картографической информации, а также имеющихся в наличии описаний по объекту с учётом проделанной работы. При использовании информационной системы значительно снизится трудоёмкость ведения БД по исследуемым объектам. Предлагаемое к внедрению программное обеспечение должно обеспечить автоматизацию функций специалистов института, исполняющих свои полномочия в соответствии с требованиями нормативных правовых актов, регулирующих деятельность ИГХ СО РАН.

На первом этапе работ по проекту была поставлена конкретная задача – создать модуль автоматизированной информационно-справочной базы данных (АИС БД) на примере площади редкометалльного рудопроявления Мунгутуйн Цааган Дурулж (МЦД), отражающую в себе результаты нашего геохимического изучения магматических, метаморфических, осадочных горных пород и рудных образований, а также сведения предыдущих исследователей. В первую очередь, для решения поставленной задачи был проведен анализ процесса получения, хранения, обработки данных подразделения, а также имеющиеся ресурсы вычислительной сети Института. Целью работы является разработка проекта, который позволит обеспечить повышение качества работы в подразделениях и сократить время получения информации, требуемой для поиска геоданных и их обработки в ГИС системах. Один из важных аспектов – это удобное распределение ресурсов и редактирование данных с внесением в системный журнал для проведения статистических работ и дальнейшего улучшения производства, что даст экономическую эффективность. Информационную модель построили в результате исследования, оптимизации процессов, структуры информационного обеспечения, постановки и определения объекта автоматизации.

Предметом исследования явились данные, полученные в полевой период экспедиционных работ на территории Центральной Монголии на площади редкометалльного

проявления Мунгутийн Цааган Дурулж (МЦД), залицензированной Компанией «Литий Майнинг». Структурно-геологически площадь проявления Li-F гранитоидов МЦД принадлежит Идермегскому террейну пассивной континентальной окраины [Badarch и др., 2002], обрамляющему с юго-востока кратонный террейн Ерендаваа. В легенде геодинамической карты Северо-Восточной Азии оба террейна являются составными частями Аргунского супертеррейна [Парфенов и др., 1999], или микроконтинента Амурия [Зоненшайн и др., 1990], причленившегося к окраине Сибирского палеоконтинента на рубеже позднего палеозоя-раннего мезозоя в результате закрытия Монголо-Охотского палеоокеанического бассейна [Парфенов и др., 2003]. Рассматриваемая территория Li-F редкометалльного проявления МЦД является частью внутриконтинентального орогенного пояса. В его строении принимают участие, главным образом, осадочные породы – известняки, интродуцированные порфиридные биотитовые граниты, гранодиориты, дайки габбро, диориты и редкометалльные граниты. За пределами рудного участка в радиусе 2 км отмечаются выходы щелочных гранитов, сиенитов и трахидацитов. Жильные тела Li-F редкометалльных гранитоидов МЦД сконцентрированы на площади около 0.5 км и пространственно приурочены к небольшим овальным выходам порфиридных биотитовых гранитов, прослеживающихся вдоль линейных зон разломов и представляющих гребнеподобные выступы залегающего на глубине массива. Связь выходов жил литиевослюдястых лейкогранитов с порфиридными биотитовыми гранитами обусловлена их внедрением по субпараллельным разломам северо-западного простирания, трассирующим зоны контактов биотитовых гранитов с вмещающими мраморизованными известняками. Все жильные тела лейкогранитов имеют северо-восточное падение, их длина варьирует от 200 до 400 м, ширина от 1 до 5 м.

Принцип организации предметной области. Любая проба, хранящаяся в шкафу, имеет следующие параметры: автор, место, дата/год сбора, порода, ключевые слова, фракция, вес и т.д. Каждая проба может присутствовать в нескольких экземплярах, имея уникальный номер, также ведется картотека хозяина проб. О каждом хозяине заносятся следующие сведения: ФИО, подразделение, отдел, лаборатория, группа, звание, степень, адрес, телефон, e-mail. Каждому хозяину присваивается индивидуальный номер. В случае работы с пробой в каталоге остается карточка, в которой указана дата проделанной работы, дата предполагаемого возврата пробы (штуфа, шлифа и т.д.), анализа и индивидуальные примечания. При возврате проб во вкладыше отмечается срок возврата и результат.

Информационная база состоит из 2-х взаимосвязанных частей: немашинной (часть системы, воспринимаемая человеком без ЭВМ – документы, акты, полевые дневники, шлифы, анализы, устная информация) и внутримашинной (содержится на машинных носителях и состоит из файлов). Техническое обеспечение – компьютеры, средства коммуникации и оргтехника.

Была рассмотрена существующая информационная инфраструктура, для того, чтобы, не меняя ее кардинально и внося необходимые дополнения, приспособить для целей создания БД по геологическим и геохимическим материалам рудопроявления Мунгутийн Цааган Дурулж (Центральная Монголия). Первичные материалы были сгруппированы в единую БД, состоящую из общего списка отобранных при полевых работах проб с их координатами на местности и привязанных к этому списку таблиц со специализированными данными. В рамках работы была предложена структура цифровой геологической модели: информационный блок и аналитический блок. Информационный блок является основой для построения цифровой геологической модели и включает в себя фактографическую (общие, структурно-морфологические, вещественно-технологические и др. сведения), а также картографическую (топографическая основа, геологические карты, гипсометрические и подсчетные планы) информацию. Общая структура процесса создания геологической модели состоит из нескольких этапов: вначале ведется разработка структуры базы данных для хранения первичной информации по данным геологической разведки и далее идет наполнение базы информацией геологического опробования. После делается статистический

анализ первичных геологических данных, исправление ошибок, группировка данных, заверка базы, выявление закономерностей. Также желательно выделение и оконтуривание рудных и нерудных интервалов по стратиграфическому принципу. Делается уточнение интервалов по значениям бортового содержания (интерпретация геологических данных) и уточнение границ пространственного размещения пород с учетом тектонических нарушений. Затем каркасное моделирование месторождения (выделение рудных тел и пород сопутствующей вскрыши, моделирование пластов, аномалий, ловушек и пр.), моделирование содержания компонентов математическими методами и уточнение контуров распространения пород на месторождении по заданным кондициям. Аналитический блок отвечает за подготовку и первичную обработку геологической информации, за выполнение основных построений сеточной модели, реализуемой входящими геохимическими анализами и прогнозами, алгоритмом создания модели с использованием функции для построения геологических поверхностей и тел структурно-стратиграфического каркаса. Для внесения аналитических данных в общую базу вся информация должна быть унифицирована: введены ключевые обозначения аналитических блоков, упорядочена последовательность химических элементов, содержания химических элементов переведены в г/т. В отдельные таблицы сведена информация о времени, месте, виде аналитического метода, использованном приборе и чувствительности метода для всего ряда присутствующих химических элементов. И в результате к каждому проиндексированному блоку создать таблицы: результаты анализов геохимических проб массива, общая характеристика геохимической пробы массива, общая характеристика массива геохимических проб и т.д. Такую структурированную информацию станет возможным объединить и в территориальные блоки и при необходимости путем запросов ее можно вывести в виде таблиц. Предполагая что, разрабатываемая автоматизированная информационная система (АИС) будет работать с единообразной геоинформацией, то была сформулирована структура центральной БД, средства формирования записей в таблицы, оформление.

Общая концепция – это реализация информационной системы хранения и обработки информации геолого-геохимических изысканий. Результат проведенных исследований объекта автоматизации определил цель, задачи и принципы создания системы, требования к нормативному и организационному обеспечению системы и состав информационных систем и порядок их взаимодействия. Анализ предметной области позволил определить, какие данные будут содержаться в БД МЦД. По технологии обработки данных система будет являться распределенной, по способу доступа с локальным доступом, в дальнейшем с сетевым доступом. Выстроенная рациональная БД будет на основе платформы PostgreSQL. По степени универсальности информационно-справочная система ориентирована на определенную предметную область и создается для использования в конкретном случае.

Основные задачи для решения поставленной цели: разработать АИС для обработки и обеспечения удобного поиска нужной геоинформации о геообъектах, о проведенных работах на местности – площади редкометалльного рудопроявления Мунгутийн Цааган Дурулж. Спроектировать и поддерживать целостность при реализации проекта (взаимосвязанность и координация АИС и её интеграционных решений). Хранимые потоки информации являются информационным обеспечением. Информация формируется в результате обработки данных. Техническое задание распространяется на разработку программы БД МЦД, предназначенной для сбора и хранения информации научно-исследовательских работ подразделения. Предполагается, что эта программа облегчит работу сотруднику ИГХ СО РАН, позволит получать необходимую информацию о месторождении: географические координаты, описание проб, произведенные анализы, картографическое изображение, специализированную литературу и т.д., обеспечит более быстрый поиск по установленным запросам.

Одним из важных результатов является разработка модели хранения геолого-геохимических данных по площади МЦД, имеющей гибкую структуру и учитывающей различие в подходе пользователей к системе: описание основных классов используемых в системе объектов (точки наблюдения, геологические тела, результаты геохимических

анализов и петрографического описания и т.д.), реализация связи между ними; внедрение средств распределения прав доступа к информации, поддерживающих многопользовательскую работу с данными; добавление инструментов экспорта и импорта данных из распространённых форматов для заполнения системы архивными данными, результатами полевых и камеральных работ; возможность сопровождения данных ссылками на публикации, добавление фотографий объектов исследований. База знаний при любом геолого-геохимическом исследовании, послойном моделировании, построении геологических карт существовала ранее в виде отчетов, описаний методик, используемых уравнений, критериев, алгоритмов. Компьютерная геолого-геохимическая модель и технология её создания даст дополнительные возможности, связанные с тем, что все составляющие модели, в том числе и база знаний, формируются и существуют в единой информационной и вычислительной среде и могут быть доступны на всех этапах работы с моделью. Особенностью БД является наличие в ней технологий и методик, а также последовательности построения модели интегрированной геолого-геохимической интерпретации. БД геологической модели представляется в виде двух разделов – технологических знаний и геохимических знаний. Технологические знания – это набор и последовательность операций геолога, использование которых приводит к построению данной модели, а также алгоритмы и запросы БД, алгоритмы обработки и интерпретации данных ГИС. Геохимические – это корректировки модели, которые геолог вносит или использует в ручном или полуавтоматическом режиме при построении этой модели.

Приведенный материал освещает постановочную задачу по разработке БД МЦД (сведения по исследованиям, пробы, штуфы, шайбы, шлифы, петрографическое и минералогическое описания, петрохимические и геохимические исследования, аналитические работы, картографическое отображение объектов) по материалам редкометалльного рудопроявления МЦД. В соответствии с заданием проекта после реализации всех этапов проектирования перед нами окажется система, которая, опираясь на постоянно пополняемые и расширяемые геохимические БД (фактографическая, картографическая и текстовая), будет давать возможность обрабатывать их с точки зрения геологического происхождения и географических координат, а также обеспечивать многовариантность обработки исходной информации и воспроизводимость результатов. В процессе построения модели формируется структурированная БД, которая обеспечивает высокую технологичность рабочего процесса на всех этапах моделирования и образует единую информационную среду для анализа полевых и аналитических данных. Фактически БД геохимической модели является центральным звеном всего процесса построения модуля. Исходные данные всегда имеют ограниченную достоверность и могут корректироваться на всех этапах построения модели, пополняя геологический банк данных.

Литература

Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М. Тектоника литосферных плит территории СССР. Т. 1. – М.: Недра, 1990. – 328 с.

Парфенов Л.М., Попеко Л.И., Томуртого О. Проблемы тектоники Монголо-Охотского складчатого пояса // Тихоокеанская Геология. 1999. Т. 18. № 5. С. 24-43.

Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И., Бадарч Г., Беличенко В.Г., Булгатов А.Н., Дриль С.И., Кириллова Г.Л., Кузьмин М.И., Ноклеберг У., Прокопьев А.В., Тимофеев В.Ф., Томуртогоо О., Янь Х. Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2003. № 6. С. 7-41.

Badarch G., Cunningham W.D., Windley B.F. A new terrane subdivision for Mongolia: implications for the Phanerozoic crustal growth of Central Asia // Journal of Asian Earth Sciences. 2002. V. 21. P. 87-110.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАСОМАТИТАХ И РУДАХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ТОЛЩАХ ЗАПАДНОЙ КАЛБЫ

Ананьев Ю.С.

Томский политехнический университет, г. Томск, e-mail: AnanyevYS@ignd.tpu.ru

Редкоземельные элементы традиционно рассматриваются как геохимические индикаторы тех или иных магматических процессов. Однако для метасоматических и сопровождающих гидротермальнорудных ассоциаций в черносланцевых толщах информация о поведении редкоземельных элементов (РЗЭ) крайне ограничена.

Западно-Калбинская металлогеническая зона Зайсанской складчатой системы (Восточный Казахстан) вмещает 18 золоторудных полей, расположенных в поперечно-диагональных структурах II порядка одноименного складчато-рифтогенного пояса. Рудные поля объединяются в три структурно-морфологические группы: 1) рудные поля с жильно-кварцевым и штокверковыми типами руд в терригенных, вулканогенных и карбонатных толщах карбона, габбро-плагиигранитных массивах; 2) рудные поля, представленные минерализованными сульфидными зонами в углеродистых терригенных толщах карбона; 3) рудные поля комбинированного типа, включающие кварцевые жилы, штокверки, золото-пирит-арсенопиритовые залежи в различных терригенно-вулканогенных толщах и интрузивах [Коробейников, Масленников, 1994].

Редкоземельные элементы изучались в метасоматических и рудных образованиях Баладжальского, Кызыловского и Эпинского золоторудных полей черносланцевого типа.

Для Баладжальского рудного поля характерно развитие вкрапленного, прожилково-вкрапленного и жильного типы оруденения как в теле габброидного массива, так и в его экзоконтактной части в черносланцевой толще нижнего карбона [Ананьев, Коробейников, 2009].

Среди многочисленных золоторудных объектов Кызыловского рудного поля по величине разведанных запасов выделяется месторождение – Бакырчик, которое приурочено к системе сближенных субширотных разрывных нарушений, образующих Кызыловский надвиг. Полого падающая на север Кызыловская зона смятия разбита на отдельные блоки разрывами северо-западного и северо-восточного направлений, что создает мозаично-блоковое строение рудного поля [Антонов, 2010]. Основные рудные тела месторождения сложены прожилково-вкрапленными и вкрапленными золото-пирит-арсенопиритовыми ассоциациями в апочерносланцевых березитах.

В пределах рудного поля Эспе известно более 20 золотоносных кварцевых жил. Жилы имеют невыдержанную мощность и занимают секущее положение с вмещающими черносланцевыми породами молассовой формации среднего карбона.

В основу исследований положены данные, полученные методами масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой (ISP–MS) и инструментального нейтронно-активационного анализа. Аналитические исследования выполнялись в химико-аналитическом центре «Плазма» (аттестат аккредитации РОСС RU № 0001.516895 от 21.05.2008), г. Томск (ISP–MS); в лаборатории ядерно-геохимических исследований кафедры полезных ископаемых и геохимии редких элементов Томского политехнического университета.

Все формационные типы метасоматитов в черносланцевых толщах карбона проявились в пределах Баладжальского рудного поля и одноименного месторождения. Здесь получили распространение альбит-амфиболовые метадиориты магматического этапа, кварц-полевошпатовые автометасоматиты и поздние пропилиты и листвениты-березиты [Ананьев, 2010].

Все формационные типы метасоматических образований характеризуются преобладанием легких лантаноидов над тяжелыми (рис. 1). Аномалии церия в метасоматитах не выражены, что позволяет предполагать участие магматогенных флюидов в формировании

месторождения. В целом, тренды распределения РЗЭ в метасоматитах, унаследуют особенности распределения элементов в подвергшихся метасоматическим преобразованиям габбро кунушского комплекса. При этом, максимальные суммарные концентрации РЗЭ обнаруживают кварц-полевошпатовые автометасоматиты (221-242 г/т), а минимальные – березиты (88-78 г/т). Наблюдается закономерное снижение уровня концентраций РЗЭ от ранних щелочных кварц-полевошпатовых к поздним кислотным листовенитам-березитам, что указывает на низкую концентрацию РЗЭ во флюиде и определенную подвижность РЗЭ в гидротермальном процессе.

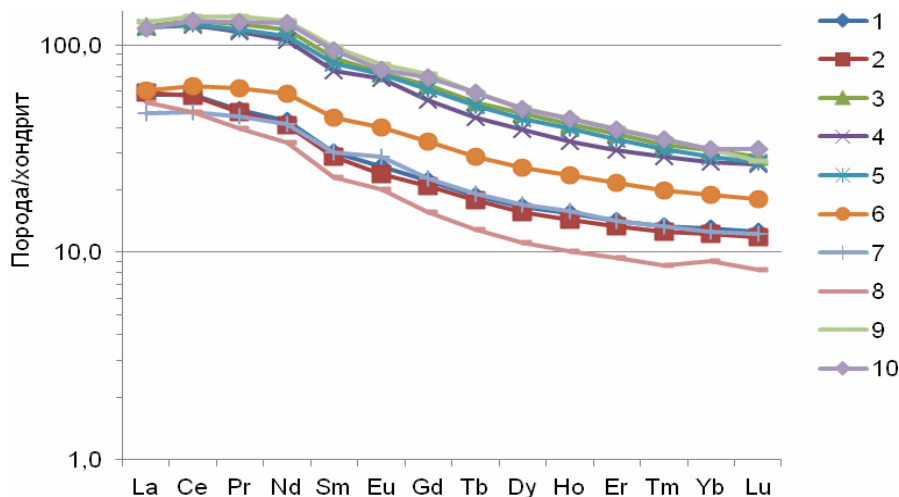


Рис. 1. Распределение редкоземельных элементов в апогаббровых метасоматитах. 1, 2 – альбит-амфиболовые метадiorиты; 3-5 – апогаббровые кварц-полевошпатовые метасоматиты. Метасоматические зоны: 3 – внешняя, 4 – промежуточная, 5 – внутренняя. 6 – апогаббровые пропилиты. 7 и 8 – апогаббровые березиты. Метасоматические зоны: 7 – промежуточная, 8 – внутренняя. 9 и 10 – неизмененное габбро

Европиевая аномалия у метасоматитов близка к 1, но закономерно меняется от 0,96-0,99 у ранних альбит-амфиболовых метадiorитов до 1,05-1,11 у поздних березитов, что свидетельствует о слабой относительной окисленности флюида на начальном этапе метасоматоза и его последующего незначительного относительного восстановления.

В пределах Кызыловского рудного поля изучено вертикальное распределение РЗЭ в верхней части 9 рудного тела месторождения Бакырчик. Пробы для аналитических исследований отбирались в подземных и поверхностных горных выработках и по керну буровых скважин. Вертикальный размах опробования составил около 120 м, по падению рудного тела более 250 м. Неизмененные алевропесчаники отбирались на поверхности на удалении 8-10 км от месторождения в блоках, не затронутых гидротермальными процессами.

Уровень концентраций РЗЭ в золотых рудах колеблется от 70 до 122 г/т, при этом максимально обогащенными оказываются руды верхних горизонтов. На всех горизонтах установлено преобладание легких лантаноидов над тяжелыми и промежуточными, а также промежуточных над тяжелыми. Европиевая аномалия на всех горизонтах слабо отрицательная. При этом ее величина увеличивается по восстанию рудного тела, что свидетельствует об относительном «окислении» металлоносного флюида за счет его взаимодействия с поровыми растворами вмещающих пород. Цериевая аномалия относительно слабо положительная.

Нормирование содержания РЗЭ на эдукт позволяет выявлять участки относительного привноса/выноса элементов. Так, нормирование РЗЭ на неизмененные алевропесчаники показал (рис. 2) относительный вынос всех РЗЭ с горизонта +254 м, частичный вынос с горизонта + 288 м, и фиксацию всех элементов на верхнем горизонте +405 м.

Такая вертикальная дифференциация РЗЭ в рудном теле, вероятно, обусловлена гравитационным фактором, а невысокие различия в концентрациях лантаноидов на разных горизонтах, вероятно, указывают на значительный вертикальный размах процесса, сформировавшего рудные тела месторождения.

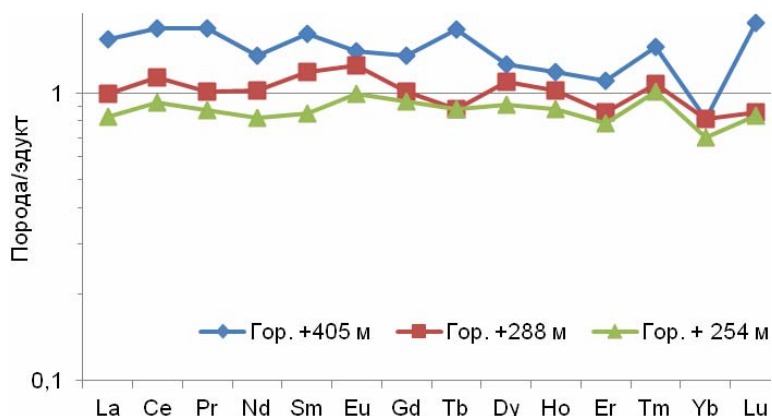


Рис. 2. Распределение РЗЭ в рудах месторождения Бакырчик. 9-ое рудное тело

В пределах рудного поля Эспе известны жильные месторождения золота. Изучено распределение РЗЭ в березитах, сопровождающих жилу Северную на трех горизонтах – +60, +180 и +240 м.

Изучение закономерностей латерального распределения РЗЭ в березитах показало, что их суммы лежат в пределах 41-63 г/т. При этом минимальные концентрации элементов обнаруживаются во фронтальной части метасоматической колонки, а максимальные – в тыловой, что свидетельствует о привносе РЗЭ в березиты в метасоматическом процессе. Также закономерно меняются и суммы легких, промежуточных и тяжелых лантаноидов – максимальные концентрации обнаруживаются в тыловой зоне, а минимальные – во фронтальной. Соотношение легких, промежуточных и тяжелых лантаноидов позволяет говорить о дифференциации РЗЭ в метасоматической колонке: доля легких лантаноидов максимальна во фронтальной части колонки, а тяжелых – в тыловой. Такое распределение РЗЭ мог обеспечить только калиевый метасоматоз [Балашов, 1976].

Суммы всех групп РЗЭ в березитах незначительно увеличиваются по восстанию жилы с 58 г/т на горизонте +60 м до 67 г/т на горизонте +240 м. При этом концентрации легких лантаноидов в березитах растут по восстанию жилы, содержания промежуточных и тяжелых обнаруживают тенденцию к незначительному снижению. Соотношение сумм легких, промежуточных и тяжелых РЗЭ в березитах увеличиваются по восстанию жилы, причем наиболее контрастно меняется соотношение легких и тяжелых лантаноидов. Нормирование лантаноидов на эдукт показало, что на всех горизонтах наблюдается их фиксация.

Березиты всех изученных месторождений обладают весьма близкими параметрами распределения, что, вероятно, обусловлено единой природой флюидов (рис. 3).

Другим свидетельством единой природы гидротермальных флюидов могут служить закономерности распределения некогерентных элементов. Так, закономерности распределения Y, Zr, La, Sm, Nb в березитах изученных объектов указывают на их единую природу. Распределение K и Rb соответствует главному магматическому тренду [Shaw, 1968], что вслед за [Бортников и др., 2007], можно считать косвенным подтверждением магматогенного происхождения флюидов.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Формирование всех типов метасоматитов на исследованных золоторудных месторождениях Западной Калбы (Восточный Казахстан) протекает с изменением концентраций редкоземельных элементов.

2. Выделенные типы метасоматитов характеризуются однотипным распределением РЗЭ. Однотипные закономерности распределения РЗЭ в березитах прожилково-вкрапленных и жильных месторождений указывают на их генетическое единство.

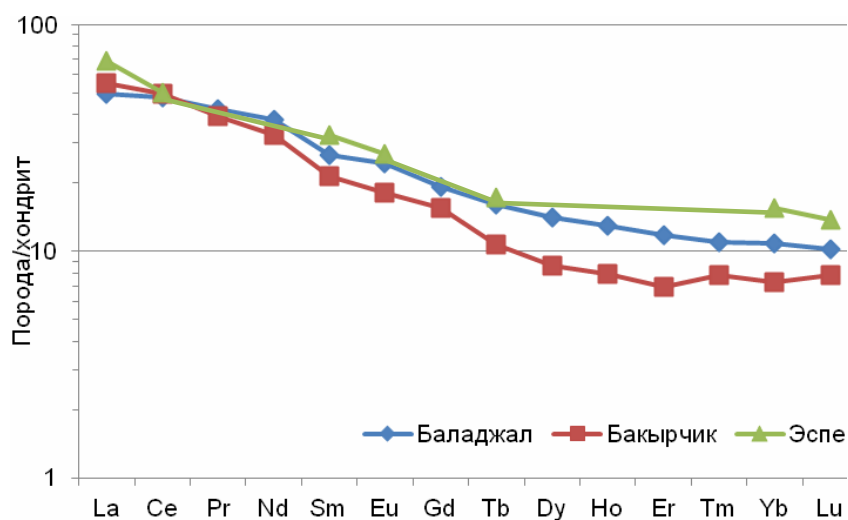


Рис. 3. Кривые распределения средних содержаний РЗЭ в березитах Баладжальского, Бакырчикского и Эспинского месторождений

3. На месторождениях выявлена вертикальная (осевая) зональность в распределении РЗЭ – доля легких лантаноидов максимальна в верхних частях рудных тел, а тяжелых – в нижних.

4. В березитах золоторудных месторождений Западной Калбы устанавливается три типа распределения лантаноидов: 1) вынос всех лантаноидов из габброидов на уровне формирования вкрапленных руд; 2) перераспределение в черносланцевых толщах на уровне прожилково-вкрапленных руд; 3) фиксация в черносланцевых толщах на уровне формирования жильных тел.

5. Березиты изученных золоторудных месторождений имеют единую природу. При этом предполагается магматогенный источник образовавших их флюидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-05-00115).

Литература

Ананьев Ю.С. Метасоматические процессы в черносланцевых толщах Западной Калбы // Разведка и охрана недр. 2010. № 11. С. 3-8.

Ананьев Ю.С., Коробейников А.Ф. Метасоматизм и благороднометалльное оруденение в черносланцевых толщах Западной Калбы. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 206 с.

Антонов Ю.А. О некоторых структурно-литологических факторах контроля золотого оруденения месторождения Большевик в Восточном Казахстане // Геология и охрана недр. 2010. Т. 35. № 2. С. 15-26.

Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1976. – 267 с.

Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Бахарев А.Г. Состав и происхождение флюидов в гидротермальной системе Неждановского золоторудного месторождения (Саха-Якутия, Россия) // Геология рудных месторождений. 2007. Т.49. № 2. С. 99-145.

Коробейников А.Ф., Масленников В.В. Закономерности формирования и размещения месторождений благородных металлов в черносланцевых толщах Северо-Восточного Казахстана. – Томск: Изд-во ТГУ, 1994. – 337 с.

Shaw D.M. A review of K-Rb fractionation trends by covariance analysis // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1968. V. 32. № 6. P. 573-601.

ВАРИАТИВНОСТЬ СОСТАВА САМОРОДНОГО ЗОЛОТА КАК ОТРАЖЕНИЕ КОНТРАСТНОСТИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А.

*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, г.Якутск,
e-mail: g.s.anisimova@diamond.ysn.ru*

На некоторых золоторудных месторождениях наблюдаются резкие колебания пробности самородного золота и видового состава элементов-примесей в нем. Это во многом определяется тем, что отложение самородного золота происходит в течение нескольких минеральных стадий, что отражается также и на морфологических особенностях золота, его внутреннем строении. Состав и особенности проявления золотоносных ассоциаций определяют и основные характеристики самородного золота [Николаева, Яблокова, 2007]. Появление прецизионных методов анализа способствовало выявлению этого обстоятельства.

Детальные минераграфические и микрозондовые исследования самородного золота Восточной Якутии показывают, что вариации пробы самородного золота проявляются как в целом по месторождению, так и по отдельным рудным телам, точкам и в пределах одной золотины. Примерами таких месторождений в нашем регионе являются Бадран, Задержинское, Якутское, Вьюн и Широкинский узел (рис. 1).

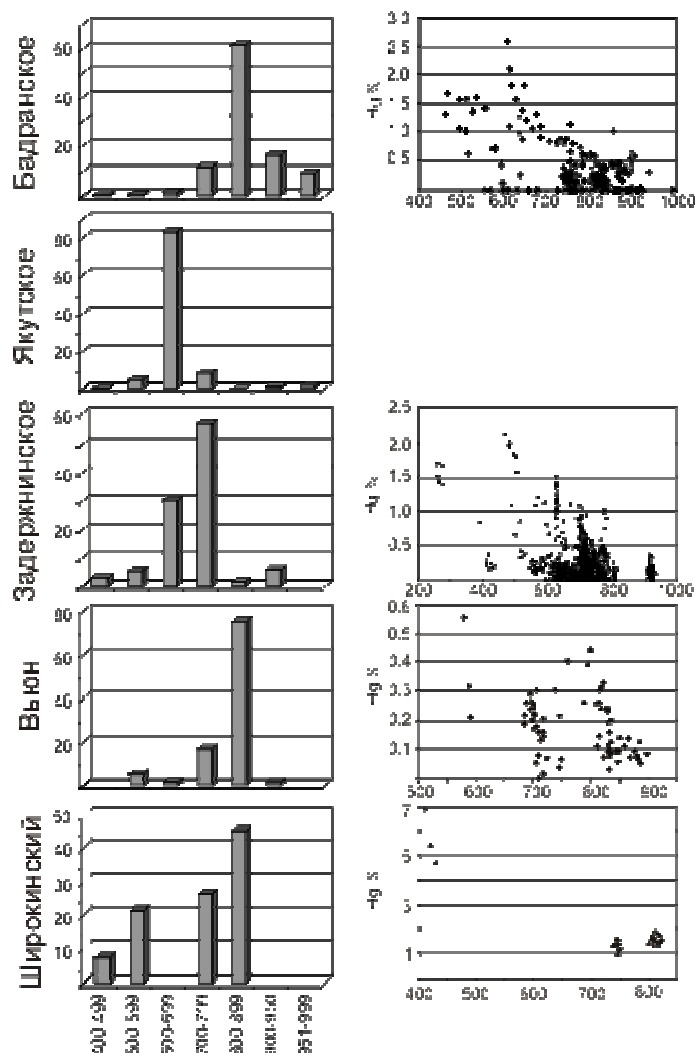


Рис. 1. Вариации пробности и ртутоносности самородного золота месторождений Восточной Якутии

На месторождении Бадран выявлен широкий диапазон колебания пробности (от 462 до 998 ‰) и преимущественное развитие умеренновысокопробного (800-899 ‰) золота, что можно увидеть на гистограмме распределения состава самородного золота по всему рудному полю (рис.1). При этом ранняя пирит-арсенопирит-кварцевая жильного выполнения и средняя халькопирит-галенит-альбит-доломит-кварцевая ассоциации в целом содержат золото одинаковой пробы, подавляющая часть значений которой лежит в пределах 800-899 ‰ [Анисимова и др., 2006]. Этим и объясняется преимущественное развитие самородного золота средней пробы. Наиболее высокопробным (900-998 ‰) золотом характеризуется бурнонит-серицит-сфалерит-тетраэдрит-кварцевая ассоциация, с которой также тесно связано самородное золото. Относительно низкопробное и низкопробное золото (< 700 ‰) присуще поздней акантит-фрейбергит-кварцевой ассоциации. С минеральными ассоциациями гипергенного этапа связано золото различной пробности, но с преимущественной концентрацией высокопробного (900-998 ‰). В пределах одной точки наблюдения колебания пробы самородного золота достигают 300 ‰. Неоднородность состава золота месторождения Бадран обусловлена относительно пониженным или повышенным содержанием Ag в краевых частях неправильных зерен, пятнообразным скоплением примесей в отдельных частях зерен, образованием прожилков, обогащенных Ag и Hg (рис. 2, А-В). Наличие фаз, различающихся по пробности, указывает на многократность и последовательность отложения самородного золота. Можно также предположить, что минералообразование происходило при нестабильных условиях, и на поздних стадиях процесса наблюдался привнос серебра. Типоморфными элементами-примесями ранней стадии являются As, Fe, Ni, средней – Cu, Pb, поздней бурнонит-серицит-сфалерит-тетраэдрит-кварцевая ассоциации – Sb, Bi, для золота акантит-фрейбергит-кварцевой ассоциации характерна примесь Hg.

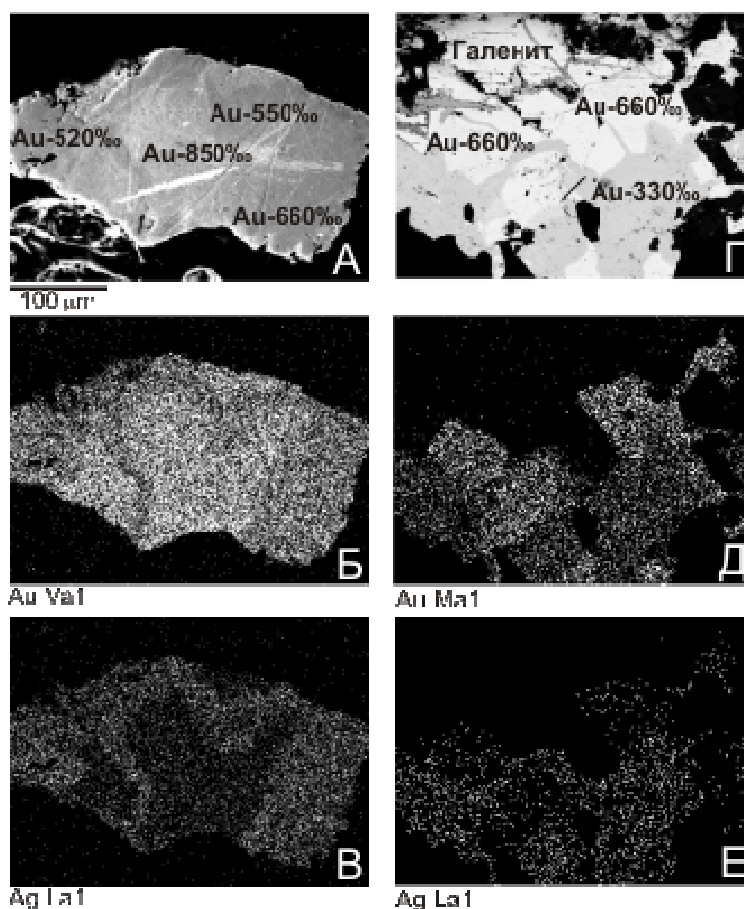


Рис. 2. Пятнистая структура неоднородного золота Бадранского (А-В) и Задержнинского месторождений (Г-Е).

Задержнинское месторождение характеризуется комплексной полихронной рудной минерализацией, в котором совмещено орогенное (мезотермальное) золото-кварцевое оруденение арсенопиритового (Au-As) и полиметаллического (Au-Pb-Zn) минеральных типов с эпитермальной Au-Ag-Te-Bi, Au-Ag-Te и Au-Ag минерализацией [Анисимова, Кондратьева, 2011]. Такая контрастная минерализация и определила резкие колебания (от 261 до 935%) пробы самородного золота (рис. 1). Для раннего арсенопиритового типа присуще самородное золото от 700 до 935%, но при этом высокопробные и среднепробные золотины занимают не более 10%, с рудами золото-полиметаллического типа, с золото-серебро-теллур-висмутовой и золото-серебро-теллуридной ассоциациями связано самородное золото пробностью 700-750%, в золото-серебряных рудных комплексах появляется кюстелит и основная часть золота представлена электрумом, с ними встречаются сульфиды золота – айтенбогаардтит и петровскаит.

Нами выявлена пятнистая неоднородность состава в пределах одной золотины, при этом колебание пробности составляет 300-350%. Наблюдается тесная взаимосвязь электрума, ассоциирующего с галенитом, арсенопиритом, и более позднего кюстелита в ассоциации с апатитом (рис. 2, Г-Е). Подобная неоднородность выявлена в золоте из руд месторождений и рудопроявлений Северо-Востока России, а также Амурской области [Горячева и др., 2010]. Структура пятнистой неоднородности является типоморфным признаком золота из рудных тел, пространственно связанных с интрузиями, с внедрением их пострудных фаз и может рассматриваться как следствие термометаморфизма. Возраст оруденения Задержнинского месторождения 123.5 ± 1.6 млн лет (Ar/Ar, серицит) близок к времени формирования крупных гранитоидных плутонов Южного Верхоянья. По М.К.Силичеву [1993] появление зернистых выделений апатита обусловлено метаморфизирующим воздействием пострудных штоков субщелочных гранитоидов на золоторудные жилы месторождения. Генетическая природа пятнистой структуры рассмотрена в работах В.Г.Моисеенко [1977], Р.А.Амосова, С.Л.Васина [1995] и интерпретируется ими как структура распада твердого раствора Au-Ag. Он происходит в результате воздействия высокой температуры на самородное золото и сопровождается гетерогенным зарождением новой фазы при относительно низкой температуре распада. Такой механизм, в отличие от гомогенного, характеризуется неравномерным распределением центров зарождения новой фазы.

Самородное золото ранних ассоциаций в виде примеси постоянно содержит Pb, реже Zn, Fe, Cu. В самородном золоте поздних ассоциаций появляется ртуть, при этом в кюстелите содержание ртути 1.41-1.70 %, в электруме – 1.58-2.13 %.

Месторождение Якутское расположено в экзоконтакте и апикальной части одноименного гранитного плутона. Золото тесно связано с пирит-арсенопиритовой, галенит-сфалеритовой и Ag-сульфоантимонитовой ассоциациями. Диапазон пробности золота очень широк – от 460 до 989%. Основная часть золотин характеризуется пробностью 620-700%, т.е. низкопробное. В золоте постоянно присутствуют примеси Pb, Fe, As, Cu. В целом, разный микросостав самородного золота отражает состав сосуществующих минеральных ассоциаций. В виде оторочки вокруг золотин найдены петровскаит [Некрасов и др., 1988] и AuAg-сульфоселенид [Самусиков и др., 2002].

На месторождении Вьюн промышленная золотоносность руд определяется Au-пирит-арсенопиритовым, Au-халькопирит-галенитовым и Au-блеклорудным парагенезисами [Анисимова, Протопопов, 2009]. Установлена широкая вариация состава самородного золота от электрума до высокопробного (рис. 1). Доминируют золотины со средней пробностью (800-899 %). Электрум отмечается спорадически и по трещинкам катаклаза проникает в пирит, иногда в тесном парагенезисе с халькопиритом и галенитом. Низкопробные (700-799 %) золотины обнаружены среди полосчатых и высокосульфидных прожилково-вкрапленных текстур руд. Мирмекитовые выделения низкопробного золота наблюдаются в пирите, ассоциирующем с арсенопиритом и галенитом. Среднепробные золотины, которые доминируют над всеми остальными, ассоциируют со всеми сульфидными, блеклыми рудами и

сульфосолями, встречаясь в различных типах руд. Во всех золотилах ртуть преобладает над медью. Ртуть по существу является постоянной типоморфной примесью. Максимальные концентрации ртути (до 0.6 %) присущи электруму, т.е. низкопробные золотины более ртутоносны.

Широкинский рудно-россыпной узел выделяется золото-мышьяково-свинцовым (Au-As-Pb), порфировым золото-медно-серебряным и эпитеpmальным типом с золото-серебряной (Au-Ag), золото-теллуридной (Au-Te) и теллуру-висмутовой (Te-Bi) ассоциацией минералов [Анисимова, Кондратьева, 2011]. Самородное золото раннего (Au-As-Pb) типа тонкодисперсное, с порфировым типом связано низкопробное золото (740-750 ‰) с примесью Cu до 1.03 % и Hg до 1.57 %, золото-теллуридная ассоциация характеризуется среднепробным золотом (802-820 ‰) с концентрацией Hg до 1.86 % и находится в тесном парагенезисе с сильванитом, гесситом. В рудах золото-серебряной ассоциации встречается электрум (пробность 540 ‰) в тесной ассоциации с гесситом и ртутистый (Hg – 6.9 %) электрум (пробность 400-430 ‰).

Таким образом, контрастная минерализация месторождений способствует широкому диапазону пробности самородного золота. В то же время на месторождениях доминирует пробность золота, парагенетически связанного с основной продуктивной минеральной ассоциацией. Вариации состава самородного золота в пределах месторождения указывают на многократное и последовательное отложение самородного золота в процессе минералообразования.

Работа выполнена в рамках Интеграционного партнерского проекта СО РАН № 48.

Литература

Амосов Р.А., Васин С.Л. Онтогенезис самородного золота России. – М.: ЦНИГРИ, 1995. – 151с.

Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А. Металлогения восточной окраины Сетте-Дабана // Геология, тектоника и металлогения Северо-Азиатского кратона. Материалы Всероссийской научной конференции. – Якутск: Издательско-полиграфический комплекс СВФУ, 2011. Т.II. С.14-19.

Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А. Новые данные по минеральному составу руд в типизации золотого оруденения Аллах-Юньской металлогенической зоны // Геология, тектоника и металлогения Северо-Азиатского кратона. Материалы Всероссийской научной конференции. – Якутск: Издательско-полиграфический комплекс СВФУ, 2011. Т.II. С.20-24.

Анисимова Г.С., Протопопов Р.И. Геологическое строение и вещественный состав руд нового золото-кварцевого месторождения Вьюн // Руды и металлы. 2009. №5. С.59-69.

Анисимова Г.С., Серкебаева Е.С., Кондратьева Л.А. Самородное золото месторождения Бадран // Отечественная геология. 2006. С. 38-47.

Горячева Е.М., Савва Н.Е., Кальченко А.Э., Никитюк Н.Е. Типоморфизм самородного золота Агатовского месторождения//Матер. межд. конф. Самородное золото : типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований. – М.: ИГЕМ РАН, 2010. С.161-163.

Моисеенко В.Г. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. – М.: Наука, 1977. – 304с.

Некрасов И.Я., Самусиков В.П., Лескова Н.В. Первая находка сульфида AgAuS – аналога петровскаита // Доклады АН СССР.1988. Т. 33. №4. С. 944-947.

Николаева Л.А., Яблокова С.В. Типоморфные особенности самородного золота и их использование при геологоразведочных работах // Руды и металлы. 2007. С.41-57.

Самусиков В.П., Некрасов И.Я., Лескова Н.В. Золото-серебряный сульфоселенид (AuAg)₂(S,Se) из месторождения «Якутское» // ЗВМО. 2002. № 6. С. 61-64.

РОЛЬ ЖИВОЙ МАТЕРИИ В РУДООБРАЗОВАНИИ

Виниченко П. В.

*Байкальский филиал ФГУГП «Сосновгеология» «Урангео» МПР РФ, г.Иркутск,
e-mail: boklena@mail.ru*

В геологической литературе пока господствует концепция глубинного магматогенного и гидротермального образования рудных месторождений. Такое представление о рудообразовании давно используется как догма.

Я разработал альтернативную концепцию, опирающуюся на учение В. И. Вернадского о биосфере, – концепцию биогенного рудообразования. В ней доказывається, что почти все полезные ископаемые в земной коре образованы вблизи земной поверхности живой материей, в основном микроорганизмами.

На Земле присутствует живая материя. Она химически весьма активная (в миллиарды раз активнее косной материи), существует и работает у земной поверхности непрерывно на протяжении всей геологической истории. Наиболее активны микроорганизмы. Им присущи и специфические ферментные системы, и специфические биохимические реакции. Только микроорганизмы, мелкие животные и водоросли способны к взрывному размножению и накоплению органической массы. Например, одна диатомея (морской планктон) может, если не встретит к тому препятствий, в восемь дней дать массу материи, равную объёму нашей планеты, а в течение следующего часа удвоить эту массу [Вернадский, 1954]. Микроорганизмы живут и работают в любых природных условиях, в том числе экстремальных.

В.И. Вернадский [1954] считает, что живая материя является главной геологической силой, ни в какое сравнение с другими силами не входит. Живая материя способна преобразовывать земное вещество, приспособлявая его к своим потребностям. Она может производить даже трансмутацию химических элементов в наземных условиях, тогда, как для косной среды аналогичный процесс происходит только при высоком давлении и температуре.

При такой активности, непрерывности и продолжительности биогенных процессов, протекавших вблизи земной поверхности, не могло обойтись без биогенного преобразования земной коры на большие глубины и без образования полезных ископаемых.

В 50-х годах прошлого века были открыты месторождения урана в торфяниках и углистых песчаниках. Это, так называемые, «водородные» пластово-инфильтрационные месторождения, где рудообразование продолжается и в настоящее время, что позволило непосредственно наблюдать весь процесс образования урановых руд.

Уран накапливается на границе фронта окисленных песчаников.

В полностью окисленных песчаниках уран в незначительных количествах присутствует в пластовых водах в форме уранил-карбонатных соединений. По мере движения растворов к зоне рудообразования в пластовых водах появляются ураноорганические соединения, количество которых увеличивается, и в зоне рудообразования они составляют 80–100 % к общему количеству растворённого урана. Содержание урана в растворе также повышается. При этом микробиологами и мною было установлено участие микроорганизмов в этом процессе. В переходной зоне, где присутствует и углистый материал, и кислород в воде, бурно размножается аэробная микрофлора. Она резко повышает окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) в растворе (до +500-700 мВ), создаёт окислительный геохимический барьер, образует органические кислоты. При этом металлы входят в комплекс с органикой: образуются металлоорганические соединения. В связи с высокой растворимостью металлоорганических соединений их содержание повышается в растворе. Металлы накапливаются в растворах и мигрируют вместе с ними. Тем самым создаются богатые рудоносные подвижные растворы.

Продвижение рудоносных растворов в углеродистые породы приводит к тому, что аэробы поглощают весь свободный кислород в растворе и затем вымирают, но оставляют созданные ими продукты метаболизма, которые служат средой для анаэробов. Анаэробы размножаются и создают резкий восстановительный геохимический барьер, (ОВП снижается до минус 500-700 мВ).

Дальнейшее продвижение растворов вглубь углеродистых пород приводит к тому, что анаэробы полностью потребляют тот запас пищи, который им создали аэробы, и тоже вымирают. Количество их резко уменьшается, а ОВП в растворе повышается до положительных значений (+100-150 мВ). Восстановительный геохимический барьер исчезает, несмотря на присутствие в растворе сероводорода, метана и других восстановителей. Высаживание рудных минералов прекращается. Снижается содержание растворённого урана.

Эти резкие изменения ОВП и рудоносности растворов свидетельствуют о том, что образование биохимических барьеров, как восстановительного, так и окислительного, явно зависит от деятельности самих живых бактерий и не зависит от присутствия минеральных и газовых восстановителей. Это доказывает, что только живые бактерии, своей особой энергией, создают особо контрастные геохимические барьеры в подземных водах. Именно, создают барьеры, а не повышают контрастность уже имеющегося барьера на границе окисленных и не окисленных пород. Мёртвые бактерии и косные вещества геохимических барьеров не создают.

Аэробы и анаэробы работают и живут в симбиозе. Аэробы образуют окислительный барьер, а анаэробы – восстановительный. В сумме создаётся единый контрастный рудолокализирующий окислительно-восстановительный биохимический барьер, где металлы вначале накапливаются в растворе, а затем высаживаются во вмещающие породы [Виниченко, 2007].

Эта модель рудообразования полностью подтверждена экспериментально на живых примерах рудообразования в коре выветривания и в углистых песчаниках.

Рудные месторождения могут образоваться при обязательном присутствии следующих условий:

1) Нужны источники рудных веществ. Ими служат местные породы, содержащие повышенные концентрации рудных элементов, подвергающиеся денудации во время рудообразования. Что присутствует в источниках, то накапливается в рудах. В урановых рудах присутствуют часто в промышленных концентрациях: Mo, V, Cu, Ni, Co, Au, As, Ag, Zn и др.

2) Вторым условием, необходимым для рудообразования, является наличие углеродистых веществ в породах, вмещающих рудные залежи, где бы могли возникать биохимические барьеры.

3) Третьим обязательным условием является присутствие структур, способных концентрировать потоки рудоносных растворов, собирая их с больших площадей коры выветривания на породах – источниках рудного вещества и направлять их к местам рудообразования. Такими рудоконтролирующими структурами чаще служат палеодолины на поверхностях стратиграфического несогласия.

Такая модель рудообразования характерна для многих рудных элементов. Наиболее ясно это видно на примерах золоторудных месторождений.

Золото – инертный элемент, но оно может переводиться в раствор микроорганизмами и мигрировать в форме золотоорганических соединений.

Механизм образования месторождений золота в действительности в корне отличается от наиболее признанной в настоящее время модели, которой утверждается, что россыпи образовались гравитационными процессами, а золото-кварцевые жилы – гидротермальными. С этой моделью не согласуются размеры самородков и крупного золота в россыпях. Поставщиками золота, накапливающегося в россыпях, служат чаще углеродистые сланцы с тонкозернистой сульфидной золотосодержащей минерализацией. В таких поставщиках

золота крупных самородков не встречается. Следовательно, самородки образуются в самих россыпях, хемогенными (биогенными) процессами. Вследствие высокой растворимости золотоорганических соединений, золото накапливается еще в растворах, из которых образуются как самородки, так и сами «россыпи», а также золото-кварцевые жилы. Золотоносные растворы мигрировали одновременно как по долинам в нижней части наносов, создавая «россыпи», так и по трещинным зонам в верхней части пород фундамента, создавая золото-кварцевые жилы. Жилы не гидротермальные, а экзогенные. Они не служили источниками золота для россыпей, а формировались вместе с россыпями теми же биогенными процессами.

Все месторождения золота являются хемогенными, биогенными.

Об алмазах [Виниченко, 2010]: Генезис алмазов считается загадочным.

Алмазы, как и золото, добываются преимущественно в россыпях, часто на единых площадях с золотом, меньше в коренных породах. Видно сходство условий локализации алмазов и золота, что позволяет предполагать также сходство их генезиса. Генезис россыпных месторождений золота рассмотрен выше. Главным выводом в нём является то, что россыпные месторождения образуются не гравитационными процессами, а биохимическими: что это не песчинки и гальки золота, привнесённые водой из разрушающихся золотоносных пород, а конкреции, высаженные из растворов на месте их залегания.

Россыпи алмазов, как и золота, размещены преимущественно на возвышенных плато, в том числе, где месторождения золота и алмазов в коренных породах отсутствуют, и где гравитационных россыпей быть не должно. Следовательно, россыпные месторождения и золота, и алмазов образовались на месте своего нынешнего залегания и не связаны с разрушением коренных месторождений, а образованы одновременно с коренными месторождениями.

Если золото в россыпях и в самородках биогенное, то и алмазы могут быть биогенными. Никаких противоречащих этому фактов нет.

Роль трубок взрыва в образовании месторождений алмазов состоит, по-видимому, в создании благоприятной среды для жизнедеятельности алмазообразующих микроорганизмов: поставке пород (кимберлитов), благоприятного состава и в поставке комфортного тепла от кимберлитовой магмы.

С учётом особенностей биогенного рудообразования по иному можно объяснить также природу эндогенных месторождений. Их генезис можно увязать с первичнобиогенными объектами. Вблизи земной поверхности всегда создавались биогенные рудные концентрации. Часть их попадала на большие глубины, подвергалась метаморфизму и превращалась в эндогенные месторождения (магматические, метаморфические, пегматитовые и др.). Этим же может объясняться специализация отдельных массивов интрузивных или метаморфических пород на определенные рудные элементы. Их специализация может быть связана с тем, что метаморфизму подвергались первичнорудоносные осадки.

Не исключено, что более кислый состав пород, слагающих верхнюю зону земной коры, в сравнении с нижележащими толщами, объясняется разной степенью их биогенного преобразования. Микроорганизмы, создавая кварц, раскисляли породы. Сейчас уже ясно, что пегматиты и все слагающие их минералы тоже являются биогенными, т. е. образовались на месте их современного залегания, в уже сформированной вмещающей породе путём биогенного метасоматоза или свободного роста минералов в открытых полостях, а не при кристаллизации остаточного гранитного расплава [Ферсман, 1940].

Некоторым сходством с пегматитами по условиям залегания обладает каменный уголь. Считается, что уголь – это изменённые остатки растений и что состав угля зависит от степени метаморфизма вмещающих пород и от возраста отложений: торф четвертичного возраста, бурый уголь – третичный, каменный уголь – палеозойский.

Масштабы накопления каменного угля в природе огромные. Например, в Кузнецком бассейне залежи каменного угля распространены на площади более 40 тыс кв. км. Мощность угольных пластов 5-10 м; запасы – 20 миллиардов тонн. Качество угля очень высокое: зольность 2-4 %, серы 0.4-0.5 %, кокса 60 % («Гранат» 1940).

По литературным сведениям известно, что в составе залежей угля присутствуют стволы деревьев и корневые остатки, нередко стоящие вертикально. Следовательно, деревья росли на суше и остались не перемещёнными на том же месте, где росли; позже были засыпаны углём.

Как могла образоваться столь большая угольная масса?

Ведущую роль в этом процессе, по-видимому, играла способность микроорганизмов к взрывному размножению и накоплению органического материала. Организмы умирают, их останки собираются на дне водоёмов и выходят из цикла жизни. Происходит накопление органических веществ, из которых образуется каменный уголь и многие другие минеральные вещества.

Для образования углей требуется, прежде всего, привнос углерода. Он может извлекаться из углекислоты: $\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{C} + \text{O}_2 = \text{уголь} + \text{O}_2$.

Огромное количество массы материи, связанной с каменным углём, уверенно можно объяснить «взрывами жизни». Сложнее угадать способ превращения живой органической массы в угли.

Мне удалось найти образец каменного угля, по которому видно, что уголь накапливался в пустой полости, подобно пегматитам. Подстилающие угольный слой сланцы перемежаются через 0.5-2 см со слоями, содержащими присыпки угля на плоскостях слоистости. Возможно, что это зародыши угольных слоёв, которые могут расти по типу метасоматического замещения.

Процессы роста характерны для биогенных минералов. Известно, что растут самородки золота, растут алмазы, кварц, полевые шпаты и многие другие биогенные минералы. Может расти и каменный уголь.

Найденный образец каменного угля не может быть связанным с осадочным углём. Он отвечает выводам В. И. Вернадского [1954]: что углеродистые вещества (уголь, нефть, битумный сланец) зарождаются в своих соединениях ещё в организмах и зависят от преобладания определённых по составу видов организмов и что образование конечных продуктов происходит в «геологически ничтожное время».

На примере каменного угля видно, что за такое «ничтожное» время могут создаваться большие массы биогенных пород. Сходный способ образования характерен, например, для железистых кварцитов, известняков, доломитов, лёсса и др.

Из анализа свойств живой материи, особенно микроорганизмов, видно, что они могли и фактически производили на протяжении миллиардов лет преобразование и дифференциацию земного вещества, преобразовывали минеральный состав пород земной коры, создавали месторождения рудных и нерудных полезных ископаемых.

Признание ведущей роли живой материи в геологических процессах, особенно в рудообразовании, изменит мировоззрение не только в геологии, но и во многих других областях науки.

Литература

Вернадский В. И. Очерки геохимии. Избранные сочинения. – М.: Изд-во АН СССР. 1954. – 654с.

Виниченко П. В. Биогеология и рудообразование. – Иркутск: Сосновгеология. 2007. – 126 с.

Виниченко П. В. Биогенное образование алмазов. – Иркутск: Сосновгеология. 2010. – 147 с.

Ферсман А.Е. Пегматиты. – М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1940. – 712 с.

ВАРИАЦИИ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ ОТНОШЕНИЙ В ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ВУЛКАНОГЕННЫХ ПОЯСОВ И ЗОНАХ АКТИВИЗАЦИИ, ЗАДАЧИ ДЛЯ ГИС-АНАЛИЗА

Волков А.В., Чижова И.А., Сидоров А.А., Алексеев В.Ю.

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва, e-mail: tma2105@mail.ru*

Основная тенденция развития современной российской геологии в условиях кадрового дефицита – активное внедрение ГИС-технологий. Результатом их применения являются различные информационно-аналитические системы, обеспечивающие ведение в мониторинговом режиме баз и банков геологических данных, привязанных к различным картографическим материалам. В рамках отдельной задачи прогнозно-металлогенического ГИС-проекта нами начато сравнительное изучение региональных вариаций золото-серебряного отношения в рудах эпитеpmальных месторождений вулканоплутонических поясов Востока России и мира.

Ранее [Константинов, 1984] среди золотых и золото-серебряных месторождений были выделены золото-теллуридный, золотой и золото-серебряный типы (соответствующие им диапазоны золото-серебряных отношений: 10:1–1:1; 1:1–1:20; менее 1:20). Указанная типизация основывалась главным образом на материалах ведущих зарубежных месторождений. Нами [Волков и др., 2006] среди эпитеpmальных золото-серебряных месторождений Чукотки выделялись следующие геохимические типы: золотой (1:1-1:10), золото-серебряный (1:10-1:100), существенно серебряный (1:100-1:1000). Однако наиболее надежное значение этого показателя может быть получено из соотношения общих запасов золота и серебра в каждом изучаемом объекте [Серебро, 1989], так как частные результаты любого опробования дадут значительный разброс полученных данных в силу зональности и неоднородности распределений концентраций этих металлов. В связи с этим нами на основании опубликованных материалов (монографий, статей в зарубежных и отечественных журналах, отчетов юниорных и горнодобывающих компаний, геологических служб Канады и США) была создана специализированная база данных для сравнительного компьютерного анализа региональных вариаций золото-серебряного отношения в рудах эпитеpmальных месторождений Востока России и других регионов мира. Она к настоящему времени включает данные о запасах руды, содержании золота и серебра, географических координатах, возрасте и генетическом подтипе (Hs, Ls, Is, Au-Te) 518 месторождений, в том числе: более 100 объектов – России (главным образом Северо-Восточного региона), примерно по столько же объектов – Океании (включая Филиппины, Фиджи, ПНГ, Индонезию, Австралию и Новую Зеландию), Южной и Северной Америки и по 20-25 объектов – Японии, Центральной Америки, Китая, Средней Азии, а также стран пояса Тетис и даже несколько месторождений в Африке, Аравии и Швеции.

На первом этапе проведен геоинформационный и статистический анализ. Возраст эпитеpmальных месторождений находится в широких пределах (от архея до 100 тыс лет). Пик месторождений приходится на мезозой и кайнозой. Средние содержания золота и серебра на всю массу руд составляют соответственно около 8.33 г/т и 234.67 г/т, медианы 4.29 г/т и 39.39 г/т. Характерно, что около 70% общих запасов золота сосредоточено в крупнейших месторождениях – Крипл-Крик, Комшток, Раунд Маунтин, Веладего, Паскуо Лама, Эль Индио, Янакоча, Пьерина, Купол, Хисикари и др. Аналогичным образом в крупнейших серебряных объектах заключено около 75% общих запасов серебра, а три из них в Мексике – Пачука, Гуанахуата и Гуанасеви – содержат около 65% общих запасов Американского континента. Следует подчеркнуть, что именно высокими содержаниями золота и серебра этих и других основных месторождений региона и определяется высокий уровень приведенных средних содержаний золота и серебра на всю массу учтенных руд.

На основе сравнительного анализа материалов по 518 золото-серебряным эпitherмальным месторождениям проведена уточняющая их типизация по величине золото-серебряного отношения.

Классификация месторождений по величине золото-серебряного отношения в рудах выполнена статистически при выявлении числа центров рассеивания в пределах области всех значений этого показателя. Было условлено, что распределение этого геохимического признака в общей совокупности согласуется с логнормальным законом. Проверая гипотезу, что в пределах этой выборки есть три класса Au-Ag-месторождений, характеризующиеся золото-серебряным отношением, мы провели моделирование эмпирического распределения этих отношений в виде суммы трех составляющих ее компонент. В результате получили центры компонента смеси значений отношений с логнормальным распределением. Они определены медианами соответственно: 0.002, 0.034, 0.497 (отношения золота к серебру приблизительно 1:500, 1:30, 1:2).

Полученные нами данные хорошо иллюстрируют региональную специализацию золото-серебряных объектов. Для месторождений Азии, Океании и Северной Америки (главным образом территории США) характерна преимущественно золотая специализация, для территории Мексики – существенно серебряная с подчиненным значением золота, для Востока России и Южной Америки – золото-серебряная.

В дальнейшем планируется пополнение базы данных и расширение направлений геоинформационных исследований.

Во-первых, будут продолжены статистические исследования в региональном направлении.

Во-вторых, на основе базы данных будут построены карты (мир, континенты, металлогенические пояса и провинции) распределения эпitherмальных месторождений, золото-серебряных отношений, возрастов, генетических подтипов, рудноформационных рядов, выявленных запасов.

В третьих, по результатам решения первой задачи, будут выполнены генетические, рудноформационные и региональные прогнозные построения и оценки.

В четвертых, будет продолжено развитие базы данных за счет месторождений других генетических типов, что позволит установить региональные закономерности в вариациях золото-серебряных отношений.

И, на завершающем этапе будет проведено глобальное обобщение полученных данных, уточнены полученные ранее генетические, рудноформационные выводы, а также важные в практическом отношении региональные прогнозные построения и оценки.

Работа проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 11-05-00006-а, № 12-05-00443-а).

Литература

Волков А.В., Гончаров В.И., Сидоров А.А. Месторождения золота и серебра Чукотки. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2006. – 220с.

Константинов М.М. Золотое и серебряное оруденение вулканогенных поясов мира. – М.: Недра, 1984. – 165с.

Серебро. – М.: Наука, 1989. – 240 с.

РУДОГЕННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЯ И КОЛЬЦЕВЫЕ СТРУКТУРЫ

Ворошилов В.Г.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
e-mail: v_g_v@tpu.ru*

Гидротермальные рудные месторождения, согласно современным представлениям, в большинстве случаев являются результатом сложного взаимодействия мантийно-коровых процессов. Флюиды глубинных частей гидротермальных систем, как правило, являются надкритическими. Обогащение их рудными компонентами на этом уровне возможно в случае формирования в астеносферном канале комплексного физико-химического барьера (термобарического сепаратора, по [Абрамович, 1998]). Смена термодинамических обстановок на больших глубинах происходит достаточно медленно, поэтому реализация такого сценария обеспечивает мощный и долговременный поток металлоносных флюидов, что является одним из условий формирования крупных и гигантских месторождений. Разгрузка флюидных потоков в вышележащие горизонты происходит по зонам глубинных разломов.

Попадая в гидросферу, восходящие надкритические флюиды конденсируются и стягиваются к зонам повышенной проницаемости, вдоль которых они мигрируют вверх по разрезу, нагревая по пути «местные» растворы вмещающих пород, вследствие чего последние становятся неравновесными с вмещающей средой и выщелачивают из пород Fe, Co, Ni, Cr, V (микроэлементы темноцветных минералов, подвергающихся изменениям в первую очередь). С течением времени потоки этих флюидов, встречая различные препятствия, распадаются на отдельные струи, часть из которых вновь опускается вниз. Вследствие охлаждения растворов на нисходящих ветвях конвективных ячеек происходит обратное осаждение вышеуказанных элементов в виде примесей в порообразующих минералах и сульфидах.

На восходящих ветвях конвективных ячеек «местные» растворы, вследствие действия осмотического эффекта, постепенно смешиваются с ювенильными флюидами и из последних происходит осаждение рудных компонентов в последовательности, стандартной для гидротермальных месторождений, в частности, золоторудных: вначале Fe, As, Co в виде пирита и арсенопирита, затем Cu, Pb, Zn, Ag в виде полисульфидного комплекса и, наконец, теллуриды и сульфосоли (Te, Bi, Ag). Совокупность перечисленных геохимических ассоциаций слагает ядерную зону аномальной структуры геохимического поля (АСГП) ранга месторождения. Золото присутствует во всех трех ассоциациях, но максимальные его концентрации характерны для участков их пространственного совмещения. Это условие реализуется при высокой степени унаследованности рудовмещающих структур. Тот же фактор благоприятствует дифференциации ядерной и фронтальной зон, то есть, возрастанию структурной упорядоченности АСГП.

Вследствие регрессивного характера гидротермального процесса, зональность аномального геохимического поля имеет концентрический (сходящийся) характер. Зона фронтального обогащения АСГП представлена совокупностью рудопроявлений и зон рассеянной минерализации, приуроченных к менее благоприятным для концентрации оруденения тектоническим структурам. Соответственно, структурная упорядоченность АСГП здесь выражена гораздо слабее, а в зонах рассеянной минерализации практически не проявлена. Таким образом, масштабность оруденения и структурная упорядоченность АСГП парагенетически связаны друг с другом [Ворошилов, 2009].

Важнейший момент, которому исследователи до сих пор уделяют незаслуженно малое внимание, – наличие вихревых структур в строении аномальных геохимических полей. Начатые еще в первой половине 20-го века [Ли Сы Гуан, 1958] и наиболее интенсивно проводившиеся во всем мире в 70-80 годы 20-го века, систематические исследования вихревых и кольцевых тектонических структур, выявили очень широкое их развитие во всех

структурах Земли. Было установлено, что по генезису кольцевые и вихревые структуры могут быть тектоногенными, плутоногенными, вулканогенными, метаморфогенными, экзогенными, ударно-метеоритными (астроблемы). Рудоносность их различна, но известно, что не менее 70-75 % всех известных на Земле месторождений полезных ископаемых пространственно ассоциируют с кольцевыми структурами.

Установлено, что определенным генетическим типам кольцевых структур соответствует свой набор полезных ископаемых. Выявлено также, что наиболее благоприятны для локализации рудного вещества: 1) периферические контуры кольцевых структур, 2) окаймляющие структуру складчатые пояса, 3) зоны пересечения кольцевых структур с пересекающими их разломами различных рангов и размеров, 4) области интерференции кольцевых структур разного размера и различного генезиса, 5) апикальные части плутонов, отраженных в виде кольцевых структур [Вихри..., 2004].

Другими словами, определяющим фактором служит степень проницаемости земной коры, обусловленная ее раздробленностью. Этим же фактором контролируется движение рудоносных гидротермальных растворов, поэтому представляется очевидным, что строение аномальных геохимических полей должно отражать как вихревую структуру тектонического каркаса, так и вихревой характер движения самих гидротерм. Более того, поскольку скорость движения растворов многократно выше, чем тектонических блоков, вихревая (концентрически зональная) структура в размещении гидротермальных образований при благоприятных условиях должна проявляться очень ярко.

Принципиальная возможность возникновения подобных вихрей обусловлена восходящим (или нисходящим) движением потоков гидротермальных растворов на фоне вращения Земли вокруг своей оси. По закону Кориолиса, в зоне восходящих конвективных потоков, вследствие падения давления по мере приближения к дневной поверхности, растворы формируют вихри циклонического типа, вращающиеся в южном полушарии по часовой стрелке, а в северном – против нее. В зоне нисходящих конвективных потоков картина обратная, здесь возникают вихри-антициклоны, вращающиеся в северном полушарии по часовой стрелке, а в южном – против нее.

Идеально круглая форма кольцевых структур, в том числе, сопровождающих магматические тела самой разнообразной морфологии, требует своего объяснения. По нашему мнению, магматогенные кольцевые структуры в большинстве случаев являются вещественным выражением вихревого движения надинтрузивных потоков флюидов и, соответственно, различий в геохимических особенностях внешне однородных пород, характере растительности, особенностях рельефа, спектральных характеристиках пород, то есть всего того, что способствует проявлению этих структур на космических снимках.

Исходя из этого, все термофлюидные системы должны сопровождаться кольцевыми структурами, причем достаточно обычным должно быть соседство вложенных и сателлитных колец, связанных с сопряженными восходящими и нисходящими потоками флюидов.

Выявление вихревой структуры в строении аномального геохимического поля – не простая задача, вследствие формирования таких полей по принципу суперпозиции на фоне пространственного совмещения тектонических структур различного возраста и генезиса. Тем не менее, в благоприятных условиях вихревая структура минерально-геохимических полей рудоносных объектов проявляется очень контрастно, что способствует более объективному прогнозу оруденения и оценке масштабности выявляемых рудных объектов.

Ярким свидетельством проявления ротационных процессов в размещении гидротермальной минерализации является структура рудогенного геохимического поля Фаифановского месторождения Синюхинского золоторудного поля в Горном Алтае. Оруденение Синюхинского рудного поля связано с золото-сульфидной минерализацией, наложенной на субпластовые инфильтрационные скарны, развивающиеся на контактах известняков и вулканитов в зоне термического воздействия интрузивов нижнедевонского синюхинского диорит-тоналитового комплекса. Зональность инфильтрационных скарнов

развивается относительно зон повышенной проницаемости (участков сопряжения трещин различного направления, полостей отслоения в замках складок и т.д.). В наиболее тектонически нарушенных участках развиваются волластонитовые разности скарнов с борнит-халькозиновой минерализацией, теллуридами, сульфосолями и максимальными концентрациями золота, основная часть скарновых залежей сложена гранатом с наложенным халькопиритом, иногда с редкой вкрапленностью тетраэдрита, галенита, сфалерита, пирита, арсенопирита. По периферии залежей развиты пироксеновые скарны, где преобладает сопряженный со скарнированием магнетит, реже встречается пирит.

Промышленная золотоносность характерна для контуров развития борнит-халькозиновой минерализации, реже халькопиритовой. Геохимическая зональность отражает минералогическую: золоторудные столбы фиксируются в концентрически зональной аномальной структуре геохимического поля ассоциацией Au, Ag, Cu, Bi, Te, для их периферии характерно накопление Cu, As, Pb, Zn, Mn (халькопирит, галенит, сфалерит, арсенопирит, родонит), а за пределами рудных тел и вдоль рудоконтролирующих структур развиты аномалии Fe, Co, Ni, Cr (магнетит, пирит).

Фаифановское месторождение приурочено к рифовому (биогермному) массиву известняков мощностью до 600 м в толще вулканитов андезибазальтового состава. Изометричная форма рифового массива, смятого в антиклинальную складку при внедрении гранитоидов, его надинтрузивная позиция, способствовали формированию вихревой структуры движения гидротермальных растворов снизу вверх против часовой стрелки. Центральная (ядерная) часть аномальной структуры геохимического поля ранга месторождения приурочена к сопряжению двух основных разрывных нарушений. Относительно этой наиболее проницаемой области сформировалась концентрическая структура с вышеописанной минерально-геохимической зональностью, имеющей явно выраженный вихревой характер. Она дополнительно осложнена локальными вихрями, соответствующими рудопроявлениям, приуроченным к зонам проницаемости второго порядка.

Примечательно, что золото-сульфидная минерализация отлагается в центральных частях вихревых воронок, где скорость движения и степень смешивания ювенильных и местных флюидов максимальна. Приуроченность магнетита к периферии зон проницаемости, в сочетании с вихревой (антициклонического типа) формой магнитных и минералогических аномалий, свидетельствует о выщелачивании Fe (а также Co, Ni, Cr, Mn) из вмещающих пород и формировании магнетита, пирита, родонита на нисходящих ветвях конвективных систем. Особенно показательное поведение Mn, выщелачиваемого из карбонатов: он существенно преобладает в составе указанной ассоциации только в тех конвективных ячейках, которые целиком находятся в массиве известняков. Разномасштабные вихревые структуры отчетливо фиксируются как в плане, так и в разрезе месторождения.

Можно предположить, что в верхнерудно-надрудной части термофлюидной системы, где происходит рассеяние потока ювенильных флюидов, часть привнесенного ими вещества, в том числе Au, может осаждаться и на восходящих и на нисходящих ветвях конвективных систем, что можно использовать, как дополнительный критерий верхнерудного среза оруденения. Такая ситуация, действительно, нередко встречается на практике в участках парного сопряжения кольцевых структур.

Таким образом, соседство восходящих и нисходящих вихревых потоков флюидов – характерный признак рудогенных гидротермальных систем. Во многих случаях такое соседство уверенно расшифровывается не только в первичных, но и во вторичных геохимических полях. Это касается, прежде всего, объектов крупного ранга: рудных полей, узлов, районов, обладающих сходной морфологией первичных и вторичных полей.

Связь с кольцевыми структурами строения вторичного аномального геохимического поля ранга рудных районов, узлов и полей можно проиллюстрировать результатами геохимического картирования одной из золотоносных площадей Енисейского Кряжа. В

ранге рудного района аномальное геохимическое поле представляет здесь совокупность аномалий элементов, перераспределение которых связано с воздействием масштабного вещественно-энергетического источника. В структуре аномального геохимического поля на первый план выходят не прямые спутники золота, а элементы, фиксирующие масштабные процессы метаморфогенного, магматогенного, тектоногенного или иного генезиса. Ядерная часть описываемой АСГП, пространственно пруроченная к кольцевой структуре, сложена ассоциацией Ва, Ве, У и окаймляется перемежающимися кольцевыми аномалиями ассоциаций Ва, Ве, У и Мо, V, Ag, Cu. Общий диаметр кольцевой структуры, контролирующей размещение этих аномалий составляет около 30 км. В наименее эродированных участках площади проявлена только ассоциация Ва, Ве, У, поэтому можно полагать, что комплекс Мо, V, Ag, Cu характерен для верхнерудного среза района.

Дальнейшее развитие процесса сопровождается появлением палингенных гранитов гаринского комплекса, которые фиксируются в геохимическом поле ассоциацией Sn, В, Pb. К этим же участкам тяготеют аномалии золота, его месторождения и рудопроявления, фиксирующие завершающий этап гидротермального процесса, что указывает на парагенетический характер связи золота с палингенными гранитами и интрателлурический (вероятнее всего, мантийный) источник металла. Зона фронтального обогащения АСГП ранга рудных узлов и полей представлена совокупностью рудопроявлений и зон рассеянной минерализации, приуроченных к менее благоприятным для концентрации оруденения тектоническим структурам. Они маркируются комплексными аномалиями выщелоченных из вмещающих пород и переотложенных элементов (Co, Ni, Mn). Вышеуказанные ассоциации приурочены к кольцевым структурам диаметром около 10 км, которыми контролируются АСГП ранга рудных полей. Совокупность 3–4 сближенных структур такого диаметра образуют рудный узел.

Характерна пространственная сопряженность аномалий Au, As, связанных с восходящими рудоносными флюидами и комплексных аномалий Co, Ni, Mn, Li, Zn, Cu, интерпретируемых, как осаждение выщелоченных из пород элементов на нисходящих ветвях термофлюидных систем. В размещении указанных ассоциаций отчетливо прослеживается вихревой характер движения флюидов – против часовой стрелки для восходящих потоков и по часовой стрелке – для нисходящих. И восходящие, и нисходящие потоки приурочены к узлам сопряжения разломов различных направлений в пределах кольцевой структуры.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука» № 5.4730.2011.

Литература

Абрамович И.И. Геодинамика и мантийные корни рудных формаций. – М.: ВСЕГЕИ, 1998. – 140 с.

Вихри в геологических процессах / Ред. А.В. Викулин. – Петропавловск-Камчатский: Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 2004. – 297 с.

Ворошилов В.Г. Аномальные структуры геохимических полей гидротермальных месторождений золота: механизм формирования, методика геометризации, типовые модели, прогноз масштабности оруденения // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51. № 1. С. 3-19.

Ли Сы-гуан. Вихревые структуры Северо-Западного Китая. – М.-Л.: Госгеолтехиздат, 1958. – 130 с.

ИСТОРИЯ МАГМАТИЗМА И РУДООБРАЗОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ МОЛИБДЕН-МЕДНО-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЭРДЭНЭТ (МОНГОЛИЯ)

Гаврилова¹ С. П., Максимюк² И. Е.

¹Российский Государственный геологоразведочный Университет

²Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, г. Москва,
e-mail: maximyuk@imgre.ru

Молибден-медно-порфировое оруденение в Северной Монголии и Южной Бурятии (Россия) контролируется Селенгино-Витимским эпиконтинентальным позднепалеозойским-раннемезозойским вулканно-плутоническим поясом (ВПП). Эрдэнэтский рудный район и одноименное месторождение находится в пределах поперечного поднятия Орхон-Селенгинского прогиба – крупной структуры южной зоны ВПП. Это поднятие тяготеет к границе ареалов пермского магматизма разной щелочности. Контрастные серии умеренной щелочности и субщелочные с щелочными гранитами, развитые западнее поднятия, сменяются дифференцированными сериями нормальной щелочности, что выражено разрывом сплошности регионального геохимического поля.

Рудный район сложен в основном пермскими вулканитами базальт-андезит-риолитовой серии, позднепермскими габбро-диорит-гранодиоритовым селенгинским и рудоносным позднепермским-раннетриасовым порфировым комплексами. Породы селенгинского и порфирового комплексов имеют близкие петрогеохимические характеристики, халькофильную специализацию, сходные величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.70409-0.70416 [Кисилева, 2000; Сотников и др., 2000; Гаврилова и др., 2010]. Отличие пород порфирового комплекса: высокое содержание Sr, Sr, Ba, низкое P3Э, величина отношения La/Nb 30-35.6/5.75-15.7 в породах селенгинского комплекса), отсутствие Eu-минимума, наличие Eu-максимума. Для порфирового комплекса характерно многофазное полиритмичное развитие и антидромная эволюция магматизма.

Месторождение Эрдэнэт состоит из двух штоков гранодиорит-порфиров с дацитовой перемычкой. Размер интрузии с апофизами и сателлитами в плане 2.4-1.4 км², рудно-магматического тела 2.7-1.75 км². В объеме сложная конфигурация порфиров, ареала метасоматитов и изолиний содержаний рудных элементов имеет гарполитоподобную форму (Рис. 1, 2, 3).

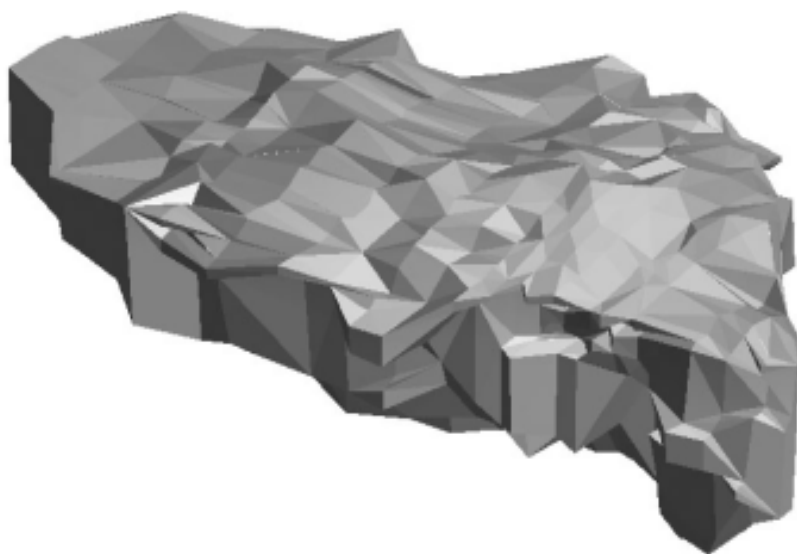


Рис. 1. Трехмерная каркасная модель рудоносного штокверка

Возрастной ряд порфирового комплекса: дорудные гранодиориты и затем пять поколений порфиров, разделенных этапами метасоматоза и рудообразования. Каждое

поколение порфиров включает от одной до пяти фаз внедрения. Объемные количественные соотношения порфиров (в%): I-гранодиорит-порфиры, дациты, риодациты, 70; II – гранодиорит-порфиры, адамеллит-порфиры, 20; III – биотит-плагиоклазовые, кварц-плагиоклазовые порфиры, 7-8; IV – лейкократовые порфиры, риодациты, дациты, тоналит-порфиры, диорит-порфириты, 2-3; V – диорит-порфириты, андезиты, 1. Сходные количественные соотношения типичны для метасоматитов и рудного вещества. Основная масса оруденения связана с порфирами I и II, около 7% с порфирами III-V.

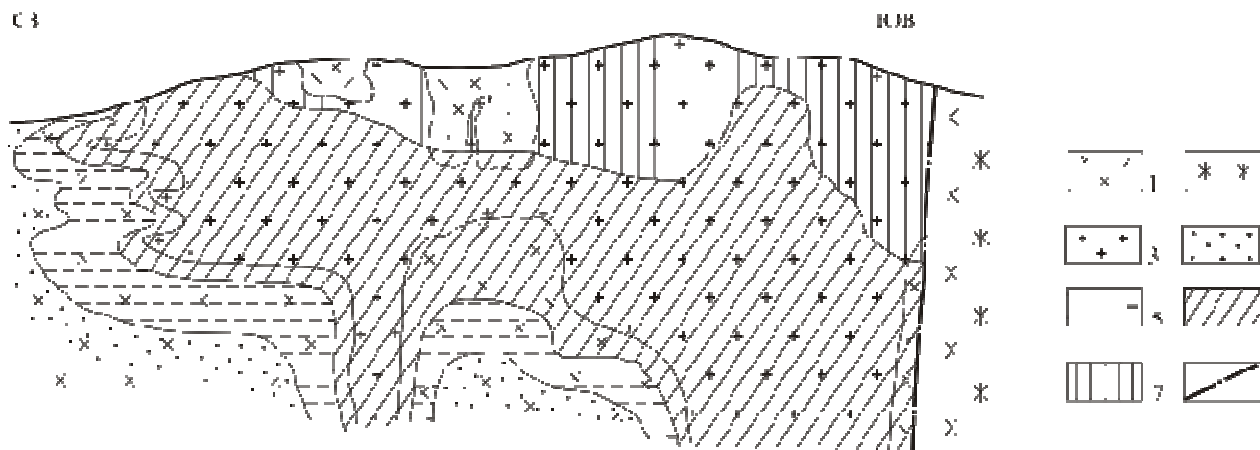


Рис. 2. Геологическая модель месторождения (продольный разрез)

1 – гранодиориты; 2 – гибридные гранитоиды, 3 – гранодиорит-порфиры; 4-7 – гидротермальные изменения пород; 4 – пропилиты; 5 – хлорит-серицитовые; 6 – кварц-серицитовые; 7 – серицит-кварцевые с высоким содержанием кварца; 8 – разлом

Содержание меди в рудах первого этапа 0.3-0.8%, третьего – 0.09-0.19%. Выявлена специфика оруденения каждого этапа. С первым этапом связана основная масса меди, со вторым – молибдена, с поздними – свинца, цинка, серебра.

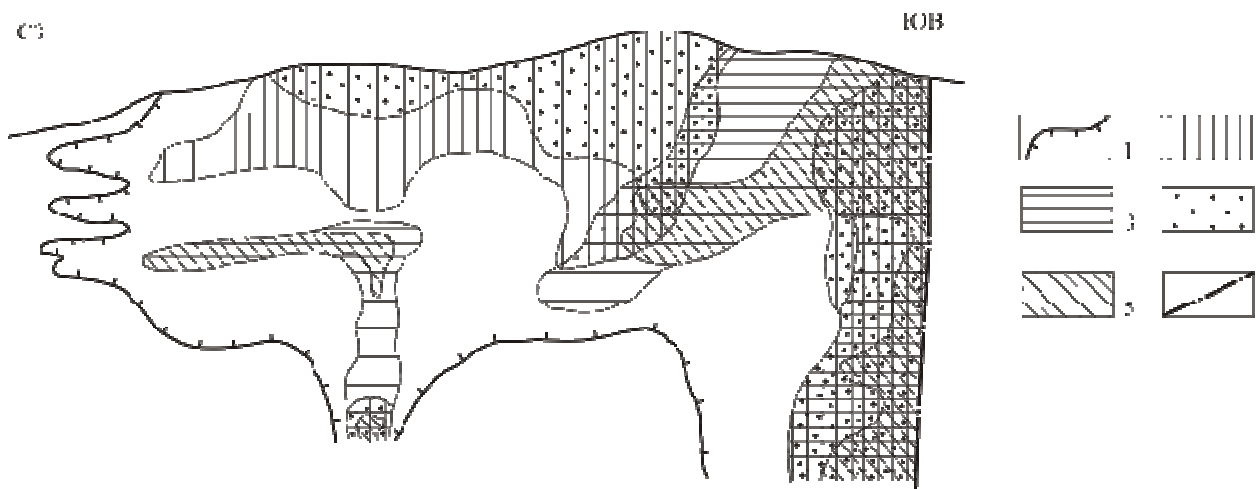


Рис. 3. Геохимическая модель главных этапов оруденения (продольный разрез)

1 – контур рудного тела (содержание меди 0.2 %; молибдена 0.001 %); 2-5 – руды с высоким содержанием: 2 – меди; 3 – молибдена; 4 – селена; 5 – рения; 6 – разлом

На всех этапах развития месторождения формировались близкие по составу магматические и гидротермальные породы, а также и рудные минеральные ассоциации (таблица).

Схема последовательности становления пород порфирового комплекса, метасоматитов и руд на месторождении Эрдэнэт

Этап	Порода	Морфология	Структуры	Минеральные ассоциации
V	Б. Кварцевые и серицит-кварцевые рудные прожилки. А. Мезократовые гранодиорит-порфиры; роговообманково-биотитовые андезиты, диорит-порфиры	Редкие параллельные дайки.	Локальные трещины, преимущественно крутопадающие	Пирит-кварцевая Молибденит-кварцевая Халькопирит-пирит-кварцевая
IV	Б. Сульфидно-кварцевые прожилки с серицитовой оторочкой А. Лейкократовые порфиры; дациты; тоналит-порфиры; андезиты			Пирит-кварцевая Молибденит-кварцевая Халькопирит-пирит-кварцевая со сфалеритом
III	Б. Альбитизация, хлоритизация. Серицит-кварцевые метасоматиты и жилы; на глубоких горизонтах кварцевые жилы с хлоритовой и биотитовой оторочкой	Преобладают системы параллельных жил, реже сетчатый штокверк и брекчии	Системы тонких параллельных крутых, реже пологих трещин. Распространены по всему вертикальному разрезу	Пирит-кварцевая Молибденит-кварцевая Халькопирит-пирит-кварцевая со сфалеритом и минералами висмута
	А. 1. Биотит-плагиоклазовые порфиры, плагиопорфиры 2. Лейкократовые и биотитовые кварц-плагиоклазовые порфиры.	Преимущественно субширотные крутые, реже пологие дайки		
II	Структурная перестройка			
	Б. 1. Кварц-калишпатовые, аплитовые, гранофировые прожилки, альбитизация 2. Кварц-серицитовые метасоматиты; грейзены, кварцевые брекчии А. Гранодиорит-порфиры, адамеллит-порфиры	Штокверк, жилы, зоны, столбы Штоки, дайки, лакколиты		Пирит-кварцевая Молибденит-кварцевая Халькопирит-пирит-кварцевая
I	Б. Главный этап метасоматоза и оруденения. 1. Альбитизация, кварц-калишпатовые жилы и метасоматиты. 2. Кварц-серицитовые метасоматиты, вторичные кварциты, пропилиты. Турмализация во внешнем ореоле метасоматитов А. 1. Гранодиорит-порфиры, 2. Дациты 3. Лейкограниты, аплиты	Сетчатый штокверк на верхних и средних горизонтах месторождения; глубже локальные зоны, столбы Штоки, дайки, штокверк, крупноглыбовая эруптивная брекчия	Жилы и зоны крутые, наклонные, пологие; столбы, «валунчатые» жилы Брекчирование, пологое расслаивание; вертикальные, наклонные, субгоризонтальные инъекции	Пирит-кварцевая Молибденит-кварцевая Халькопирит-пирит-кварцевая Борнит-халькозиновая
Предрудный	Б. Кварц-калишпатовый метасоматоз, хлоритизация А. Резко порфировидные гранодиориты	Б. Трещины пологие и крутые, объемный и локальный метасоматоз А. Куполовидное тело		Локально халькопирит

Выделяются следующие ассоциации: магнетитовая, пирит-кварцевая, молибденит-кварцевая, халькопирит-пирит-кварцевая, халькозин-борнитовая, полиметаллическая (галенит-сфалерит-теннантитовая). Продуктивными являются молибденит-кварцевая, халькопирит-пирит-кварцевая и гипогенная халькозин-борнитовая.

Основными промышленными рудными компонентами являются медь и молибден. Кроме того, в рудах содержатся рений, серебро, селен, образующие промышленные концентрации.

Литература

Гаврилова С. П., Максимюк И. Е., Оролмаа Д. Молибден-медно-порфировое месторождение Эрдэнэт (Монголия). – Москва. ИМГРЭ. 2010. – 271с.

Кисилева В. Ю. Изотопия $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в апатитах Cu-Mo – порфировых месторождений Сибири и Монголии. Материалы IV Международного симпозиума. Томск. 2000. С.105

Сотников В. И., Пономарчук В. А., Берзина А.Н., Берзина А. П., Киселева В. Ю., Морозова И. П. Эволюция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в изверженных породах медно-молибден-порфировых рудных узлов (по данным изучения акцессорного апатита) // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. №8. С.1112-1123.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ГЕОХИМИИ ГИПЕРБАЗИТ-БАЗИТОВЫХ МАССИВОВ ДОКЕМБРИЙСКИХ ТЕРРЕЙНОВ В ЮЖНОМ ОБРАМЛЕНИИ СЕВЕРО- АЗИАТСКОГО КРАТОНА

Глазунов¹ О.М., Радомская¹ Т.А., Салаев² А.В., Власова¹ В.Н.

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: glazunov@igc.irk.ru

²Управление по недропользованию по Иркутской области, г. Иркутск

Проблема пополнения ресурсов никеля и платиноидов не теряет своей актуальности в Южной Сибири. В этом отношении работы Л.В. Таусона помогают вскрывать закономерности распределения рудных элементов в интрузивах разного состава, глубины и источника.

На границе с Северо-Азиатским кратоном в пределах Саянской никель-платиноносной провинции ареалы гипербазитов находятся в трёх крупных докембрийских террейнах (от Прибайкалья на запад): Шарыжалгайском с возрастом гнейсового протолита (3.6-3.1 млрд лет), Бирюсинском (2.9-2.5 млрд лет) [Ножкин и др., 2001], Канском (2.4-2.3 млрд лет). Несмотря на различия в возрасте и составе протолита, гипербазиты перидотит-пироксенит-габбрового состава с кумулятивными структурами разных террейнов сближает пирротин-пентландит-халькопиритовая минерализация. А.С. Мехоношин объединяет их в Восточно-Саянский металлогенический пояс.

В пределах Шарыжалгайского террейна гипербазиты образуют будинированные тела, которые вытягиваются в отдельные полосы и представлены, в основном, перидотитами и пироксенитами. Они переслаиваются с кристаллосланцами, эндербитами, продуктами гранулитового метаморфизма, характеризуются накоплением тяжёлых РЗЭ и положительной Eu аномалией [Горнова, 1989]. Содержания некогерентных элементов (Zr – 10-100 г/т, Hf – 0.2-1.5 г/т) близки к концентрациям в коматиитах. Элементы платиновой группы (ЭПГ) рассеяны в межзерновом пространстве, находятся в дисперсной форме. В них выдерживается отношение $\text{Os} > \text{Ru}$ при превалирующем положении Pt (10-25 мг/т) над Pd (6-20 мг/т). Содержания Ir составляют 0.04-1.2 мг/т, никеля – до 1960 г/т (табл.). По составу они приближаются к субстрату архейской необеднённой мантии. Особенности геохимии архейских гипербазитов можно объяснить зарождением расплава на ранних стадиях

геологической истории Земли и их становлением недалеко от очага генерации [Глазунов, 1981].

Таблица.

Состав ультраосновных пород докембрийских террейнов

Террейн	Канский				Бирюсинский		Шарьжалгайский		
	Кингаш		Игиль	№ 42	Хунга	Желос	Кундуй	Хогот	Крутая Губа
Название массива									
№ пробы	C-1-110	C-4-164	06-IG-38	06-IG-16	502	63a	6/3	4136-4	80-КГ-28
№ п/п	1	2	3	4	5*	7*	8	9	10**
SiO ₂	39.90	42.96	46.28	47.66	45.96	43.41	48.98	42.84	42.57
TiO ₂	0.18	0.39	0.02	0.02	0.50	0.48	0.13	0.69	0.51
Al ₂ O ₃	2.58	4.55	0.89	1.34	9.85	7.55	2.41	3.73	4.59
Fe ₂ O ₃	4.78	8.56	4.14	3.98	4.95	6.73	12.03	20.14	4,83
FeO	7.93	4.78	4.62	5.66	7.18	5.27			10.90
MnO	0.19	0.17	0.11	0.10	0.14	0.19	0.18	0.18	0.18
MgO	43.13	33.94	43.,57	40.37	21.44	30.61	33.85	31.85	32.23
CaO	0.78	2.88	0.22	0.70	8.51	5.45	2.28	0.46	2.96
Na ₂ O	0.02	0.82	0.02	0.02	1.12	0.14	0.08	0.05	0.75
K ₂ O	0.29	0.12	0.02	0.02	0.31	0.14	0.03	0.03	0.40
P ₂ O ₅	Не обн.	0.07	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.07
Sr	<20	-	<50	<50	170	60	73	60	81
Cr	2500	4900	2200	3300	2300	8300	10600	5690	780
Ni	1500	4600	2100	1900	900	1500	1730	1960	1700
Cu	65	4600	20	21	96	72	1310	408	65
Co	120	200	103	90	77	70	190	200	120
Zn	90		47	90	66	23	118	130	209
V	39	260	50	50	160	120	110	170	78
Os	0.1	0.72	-	-	-	-	0.97	0.34	-
Ir	0.68	10.2	1.1	19	-	-	0.4	1.2	0.55
Ru	1.31	5.4	5.2	2	-	-	0.58	0.16	-
Rh	0.9	4.8	-	-	-	-	0.9	0.6	-
Pt	32.6	2628	7.5	9.5	-	7.3***	7.6	10.9	25.2
Pd	21.8	277	3.7	5.6	-	8.9***	3.2	1.6	10.2
Re	0.7	6.70	-	-	-	-	0.16	0.15	-

Примечание. Анализы выполнены в ИГХ СО РАН, г. Иркутск: петрогенные элементы (мас. %) – силикатный анализ (аналитик Т.В. Ожогина) и метод РФА (аналитик А.Л. Финкельштейн); редкие элементы (г/т) – атомно-абсорбционный (аналитик Л.П. Фролова), количественный спектральный (аналитик Л.Н. Одареева) и атомно-эмиссионный (аналитик И.Е.Васильева) анализы; ЭПГ (мг/т) – метод ISP-MS (аналитик В.Н. Власова). * – Пробы И.Ф. Свириной, Г.М. Свирина, 1990 г. ** – [Горнова М.А., 1989], ***– данные А.В. Салаева. Не обн. – элемент не обнаружен, прочерк – элемент не определялся.

В Алхадырском тектоническом блоке Бирюсинского террейна рудные поля представлены субкольцевыми и линейными телами. Массивы дунит-верлит-габбрового

состава с пентландит-пирротин-халькопиритовой минерализацией несут, кроме никеля, повышенные (до 20 г/т) концентрации ЭПГ. Основными носителями платиновых металлов являются: сперрилит, ирарсит, холингвортит, висмутотеллуриды Pd [Mekhonoshin, Kolotilina, 2011]. Содержание никеля в перидотитах зависит от концентрации MgO. Локализация руд происходит в нижних частях интрузивов [Мехоношин, Колотилина, 2006]

В пределах Канского террейна выделяются несколько ареалов тел гипербазитов. Центральный ареал состоит из дунит-пироксенит-габбровых массивов, в которых находятся платиноидно-медно-никелевые месторождения кингашского типа с подсчитанными запасами. Массивы отличаются геохимической зональностью и преимущественным накоплением в придонной части интрузивов Ni, Cu, ЭПГ (до 17 г/т) за счёт процесса ликвации [Глазунов и др., 2003]. Количество Pt в дунитах обычно преобладает над Pd, тогда, как в верлитах наблюдается обратная картина [Радомская, 2012]. В отличие от пород Шарыжалгайского блока в перидотитах Кингашского массива концентрации Ru > Os. В рудах встречаются висмутотеллуриды Pd, мончеит, фрудит, паоловит, сперрилит, ирарсит. Кингашское рудное поле имеет сложное строение, подчёркнутое гравитационными ступенями и зонами мигматизации.

Канский гнейсовый блок от Шарыжалгайского и Бирюсинского отличается тем, что рифтовая структура Кингашского рудного поля заполнена, в основном, метабазами мелапикритоидной формации, обогащёнными Ni, Cr, Cu.

Магнитно-плотностное моделирование выявило под Кингашским рудным полем неглубокое залегание условной поверхности Мохо на глубине 20-25 км при резком её погружении в сторону Сибирской платформы [Глазунов и др., 2011]. В Бирюсинском и Шарыжалгайском террейнах она достигает 40-50 км [Очерки..., 1977]. Полоса наиболее рудоносных интрузий в нём проектируется на проседание поверхности Мохо (по набл. Δg мГл), которое совмещается с блоком «разуплотнённых» базальтов на глубине, что можно интерпретировать как результат дополнительного подплавления и собирательной концентрации рудных элементов в изначальном расплаве.

Наиболее продуктивный этап формирования Кингашских месторождений приходится на период 1.460-1.380 млрд лет (MSWD = 0.33, NdI = 0.511005±0.000050). Метаморфизм относится к интервалу 460-470 млн лет и сопровождается привнесением в гипербазиты Au, Ag, Sb, As.

К управляющим факторам высокой рудоносности гипербазитов Кингашского рудного поля можно отнести их оформление в режиме раннего субконтинентального рифтинга, многокамерный характер подводящих каналов и импульсивную подпитку рудными расплавами. Важное значение имеют сближенность рудного поля с флюидно-проводящими зонами Саянского линейного элемента и малая мощность консолидированной коры (18-20 км).

Высокая рудоносность гипербазитов Канского террейна согласуется с повышенным уровнем Cr и Ni вмещающих амфиболитов [Ножкин, Туркина, 1993] по сравнению с протолитом Шарыжалгай, насыщенным щелочами и отражающим начальные стадии консолидации гранитного слоя [Петрова, Левицкий, 1984].

Наиболее рудоносные гипербазиты Канского и Бирюсинского террейнов выделяются повышенным содержанием Al₂O₃, CaO, Ni, Cr и Cu относительно гипербазитов Шарыжалгай, где повсеместно отмечаются аномалии щелочей, P₂O₅, Zn, Rb и Sr (рис.).

Изначальной предпосылкой генезиса богатых платиноидно-медно-никелевых руд в Канском террейне послужила обогащённая аномальная мантия EM-II (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.7060-0.7066; ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.5125-0.5130; εNd = 2.6-3.8) [Глазунов и др., 2003], активизированная астеносферным влиянием [Мегакомплексы..., 1988].

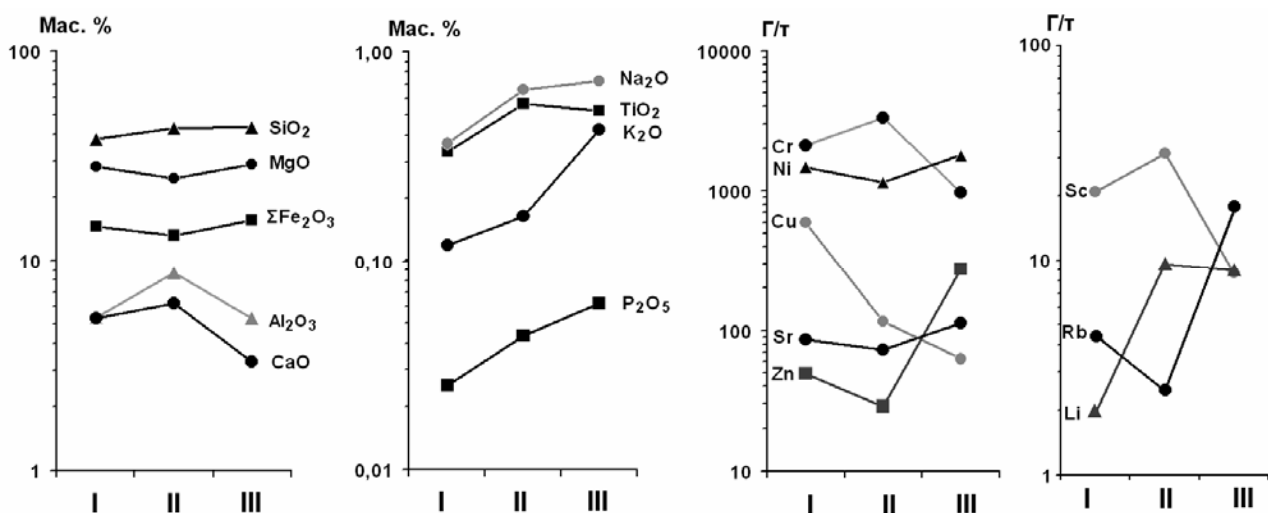


Рис. Изменение содержания петрогенных и рудных элементов в перидотитах Канского (I), Бирюсинского (II) и Шарыжалгайского террейнов (III).

Что касается гипербазитов Шарыжалгай, то по составу они приближаются к архейской примитивной мантии. «Сухая» система с восстановительными флюидными условиями не способствовала собирательной локализации элементов в рудные залежи. Для генезиса рудоносных гипербазитов Бирюсинского террейна была характерна знакопеременная тектоническая динамика с ярко выраженным проявлением диапирового внедрения гипербазитов, которое завершается образованием разнотипных рудных тел. На границе Бирюсинского и Шарыжалгайского блоков по сейсмопрофилированию отмечается высокоградиентная зона прохождения сейсмических волн (8.0-8.55 км/с), связанная с деструктивностью земной коры [Суворов и др., 2010; Очерки....., 1977].

По мере омоложения гнейсовых протолитов (AR₁-PR₂) от Прибайкалья к западу, снижения метаморфизма и мощности земной коры возрастает рудная нагрузка ультрамафитов с образованием в них крупных платиноидно-медно-никелевых месторождений, усложняются структуры рудного поля, гранитные массивы выдвигаются за его пределы.

Таким образом, исходя из масштабов ультраосновного магматизма и тенденций изменения их химизма, представляется возможным говорить о стадиях в эволюции подкорового слоя. Просматривается влияние мантии на геохимическое концентрирование в гипербазитах никеля, меди, платиноидов в зависимости от глубины их формирования и степени фракционирования в процессе аккреции террейнов к Северо-Азиатскому кратону. Отмеченная картина находит отражение в азимутальной сейсмической анизотропии скорости прохождения сейсмических волн в мантии [Зорин, Турутанов, 2004; Павленкова, 2007].

Литература

Глазунов О.М. Геохимия и рудоносность габброидов и гипербазитов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. – 192 с.

Глазунов О.М., Богнибов В.И., Еханин А.Г. Кингашское платиноидно-медно-никелевое месторождение. – Иркутск: Изд-во ИГТУ, 2003. – 192 с.

Глазунов О.М., Радомская Т.А., Глазунова Т.Л. Глубинные источники и эволюция платиноидно-медно-никелевого парагенезиса Кингашского рудного поля (КРП) // Платина России. Сб. науч. трудов. Т. VII. / Гл. ред. чл.-корр. РАН Д.А. Додин. – Красноярск, 2011, с. 448-457.

Горнова М.А. Геохимия и генезис архейских ультрамафитов Шарыжалгайского гранулит-гнейсового комплекса: Автореф. дис. ... канд. геол.-минералог. наук, Иркутск, 1989. – 15 с.

Зорин Ю.А., Турутанов Е.Х. Региональная изостатическая сила тяжести и мантийные плюмы в южной части Восточной Сибири (Россия) и Центральной Монголии // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 10. С. 1248-1258.

Мегакомплексы и глубинная структура земной коры Алтае-Саянской складчатой области. В. С. Сурков, В. П. Коробейников, А. В. Абрамов и др. – М.: Недра, 1988. – 195 с.

Мехоношин А. С., Колотилина Т. Б. Петролого-геохимические особенности ультрабазитов южного обрамления Сибирского кратона и критерии поисков сульфидно-никелевых руд // Руды и металлы. 2006. № 6. С. 26-30.

Ножкин А.Д., Туркина О.М. Геохимия гранулитов канского и шарыжалгайского комплексов. – Новосибирск: ОИГГиМ СО РАН, 1993. – 219 с.

Ножкин А.Д., Туркина О.М., Бибилова Е.В., Пономарчук В.А. Состав, строение и условия формирования метаосадочно-вулканогенных комплексов Канского зеленокаменного пояса // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 7. С. 1058-1078.

Очерки по глубинному строению Байкальского рифта. Авт. коллектив.: Зорин Ю.А., Глевский Г.Н., Голубев В.А. и др. / Отв. ред. член-корр. АН СССР Н.А. Флоренсов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1977. – 153 с.

Павленкова Н.И. Результаты сейсмического профилирования с мирными ядерными взрывами на территории России // Модели земной коры и верхней мантии. Матер. Междунар. науч.-практ. семинара 18-20 сент. 2007 г. СПб: Изд. ВСЕГЕИ, 2007. С. 142-146.

Петрова З.И., Левицкий В.И. Петрология и геохимия гранулитовых комплексов Прибайкалья. – Новосибирск: Наука, 1984. – 201 с.

Радомская Т.А. Минералогия и геохимия Кингашского платиноидно-медно-никелевого месторождения (В. Саян): Автореф. дис. ... канд. геол.-минералог. наук, Иркутск, 2012. 24 с.

Суворов В.Д., Мишенькина З.Р., Мельник Е.А. Сейсмические верхнемантийные корни структур фундамента Сибирской платформы по сейсмическому профилю Рифт // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 8. С. 1134-1150.

Mekhonoshin A.S., Kolotilina T.B. Ni-Cu-PGE sulfide deposits related with neoproterozoic picritic magmatism (Southern Siberia) // Large Igneous Provinces of Asia: Mantle Plumes and Metallogeny (abstract volume). – Irkutsk: Petrographica, 2011. P. 160-161.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РОССЫПНОГО ЗОЛОТА ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ЗОН ЮЖНО-УГУЙСКОГО РАЙОНА

Глушкова Е.Г., Никифорова З.С.

*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, г. Якутск,
e-mail: anastasiy-9@yandex.ru*

На западе Алданского щита в Южно-Угуйском районе выявлена повышенная золотоносность гидротермально-метасоматических пород, локализованных в зоне глубинного Кондинского разлома широтного простирания. Эта зона взбросово-надвиговых дислокаций является главной рудоконтролирующей и рудовмещающей структурой и характеризуется повышенной трещиноватостью и брекчированием нижнепротерозойских отложений, интенсивным дроблением пород, зонами катаклаза и милонитизации. Зона трассируется дайками и силлами позднеюрских-раннемеловых щелочных сиенитов. Обогащенные золотом лимонит-кварц-калишпатовые толщи тяготеют к трещиноватым красноцветным песчаникам олонноконской свиты [Двуреченская, Кряжев, 2005], в основании которой развиты конгломераты. Ряд исследователей (Салаткин, Томилович, Газизулин, 1968г. и др.) полагали, что россыпная золотоносность территории связана с горизонтами конгломератов, сходными по литологии и структурному положению с

известными рудоносными конгломератами древних толщ (Витватерсранд, Блайнд-Ривер и др.).

Промышленные руды Южно-Угуйского района (месторождение Таборное) характеризуются преимущественно ранней золото-пирит-кварцевой вкрапленно-прожилковой минерализацией и в меньшей степени золото-сульфидно-кварцевой ассоциацией. Образование метасоматических изменений и вкрапленно-прожилковой золоторудной минерализации связано с мезозойской ТМА. По минеральному составу руд и околорудных метасоматитов месторождение Таборное сопоставимо с объектами Куранахского рудного поля Центрального Алдана, по спектру элементов-индикаторов оруденения – с урановыми месторождениями Эльконского горста [Двуреченская, Кряжев, 2005]. Золото в метасоматитах встречается как в цементирующей гидрогетит-калишпатовой массе, так и в кварцевых прожилках [Седенко, 2001]. Самородное золото представлено в виде каплевидных и неправильных включений или вкрапленности, размером 1-10 мкм, пробностью 810-840‰, а также более крупными (до 0.3-0.4 мм) идиоморфными кристаллами золота в сростании с зернами пирита и кварца, пробностью 800‰. В химическом составе золота выявлена только примесь Ag. Основными минералами метасоматитов являются калиевой полевой шпат и кварц, рудные минералы встречаются в незначительном количестве (до 1%) и представлены пиритом (наиболее распространен), марказитом, арсенопиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, молибденитом, акантитом. Характерной особенностью месторождения Таборного, расположенного в бассейне р. Усу, является мощная зона гипергенеза с окисленными убогосульфидными рудами. По минералого-геохимическим данным на долю именно окисленных руд приходится до 80 % золота [Двуреченская, Кряжев, 2005]. Гетит в окисленных рудах, образованный при окислении золотоносного пирита, содержит высокие концентрации As и V. По данным С.С. Двуреченской и С.Г. Кряжева [2005] содержание Au в окисленных рудах (1.2-22.5 г/т), значительно выше, чем в первичных (0.7-1.0 г/т и редко до 3.5 г/т). Гипергенное золото в основном микропрожилковое и дендритовидное, реже комковидно-угловатое и пластинчатое с неровными зазубренными краями размером 0.05-0.3 мм, с гладкой и ямчатой поверхностью, четкими кристаллографическими очертаниями по кубу и пробностью 870‰.

С целью выявления источников формирования россыпной золотоносности бассейна р. Усу нами проанализировано россыпное золото из делювиально-аллювиальных отложений и из протолок метасоматитов месторождения Таборное, предоставленное А.П. Смеловым (496.85 мг) и В.Г. Гадиятовым (8 мг). Детально изучены типоморфные признаки россыпного золота – морфология, гранулометрия, химический состав, внутреннее строение и микровключения. Анализ химического состава, внутреннего строения золота и микровключений проводился в полированных шашках при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6480 LV (аналитик С.К.Попова, ИГАБМ СО РАН). По гранулометрии россыпное золото представлено фракциями (мм): +0.5-1.0 – 30% (154.5 мг); +0.25-0.5 – 68% (339.6 мг); +0.1-0.25 – 0.7% (1.85 мг); –0.1 – 0.3% (0.9 мг). Следует отметить, что резкое уменьшение количества золота фракций менее 0.25 мм связано с тем, что проба взята из концентрата винтового сепаратора, где мелкий шлик сбрасывался в хвосты. Основная часть изученного золота (до 80 %) практически не окатанная, т.е. имеет рудный облик, и лишь 20 % представлено хорошо окатанными золотиными (рис. 1).

Золото рудного облика (слабоокатанное) до 80% представлено пластинчатыми, комковидными, губчатыми и бесформенными разновидностями, реже продолговатыми и дендритовидными формами, поверхность которых в основном мелкоямчатая и бугорчато-ямчатая (рис. 1, а-е). Золото находится в основном в сростках с многочисленными мельчайшими кристалликами ортоклаза со сглаженными выступами грязно-розового, бордово-коричневого цвета, реже с дымчато-белым кварцем (1, а-з). Нередко встречаются золотины, облепленные серым рыхлым материалом или плотно покрытые гидроксидами железа. В шлихе встречаются единичные дендритовидные золотины с сохранившимися

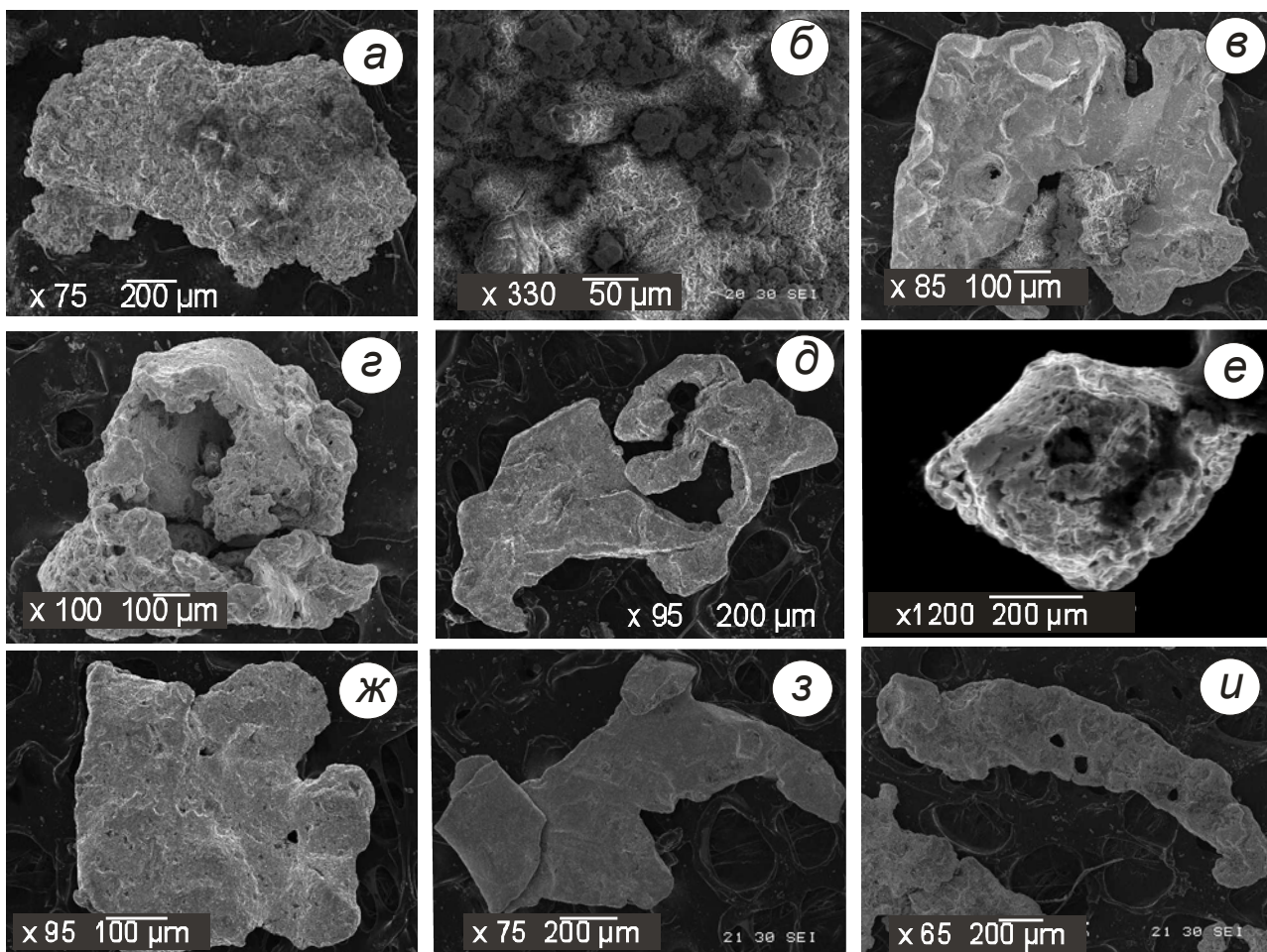


Рис. 1. Морфология россыпного золота
a-e – слабоокатанное рудного облика, *ж-и* – хорошо окатанное.

гранями роста (рис. 1, д), иногда отмечаются зерна (фракция -0.1 мм), обладающие правильными морфологическими формами (рис.1, e). *Губчатое золото* с ямчато-бугорчатой поверхностью имеет микропористое строение, поры в золоте как округлой, так и угловатой формы (рис. 2, ж). По мнению С.В. Седенко [2001] образование таких пор могло происходить за счет выщелачивания вещества замещаемых минералов под воздействием золотоносных растворов. Пробность золота рудного облика варьирует от 780 до 950‰ (в среднем 860‰). В химическом составе золота выявлена только примесь Ag. В пределах одного зерна нередко выявляется разнофазное золото с дисперсией пробности от 730 до 999‰ (Ag от 0 до 27.61%). Чаще встречается две фазы, иногда четыре (рис. 2 а, б). Золото рудного облика характеризуется неравномернoзернистым строением (рис. 2 в, г), нередко наблюдаются структуры грануляции и дезинтеграции. Также наблюдаются высокопробные обособления и весьма высокопробные (Au – 999‰) межзерновые прожилки, иногда разрастающиеся в межзерновых пространствах (рис. 2 в, д). Для золота рудного облика образование высокопробных оболочек не установлено. В золоте рудного облика выявлены микровключения породообразующих минералов (КПШ, кварц, кальцит), сульфидов (в основном пирит, реже арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит), теллуридов, а также рутила, циркона и минералов со Sr, Nb и редкоземельными элементами (La, Ce). В плотных образованиях гидрооксидах железа (гетит, гидрогетит) отмечается примесь V (0.54-2.76%). Пирит образует мельчайшие включения размером 3-10 мкм идиоморфной шестигранной (рис.2 з, u) или неправильно-угловатой формы, в его составе иногда присутствует примесь As (1.28-3.29%). Микровключения теллуридов представлены в основном округлыми или неправильными формами размером не более 20 мкм (рис. 2 з).

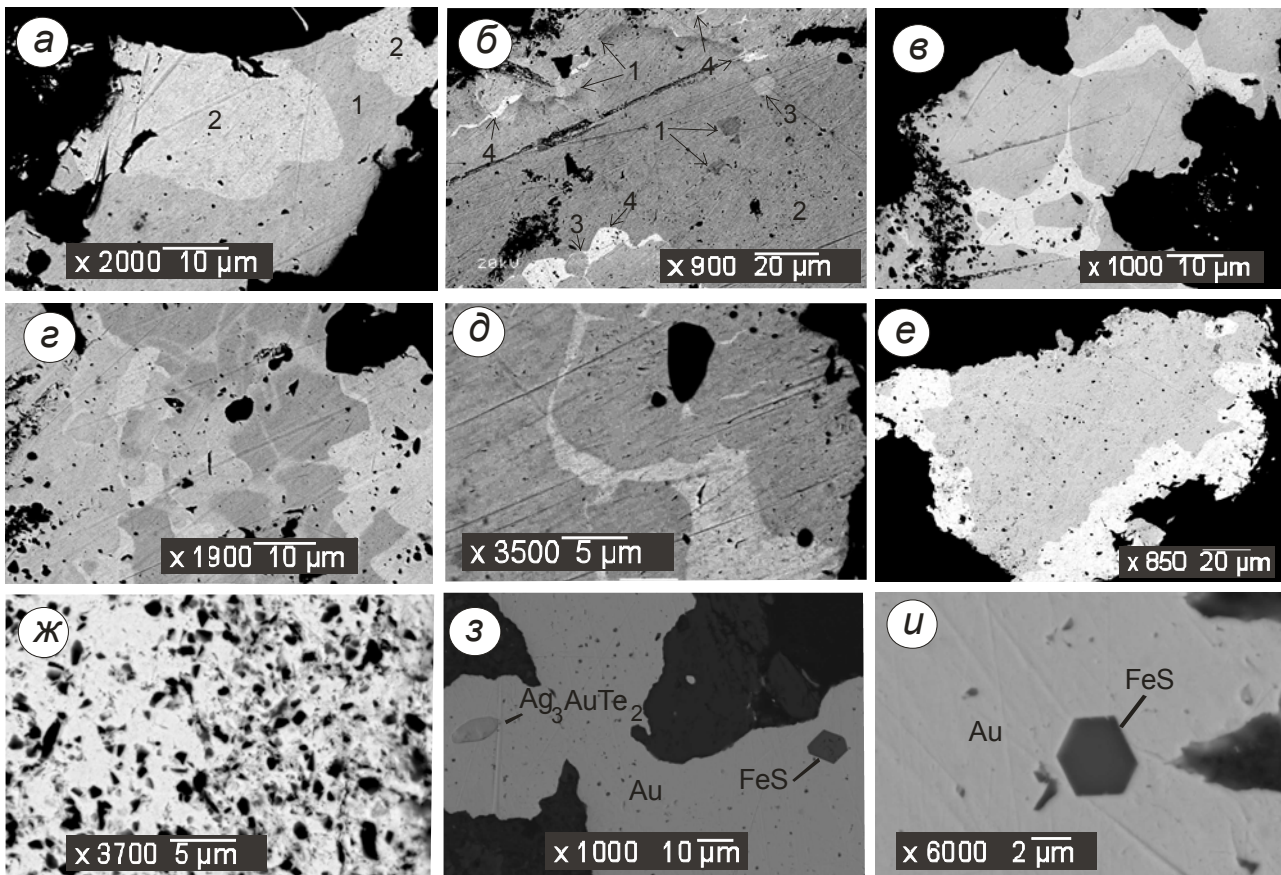


Рис.2. Внутренние особенности строения и микровключения в россыпном золоте.

Монтир. шашка (а-ж – Травление HCl+CrO₃)

а-б – разнофазное золото, содержание Ag: а: 1 – 7.75%, 2 – 0%;

б: 1 – 17.74%, 2 – 16.35%, 3 – 11.96%; 4 – 0%; в-е – внутренние структуры:

в, д – межзерновые прожилки, в, г – неравномернозернистое строение, е –

высокопробная оболочка; ж – пористость в золоте; з, и – микровключения:

з – теллурид, з, и – пирит

В целом, в результате изучения типоморфных признаков россыпного золота рудного облика бассейна р. Усу и сопоставления его с первичным золотом из зоны метасоматоза и гипергенеза обнаружено, что минеральный состав микровключений (пирит, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, КПШ, кварц), выявленный в золоте рудного облика, идентичен минералам из зон метасоматических изменений. Выявленная совокупность минералого-геохимических особенностей россыпного золота рудного облика позволяет утверждать, что его образование связано с мезозойскими гидротермально-метасоматическими процессами, а не с поступлением из позднепротерозойских толщ конгломератов.

Хорошо окатанное золото (20%) представлено тонкопластинчатыми, пластинчатыми и лентовидными формами, реже дендритовидными и продолговатыми (рис. 1 ж-и). Поверхность металла тонко- и грубошагреневая с характерным блеском, нередко золотины имеют «измятый» вид. Цвет от желтого до соломенно-желтого. Иногда на золотилах наблюдаются незначительные пленки гидрооксидов железа. Пробность хорошо окатанного золота варьирует от 724 до 950‰ (сред. 860‰). В химическом составе окатанного золота выявлена только примесь Ag. В этом золоте, как и в рудном из зон гидротермально-метасоматических изменений, установлены микровключения пирита, сфалерита, рутила, КПШ, кварца и др.). В хорошо окатанном золоте выявлены лишь незначительные преобразования внутреннего строения – тонкие фрагментарные высокопробные оболочки (1-5 мкм, редко до 20 мкм) и первичное монозернистое строение (рис. 2 е), характерные для

золота из зон метасоматоза. Следует отметить, что для золота из древних золотоносных коллекторов свойственно значительное преобразование внутреннего строения. Как правило, в нем наблюдаются высокопробные оболочки мощностью более 20 мкм, линии деформации и полная рекристаллизация [Никифорова и др., 2011]. В целом, по комплексу выявленных типоморфных признаков хорошо окатанное россыпное золото не отличается от золота из зон метасоматоза, что свидетельствует о его поступлении в аллювий не из золотоносных конгломератов.

Таким образом, изучение типоморфных особенностей россыпного золота бассейна р. Усу Южно-Угуйского района позволяет сделать вывод, что россыпное золото, как слабо окатанное рудного облика, так и хорошо окатанное, обладают сходными типоморфными признаками и, следовательно, имеют единый золоторудный источник. Комплекс выявленных минералого-геохимических признаков россыпного золота однозначно указывает на образование россыпной золотоносности бассейна р. Усу за счет поступления металла из зон гидротермально-метасоматического оруденения, а не за счет древних золотоносных коллекторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 12-05-98500-р_восток_а.

Литература

Двуреченская С.С., Кряжев С.Г. Минералого-геохимические особенности пород и руд месторождения Таборное (западная часть Алданского щита) // Руды и металлы. 2005. № 4. С.12-18.

Никифорова З.С., Герасимов Б.Б., Тулаева Е.Г. Генезис золотоносных россыпей и их возможные источники (восток Сибирской платформы) // Литология и полезные ископаемые. 2011. №1. С. 21-35.

Седенко С.В. Новый гидротетит-кварц-калишпатовый тип мезозойского золотого оруденения Южно-Угуйского района (западная часть Алданского щита). Дис. ...канд. геол.-мин.наук. Москва. 2001. – 147 с.

ТИПИЗАЦИЯ ЗОЛОТОГО ОРУДЕНЕНИЯ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ГИС

Горячев Н.А.

СВКНИИ ДВО РАН, г. Магадан, e-mail: goryachev@neisri.ru

Создание ГИС, являющихся основой информационного обеспечения традиционных и вновь возникающих задач в геологической отрасли, осложняется не только и не столько неполнотой наших знаний о предмете исследований, сколько трудностью сбора и обобщения фактических данных, хранящихся в многочисленных изолированных локальных базах данных и различных публикациях. Любая ГИС – это система, в которой максимально должен быть учтен весь накопленный современный уровень геологических знаний, не преломленных через призму каких-либо геодинамических, металлогенических и иных концепций, что особенно важно при создании ГИС, посвященных рудным месторождениям. При этом наиболее важна подготовка геологической основы проекта, обеспечивающей максимально однозначную интерпретацию основных понятий и геологических данных, характеризующих месторождения. Объекты должны описываться однотипно (стандартно), сведения должны отвечать требованиям понятийной совместимости, должна быть предусмотрена классификация данных по уровням иерархии – локальные, региональные [Наумова, 2008; Горячев и др., 2008]. Отсюда следует одна из важнейших проблем – проблема типизации рудных месторождений, постоянно находящаяся в центре внимания всех, кто занимается изучением рудных месторождений, и, вероятно, в силу этого, до сих пор не поддающаяся

необходимой для ГИС унификации. При работе по созданию ГИС «Благороднометалльное оруденение Магаданской области» [Голубенко и др., 2010], нам пришлось вплотную заняться этой проблемой и разработать систематику золотого оруденения, специально ориентированную для разработки такой ГИС, которой и посвящено данное сообщение.

Систематики золоторудных месторождений [Петровская, 1973; Ивенсен, Левин, 1975; Моисеенко, 1977; Фирсов, 1985; Некрасов, 1991; Goldfarb, 1997; Goldfarb et al., 1998; Kerrich et al., 2000 и др.; Константинов и др., 2000; Гамянин, 2001; Шило, 2002; Амузинский, 2005; Спиридонов и др., 2006; Геодинамика..., 2006; Сидоров и др., 2011], опираясь на разные принципы, во многом противоречат друг другу. Все это отражает существующий кризис рудноформационного анализа в целом, недаром появились представления о генетических или рудообразующих системах [Константинов, 1984; Сафонов, 2004]. Именно, опираясь на генетические магматогенно-гидротермальные системы, проводится систематика золоторудных месторождений связанных с гранитоидами, на территории Аляски и Юкона [Newberry et al., 1995; Lang et al., 2000] и в целом для золоторудных систем такого рода [Thomson et al., 1999; Lang, Baker, 2001]. Анализ сложившейся ситуации в области рудноформационного анализа привел нас к выводу о необходимости систематизации золотого оруденения по ведущим типам месторождений [Очерки..., 1994] или генетическим и минеральным типам жил [Горячев, 1998, 2003], к которым добавились известные золото-антимонитовые месторождения [Goryachev, Edwards, 1999]. Одновременно, золото-редкометалльный тип претерпел весьма существенные изменения [Горячев, Гамянин, 2006], фактически объединив собой золоторудные месторождения, связанные с гранитоидами (золото-редкометалльно-кварцевые, золото-скарновые и золото-грейзеновые) в едином золото-висмутовом типе.

Как известно, месторождения должны подразделяться на типы по следующим основаниям: (1) в соответствии с их появлением в определенных геологических обстановках; (2) по устойчиво повторяющимся минеральным ассоциациям руд, с определенными количественными соотношениями минералов; (3) по характеру околорудных изменений; (4) по устойчивости связей самородного золота с отдельными минералами или минеральными ассоциациями и/или Au с другими минералообразующими элементами, такими, как As, Sb и Bi. В данном контексте тип золоторудного месторождения подобен понятию золоторудной формации, что сближает выработанные в России устойчивые группировки золоторудных месторождений (формации) с подходами к систематике через типовые месторождения, до недавнего времени общепринятой в среде североамериканских геологов. Это нашло отражение в новой классификации рудных месторождений Дальнего Востока [Геодинамика..., 2006]. Однако, она хороша как составная часть общей классификации рудных месторождений, но для систематики месторождений золота в целях ГИС является все же громоздкой и требует упрощений. Возможно, более продуктивным явится подход по выделению золоторудообразующих эндогенных систем, который, однако, еще требует дальнейшей разработки. Здесь также уместно вспомнить работы Ф.Н.Шахова [1964, 1966], предположившего, что классификация рудоносных жил должна исходить из систематики продуктов деятельности единой постмагматической, или гидротермально-метаморфической, системы, а дальнейшее ее расчленение должно опираться на группировку по геохимическим формациям.

В месторождениях благородных металлов, где главными металлами являются либо только золото, либо золото и серебро, постоянно присутствуют (в переменных количествах, но не преобладающих) элементы двух триад: As-Sb-Bi и S-Se-Te. При этом, для любой собственно золоторудной минерализации характерны два типа Au: «невидимое» субмикроскопическое в ранних сульфидах, сульфоарсенидах и арсенидах железа и позднее в самородной форме. Преобладание той или иной формы определяет активность SiO₂, S и As в процессе минералообразования. При этом весьма важной является роль химических свойств указанных выше элементов в формировании геохимических ассоциаций, что проявляется в разнообразии продуктивных минеральных ассоциаций, в существовании разных минералого-

геохимических типов, возникших при определенных физико-химических условиях их формирования.

Таким образом, если исходить из принципов устойчивости минерального состава и связей золота с определенными минералами и элементами, а также применяя геохимический принцип по ведущим рудным элементам, заложенный в классификациях многих исследователей и наиболее ярко выраженный в систематике И.Я.Некрасова [1991], с учетом морфолого-генетического принципа месторождения Au можно сгруппировать в золото-кварцевый (жильный, штокверковый-дайковый, минерализованных зон дробления и смятия), золото-висмутовый (жильный, штокверковый, скарновый, грейзеновый, порфиновый), золото-серебряный (жильный и прожилково-вкрапленных зон), золото-сульфидный вкрапленный и золото-сурьмяно-ртутный (жильный и метасоматический) типы оруденения [Горячев, 2006]. Выделенные типы месторождений устойчивы в пространстве и независимы от состава вмещающих пород. Однако для целей ГИС и такая классификация ограниченно годна, поскольку она в определенной степени субъективна и опирается на многочисленные разнотипные критерии, которые трудно учесть при разбраковке объектов, на которых исследования не проводились.

Таблица

Типизация золотого оруденения для целей ГИС

Геохимический тип		Формационный тип		Структурно-морфологический тип		Примеры (Восток России)
1	Золотой	1.1	Золото-кварцевый	1.1.1	Ж	Светлое
				1.1.2	Д	Утинское
				1.1.3	МЗС	Нежданника
		1.2	Золото-сульфидно-вкрапленный	1.2.1	В	Дегдекан
				1.2.2	ПВ	Павлик
				1.2.3	ЖВ	Наталка
2	Золото-висмутовый	2.1	Арсенид-сульфо-арсенидный	2.1.1	ЖВ	Чепак, Чистое
				2.1.2	МЗ	Кандидатское
		2.2	Теллуридно-сульфо-теллуридный	2.2.1	Ж	Эргеляхское
				2.2.2	МЗ	Мякитское
		2.3	Висмутин-карбонатный	2.3.1	Ж	Кировское
				2.3.2	МЗД	Аркачан
3	Золото-серебряный	3.1	Золотой	3.1.1	Ж	Кубака
				3.1.2	ПВ	Джультта
		3.2	Золото-серебряный	3.2.1	Ж	Карамкен
				3.2.2	ПВ	Аган, Покровское
		3.3	Серебро-золотой	3.3.1	Ж	Дукат
				3.3.2	ПВ	?
4	Золото-сурьмяно-ртутный	4.1	Золото-антимонитовый	4.1.1	Ж	Туган
				4.1.2	ПВ	Майское (?)
				4.1.3	МЗС	Сарылах
		4.2	Золото-антимонит-киноварный	4.2.1	Ж	?
				4.2.2	ПВ	Арбат? Гал-Хая
				4.2.3	МЗС	Кючюс
		4.2.4	Д	Крохалиная		

Примечание: Д – дайковый; Ж – жильный, ПВ - прожилково-вкрапленный, ЖВ – жильно-вкрапленный, МЗ – метасоматических залежей, минерализованных зон дробления (МЗД) или смятия (МЗС).

Геологические особенности Северо-Востока России предопределили широкое развитие в его структурах разных месторождений и рудопроявлений благородных металлов (~1000 объектов), в т.ч. и мирового класса (Наталка, Нежданнинское, Сарылах, Сентачан, Купол, Дукат). Анализ геолого-структурных и минералого-геохимических признаков этих объектов, с учетом приведенного выше обзора, показал возможность выделения трех иерархических уровней, не связанных с положением месторождений в региональных структурах: геохимического или металлогенического (1), формационного (2) и структурно-морфологического (3). Типизация проведена нами, исходя из понятия геохимического типа как главного таксона и подтипов двух уровней – минералого-геохимического и структурно-морфологического. Это разделение дополняется данными по типоморфизму главных минералов руд и геохимическим характеристикам руд и околорудных измененных пород.

Первый уровень – геохимический или металлогенический. Вся совокупность золоторудных месторождений разделяется на четыре типа по значению того или иного элемента в рудах: собственно золотой, золото-висмутовый, золото-серебряный и золото-сурьмяно-ртутный (таблица). Присутствие As (арсенопирит, реже леллингит и блеклые руды) во всех этих типах не позволяет использовать его в качестве классификационного таксона данного уровня, а вот по наличию высоких концентраций Bi, Ag, Sb и Hg (фактически промышленных) месторождения достаточно четко разделяются и могут быть легко классифицированы непосредственно на предварительном этапе. Здесь следует отметить, что если в рудах установлен факт присутствия промышленных концентраций цветных металлов, отнесение их к собственно золотым требует уточнения.

Второй уровень самый сложный, поскольку основан, прежде всего, на различиях в вещественном составе руд. Фактически – это минеральные типы, выделяемые во многих классификациях как самостоятельные формации. Отсюда и название этого уровня – «*формационный*» тип. Исходя из устоявшихся представлений, нами выделяются следующие формационные типы собственно золотых месторождений: золото-кварцевый (по преобладанию кварца в рудах и промышленному значению только Au) и золото-сульфидно-вкрапленный (преобладание пирит-арсенопиритовой вкрапленности во вмещающих породах, при заметно подчиненном количестве кварца в жильной фации). Золото-висмутовый тип разделяется на обоснованные нами ранее [Горячев, Гамянин, 2006] арсенид-сульфоарсенидный, теллуридно-сульфотеллуридный и висмутин-карбонатный формационные типы, в которых количество жильных минералов широко варьирует (95-35%). Золото-серебряные месторождения традиционно нами разделяются на золотой, золото-серебряный и серебро-золотой формационные типы по Au/Ag отношению в рудах [Сидоров, 1978]. Конечно, это некоторое отступление от минерального принципа, но заметной минеральной дифференциации в рудах данного типа не наблюдается, а выявление существующей требует весьма тонких исследований [Горячев и др., 2010]. Золото-сурьмяно-ртутный тип подразделяется, опять же традиционно, на золото-антимонитовый и золото-антимонит-киноварный формационные типы, в достаточно полном объеме охарактеризованные в литературе [Бергер, 1978; Индолев и др., 1980].

Третий уровень представлен структурно-морфологическими типами, традиционными для любых месторождений. К ним отнесены собственно жильный, вкрапленные, прожилково-вкрапленный и жильно-прожилковый типы. Несколько особняком стоит дайковый тип, специфичный для золото-кварцевого и золото-антимонитового формационных типов. Он выделен отдельно, поскольку сама дайка, вмещающая жильно-прожилковую и вкрапленную минерализацию, является рудным телом, что легко определяется. Аналогично следует отметить и тип минерализованных зон смятия и дробления, достаточно четко структурно отделенный.

Представленная систематика на наш взгляд достаточно адекватно характеризует всю совокупность месторождений золота и позволяет без существенных потерь формализовать как авторские наблюдения, так и литературные данные, с последующей обработкой их методами ГИС-технологий. Увязка выделенных типов и подтипов с особенностями

геологического строения территорий, характером вмещающих толщ и сопутствующего магматизма и метаморфизма должна проводиться через перекрестный анализ соответствующих слоев ГИС уже ее методами.

Литература

- Амузинский В.А. Металлогенические эпохи и золотоносность рудных комплексов Верхоянской складчатой системы. – Якутск: Изд-во ЯГУ, 2005. – 247 с.
- Бергер В.И. Сурьмяные месторождения. – Л.: Недра, 1978. – 296 с.
- Гамянин Г.Н. Минералого-генетические аспекты золотого оруденения Верхояно-Колымских мезозойд. – М.: ГЕОС, 2001. – 222 с.
- Геодинамика, магматизм и металлогения Дальнего Востока России /Ханчук А.И. и др./ Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн.1. С.1-572. Кн.2. С. 573-981.
- Голубенко И.С., Палымский Б.Ф., Горячев Н.А., Зинкевич А.С., Лямин С.М. Разработка ГИС благороднометалльных месторождений Магаданской области // Вестник СВНЦ ДВО РАН, 2010. № 1. С. 57-62
- Горячев Н.А. Геология мезозойских золото-кварцевых жильных поясов Северо-Востока Азии. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1998. – 210 с.
- Горячев Н.А. Золоторудообразующие системы орогенных поясов // Вестник СВНЦ ДВО РАН, 2006. №1. С. 2-16
- Горячев Н.А. Происхождение золото-кварцевых жильных поясов Северной Пацифики. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2003. – 143 с.
- Горячев Н.А., Волков А.В., Гамянин Г.Н., Сидоров А.А., Савва Н.Е., Округин В.М. Au-Ag оруденение вулканогенных поясов Северо-Востока Азии //Литосфера. 2010. № 5. С. 36-50
- Горячев Н.А., Гамянин Г.Н. Золото-висмутовые (золото-редкометалльные) месторождения Северо-Востока России: типы и перспективы промышленного освоения // Золоторудные месторождения Востока России. Магадан: СВНЦ ДВО РАН. 2006. С. 50-62
- Горячев Н.А., Голубенко И. С., Палымский Б.Ф., Зинкевич А.С. ГИС в геологических исследованиях Северо-Востока // Открытое образование. № 4 (69). 2008. С. 73–78.
- Ивенсен Ю.П., Левин В.И. Генетические типы золотого оруденения и золоторудные формации // Золоторудные формации и геохимия золота Верхоянско-Чукотской складчатой области. М.: Наука, 1975. С.5-120.
- Индолев Л.Н., Жданов Ю.Я., Суплецов В.М. Сурьмяное оруденение Верхоянской провинции. – Новосибирск: Наука, 1980. – 232 с.
- Константинов М.М. Генетические системы золоторудных месторождений. // Докл. АН СССР, 1984. Т.275. № 3. С.696-699.
- Константинов М.М., Некрасов Е.М., Сидоров А.А., Стружков С.Ф. Золоторудные гиганты России и Мира. – М.: Научный мир, 2000. – 272 с.
- Моисеенко В.Г. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
- Наумова В.В. Концепция создания региональных геологических ГИС на примере ГИС «Минеральные ресурсы, металлогенезис и тектоника Северо-Восточной Азии». – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 138 с.
- Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. – М.: Наука, 1991. – 302 с.
- Очерки металлогении и геологии рудных месторождений. – Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 1994. – 107 с.
- Петровская Н.В. Самородное золото. – М.: Наука, 1973. – 348 с.
- Сафонов Ю.Г. Процессы образования золоторудных месторождений. // Проблемы рудной геологии, петрологии, минералогии и геохимии. – М.: ИГЕМ РАН, 2004. С. 99-129.
- Сидоров А.А. Золото-серебряная формация Восточно-Азиатских вулканогенных поясов. – Магадан: СВКНИИ ДВНЦ АН СССР, 1978. – 350 с.

Сидоров А.А., Старостин В.И., Волков А.В. Рудноформационный анализ. – Москва: МАКС Пресс, 2011. – 180 с.

Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья. – Новосибирск: Академическое издательство «ГЕО», 2006. – 291 с.

Фирсов Л.В. Золото-кварцевая формация Яно-Колымского пояса. – Новосибирск: Наука, 1985. – 217 с.

Шахов Ф.Н. Геология жильных месторождений. – М.: Наука, 1964. – 221 с.

Шахов Ф.Н. Принцип формаций в систематиках месторождений созданных горячими растворами // Эндогенные рудные формации Сибири и Дальнего Востока, Новосибирск: Наука, 1966. С. 41-46

Шило Н.А. Учение о россыпях. 2-ое изд. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 576 с.

Goldfarb R.J. Metallogenic evolution of Alaska // Economic Geology Monograph 9. 1997. P. 4-34.

Goldfarb R.J., Phillips G.N., Nokleberg W.J. Tectonic setting of synorogenic gold deposits of the Pacific Rim // Ore Geology Reviews. V.13. 1998. P. 185-218.

Goryachev N.A., Edwards A.C. Gold Metallogeny of North-East Asia. // Proceedings of the PACRIM'99 Congress. AusIMM Publication Series 4/99. P. 287-302 .

Kerrick R., Goldfarb R., Groves D., Garwin S., Jia Yiefei. The characteristics, origins, and geodynamic settings of supergiant gold metallogenic provinces // Science in China (series D). Vol.43 Supp., 2000. P. 1-68

Lang J.R., Baker T. Intrusion-related gold systems: the present level of understanding. // Mineralium Deposita, 2001. V. 36. P. 477-489

Lang J.R., Baker T., Hart C.J.R., Mortensen J.K. An exploration model for intrusion-related gold systems // SEG Newsletter. 2000. № 40. P. 6-15.

Newberry R.J., McCoy D.T., Brew D.A. Plutonic-Hosted Gold Ores in Alaska: Igneous vs. Metamorphic Origins // Resource Geology Special Issue. 1995. № 18. P.57-100.

Thomson J.F.H., Sillitoe R.H., Baker T., Lang J.R., Mortensen J.K. Intrusion-related gold deposits associated with tungsten-tin provinces. // Mineralium Deposita, 1999. V. 34. P. 323-334.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ И УГЛЕРОДИЗИРОВАННЫХ УЛЬТРАБАЗИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА

**Жмодик¹ С.М., Миронов А.Г.², Немировская¹ Н.А., Белянин¹ Д.К., Айриянц¹ Е.В.,
Киселева¹ О.Н., Жмодик¹ А.С.**

¹*Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: zhmodik@igm.nsc.ru*

²*Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ*

Повышенный интерес исследователей к породам, содержащим в своем составе углерод, закономерен. Во многих случаях с углеродистыми образованиями в тесной пространственной связи находятся крупные месторождения благородных и цветных металлов. Несмотря на достаточно длительную историю изучения природы, условий формирования, источников углерода и рудного вещества в углеродистых породах, остается достаточно много вопросов, хотя результаты исследований современного океанического вулканогенно- и гидротермально-осадочного рудообразования прояснили многие стороны этой проблемы. По-прежнему существует два принципиально различных взгляда на природу углеродистого и рудного вещества в металлоносных черных сланцах – экзогенный и эндогенный, с большим числом вариантов. Причем многие исследователи придерживаются одной из крайних точек зрения.

В юго-восточной части Восточного Саяна широко распространены черные сланцы, выделяемые в составе иркутской, ильчирской, дабанжалгинской, барунгольской, дибинской,

оспинской свит и зоны углеродизации среди ультраосновных пород ильчирского комплекса (а также гранитов и альбититов) Оспинско-Китойской и Харанурской офиолитовых пластин. Углеродистые отложения распространены в разных геологических ситуациях, сформированы в различных геодинамических обстановках и относятся к четырем формационным типам: терригенно-углеродистому, карбонатно-углеродистому, кремнисто-углеродистому и вулканогенно-углеродистому [Созинов и др., 1983]. Черные сланцы иркутской свиты являются составной частью преимущественно карбонатных отложений, сформировавшихся на неоархейском-палеопротерозойском фундаменте Гарганской глыбы в условиях континентальной окраины и, вероятно, частично в океанической обстановке. Углеродистые сланцы ильчирской и оспинской свит (а также, по-видимому, дибинской) неопротерозойского возраста входят в состав офиолитовой ассоциации и представлены углеродисто-терригенным и углеродисто-вулканогенным формационными типами. Углеродисто-кремнистые образования дабанжалгинской свиты распространены в карбонатных отложениях нижнего палеозоя в Окинской структурно-формационной зоне и представляют собой глубоководные отложения задугового бассейна. Уверенно разделить углеродистые сланцы ильчирского и иркутского уровней достаточно трудно в связи со сложной покровной тектоникой, проявленной в этом районе. К иркутской свите отнесены высококальциевые углеродистые сланцы, обнаруженные на участках Водораздельный, Снежный и других на правом и левом бортах р. Урик (Боксон-Гарганская зона).

Углеродистые породы в карбонатных отложениях дабанжалгинской свиты слагают отдельные горизонты (до 200 м мощностью), линзы, желваки и другие тела часто неправильной формы (1-30 м). По составу – это углеродистые кремни (фтаниты), углеродисто-кремнистые и углеродисто-глинисто-кремнистые сланцы существенно серицит-кварцевого, хлорит-серицит-кварцевого (иногда с биотитом и амфиболом) состава. Метаморфизм в целом не превышает мусковит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации, хотя в участках проявления контактового метаморфизма фиксируется амфибол-роговиковая фация с биотитом, кордиеритом, алмандином. Содержания органического углерода умеренные (0.8-2.2 мас.%), однако в отдельных горизонтах его количества достигают 19 мас.%. Сульфиды развиты очень слабо (~0.5 %) или отсутствуют вообще. Характерной особенностью углеродисто-кремнистых отложений, относимых к дабанжалгинской свите, является их частая приуроченность к «мусорным» образованиям (олистостроме), пространственно связанным в северной, северо-восточной и южной частях Окинской зоны с базит-ультрабазитовыми ассоциациями Эхе-Шигнинской офиолитовой ветви и «массивами» типа Хурай-Жалгинского, а также с зонами высокобарического метаморфизма.

Углеродистые сланцы другого уровня входят в состав ильчирской толщи, располагающейся в основании офиолитового покрова в виде отдельной чешуи. Наиболее интересными в металлогеническом отношении оказались углеродистые отложения нижней пластины офиолитового покрова. Как показано в работе [Добрецов и др, 1988], покров находится в опрокинутом залегании и имеет трехчленное строение. В нижней пластине фиксируются меланжево-олистостромовые горизонты с олистолитами — производными офиолитовой ассоциации. В целом в разрезе пластины преобладают разнообразные сланцы (кварц-хлорит-серицитовые, кварц-амфибол-сланцевые) с отдельными прослоями песчаников, с горизонтами и линзами углеродисто-кремнисто (кварц)-сланцевых пород. Отложения этой пластины обнажаются в виде полос или зон (реликтов) вблизи Гарганской глыбы часто совместно с телами гипербазитов. Метаморфизм пород в пределах зон значительно меняется, увеличиваясь от серицит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации с пиритом в западной части региона (р. Бол. Бутугол, р. Самарта, оз. Ильчир) до биотитовой субфации с амфиболом и гранатом в северо-восточной части (Ольгинская зона). Углеродистые образования в этом случае служат средой, цементирующей олистолиты карбонатных и вулканогенных пород, песчаников и кварцитовидных (кремнистых) пород (реки Бутугол, Урик и др.). Кроме того, углеродистые сланцы распространены в виде отдельных пачек (до 200 м) или прослоев (2-50

м) в нижних частях толщи совместно с карбонатными сульфидизированными метапесчаниками и хлорит-серицитовыми сланцами. В верхней части свиты развиты метавулканиды основного состава. Сланцы этой части свиты по составу являются углеродистыми: кварц-серицитовыми, кварц-серицит-хлоритовыми, кварц-серицит-карбонатными, кварц-биотитовыми, кварц-амфиболовыми с переменным количеством пирита и пирротина. Метаморфизм пород нарастает к северу региона от серицит-хлоритовой до мусковит-биотитовой субфации зеленосланцевой фации. Характерной чертой отложений этого уровня является наличие горизонтов, линз или зон сульфидизации пирит-пирротинового состава, протягивающихся с перерывами на значительные расстояния (до 7-10 км). В сульфидных горизонтах главными минералами являются пирротин и пирит (5-65 %), а также углеродисто-кремнистый материал с переменным количеством кварца, хлорита, мусковита, биотита, амфибола и граната в зависимости от степени метаморфизма пород толщи. Практически все типы углеродистых отложений, за редким исключением, содержат невысокие количества $C_{орг.}$ от 0.5-1% до 6-7.5%.

Для всех разновидностей углеродисто-кремнистых пород дабанжалгинской свиты (углеродистые кремни, углеродисто-кремнистые сланцы, углеродисто-глинисто-кремнистые сланцы) характерны повышенные содержания U, Au, Ag, Pt, Pd, Mo, V, P, Cu. Их количества в 5-10 раз превышают таковые для других черносланцевых отложений Восточного Саяна и Северного Прибайкалья. В отдельных горизонтах (линзах) устанавливаются аномально высокие концентрации $C_{орг.}$ (19-24 мас.%), Mn (2-3 мас.%), Ni (до 400 г/т), P (до 18 мас.% в линзах ураноносных фосфоритов). В целом для углеродистых пород свиты наиболее типичными ассоциациями элементов, выделенными на основе корреляционного и факторного анализов, следует считать: Au-U, Au- $C_{орг.}$, Th-K, $C_{орг.}$ -Mo-Ag, Ni-Co-Cu-Sn. Корреляционная связь урана и золота, а также Rb/Sr < 1 обнаруживается практически во всех выделенных типах углеродистых образований дабанжалгинской свиты.

Углеродистые сланцы ильчирской толщи отличаются пониженными или близкими к кларку осадочных пород содержаниями большинства элементов, за исключением Au (КК=10n) и в меньшей мере Ag. Высококалиевые сланцы иркутской свиты характеризуются повышенными концентрациями Au, Ag, V, Mo, Zr, а для некоторых разновидностей углеродистых сланцев, кроме того, и U, Ni, Co, Cu. В целом этот тип углеродистых отложений имеет промежуточные значения концентраций U, V, Mo, Ag по сравнению с углеродисто-кремнистыми породами дабанжалгинской свиты и черными сланцами ильчирской свиты. По данным факторного анализа группы коррелирующих элементов составляют: U-Th-K, Au-Ag-V-Co, Au-Ni-Cr. Среди углеродистых отложений ильчирской толщи отдельные горизонты (или линзы) обогащены $C_{орг.}$ (до 22 мас.%), V (до 5000 г/т), U (до 25 г/т), Zr (до 300 г/т), Y (до 150 г/т).

Изучение углеродизированных ультрабазитов (УУ) Оспинско-Китойского района свидетельствует о том, что описанные М.Ф. Шестопаловым [1938] «УУ являются уникальными образованиями... среди гипербазитов складчатых областей» [Пинус, Колесник, 1966; Летников и др., 1996]. Несомненно, что УУ являются эндогенными образованиями, резко отличающимися от расположенных вблизи (~ 300-500 м) углеродистых сланцев оспинской (ильчирской и других) свиты, как по условиям залегания и составу вмещающих пород, так и по минералого-геохимическим и изотопным характеристикам. Можно предполагать частичное участие черных сланцев оспинской свиты в качестве источника углерода при формировании УУ. Во всяком случае, изотопный состав углерода углеродизированных гранит-порфиров, расположенных в непосредственной близости от УУ, может свидетельствовать об этом.

При рассмотрении вопроса о времени и условиях проявления процесса углеродизации следует иметь в виду следующие факты: 1 – углеродизации подверглись различные породы Оспинско-Китойского района: слабо серпентинизированные ультрабазиты (гарцбургиты, дуниты), серпентиниты, альбититы, гранодиориты; 2 – устанавливается несколько типов пространственного распространения углеродистого вещества (УВ) в породах: равномерно рассеянное в альбититах и гранитоидах, штокверкоподобное в малоизмененных ультрабазитах, гарцбургитах, дунитах, серпентинитах, прожилковое и жильное в

серпентинитах и вторичных дунитах; 3 – изотопный состав углерода УВ различен: в гранитоидах близок к составу УВ черных сланцев, а в ультрабазитах и альбититах отвечает значениям, характерным для корово-мантийного источника углерода; 4 – минеральный состав УВ ультрабазитов представлен графитом, графитоидом, шунгитом, ультрадисперсным графитом, аморфной фазой (sp^3 -гибридизация) и алмазом, которые обнаружены одновременно, как в различных участках, так и в одном образце; 5 – минеральный и геохимический состав УУ резко неоднороден, в пробах, отобранных из жил УУ, в одних случаях фиксируются в значительных количествах арсениды и сульфиды Ni, Fe, Cu, Pb, Zn, циркон, монацит, золото, платиноиды, а в рядом взятых пробах эти минералы не обнаруживаются, несмотря на одинаковый общий химический и минеральный (породообразующие минералы) состав пород; 6 – устанавливается как минимум две стадии серпентинитизации ультрабазитов: первая проявлялась до углеродизации, а вторая её сопровождала. Этот факт отмечался также Г.В. Пинусом [Пинус, Колесник, 1966]; 7 – этап серпентинитизации ультрабазитов, происходящий после углеродизации (или близко одновременно), приводит к перераспределению УВ с обогащением зон на границе жил лизардита и УУ. Это явление было подробно описано ранее [Пинус, Колесник, 1966]; 8 – УУ пространственно связаны с зонами катаклаза, дробления, рассланцевания, трещиноватости, брекчирования и другими структурно ослабленными зонами в пределах северной и южной пластин Оспинско-Китойского района и Хара-Нура; 9 – углеродизация часто сопровождается карбонатизацией с формированием тонких прожилков до относительно крупных тел (метры) магнезитов; 10 – процессы деформации приводят к перераспределению УВ и его обособлению в виде прожилков и жилок; 11 – в углеродизированных гипербазитах установлено наличие цирконов, отражающих возраст (определен методом SHRIMP во ВСЕГЕИ) различных пород и комплексов, фрагменты которых были захвачены флюидными потоками, содержащими углерод (CO , CO_2 , CH_4). Надежно выделяются цирконы отражающие возраст основания Гарганской глыбы (2.9-2.7 Ma) и последующих метаморфических процессов (2.6 Ma), офиолитов океанической (1200-1020 Ma) и островодужной (960-900 Ma) стадий, углеродизированных гранитоидов Таинского штока (870-840 Ma, ранее датированные Re-Os методом 860 Ma (по молибдениту Таинского месторождения) [Mironov et al., 2006]. Возраст углеродизации гипербазитов, оцененный в 825-796 Ma, более соответствует времени коллизии Дунжугурской островной дуги и Гарганского микроконтинента [Кузьмичев, 2004]. Эти данные не позволяют связывать время углеродизации ультрабазитов, гранитоидов и альбититов Оспинско-Китойского района со временем формирования графитов Ботогольского щелочного массива или относить гранитоиды, прорывающие ультрабазиты, к огнитскому комплексу; 12 – в составе газовых включений УУ преобладает метан (от 55 до 100 мол.%), а также присутствует азот (от 25 до 44 мол.%). Стенки газовых вакуолей выполнены УВ; 13 – углеродизация гипербазитов сопровождается карбонатизацией (магнезит, доломит), серпентинизацией (антигорит), магнетизацией хромита, в гранитоидах – мусковитизацией и карбонатизацией (кальцит). В тоже время, в УУ присутствуют самородные железо, цинк и аваруит; 14 – состав редкоземельных элементов в УУ и выделенном УВ, в целом, соответствует или близок мантийному тренду, в то время, как для углеродистых сланцев оспинской свиты характерны островодужные соотношения REE; 15 – в УУ и выделенном УВ установлены высокие содержания Ir, Cr, обнаружены минералы Pt, Pd, золото медистое и ртутистое, а также соединения золота и серебра в различных соотношениях: от кюстелита, до высокопробного золота; 16 – в зонах десерпентинизации рассеянное углеродистое вещество ассоциирует с форстеритом и пироксеном, а также с форстеритом и тальком; 17 – углеродизированные ультрабазиты обогащены рубидием, цезием, барием, иттрием, ниобием, свинцом. Относительно вмещающих пород, углеродизация приводит к увеличению концентраций редкоземельных элементов [Савельева и др., 2004].

В прцессе картирования установлено распространение углеродизации в ультрабазитах Оспинско-Китойского «массива» в зонах преимущественно северо-западного (47.6%),

субмеридионального (23.8%) и субширотного (20.7%) направлений, северо-восточное направление менее проявлено (около 8% от общего числа выявленных зон).

Полученные данные свидетельствуют о существенных различиях в геологической позиции и геодинамических условиях формирования, в природе углеродистого вещества, минералого-геохимических и изотопных характеристиках углеродизированных ультрабазитов и углеродистых металлоносных отложений (черносланцевых толщ) Восточного Саяна [Жмодик и др., 2008].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-05-01164), Президиума СО РАН (ИП 89) и РАН (ОНЗ-5.3).

Литература

Добрецов Н.Л., Беличенко В.Г., Боос Р.Г. и др. Геология и метаморфизм Восточного Саяна. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1988. – 192 с.

Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С. Золотоцентрирующие системы офиолитовых поясов. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео». 2008. – 304 с.

Кузьмичев А.Б. Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. – М.: Пробел-2000, 2004. – 192 с.

Летников Ф.А., Савельева В.Б., Аникина Ю.В., Смагунова М.М. Высокоуглеродистые тектониты – новый тип концентрирования золота и платины // Докл. РАН. 1996. Т. 347, № 6. С. 795-798.

Пинус Г.В., Колесник Ю.Н. Альпинотипные гипербазиты юга Сибири. М.: Наука, 1966. 211 с.

Савельева В.Б., Данилова Ю.В., Данилов Б.С. и др. Геохимия высокоуглеродистых метасоматитов Оспинско-Китойского гипербазитового массива (Восточный Саян) // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. №12. С. 1434-1440.

Созинов Н.А., Горбачев О.В., Сидоренко Св.А. Геохимические особенности углеродистых отложений различных формационных типов. В кн.: Геохимия платформенных и геосинклинальных осадочных пород и руд. – М.: Наука, 1983. С. 245-254.

Шестопалов М.Ф. Ультраосновой массив Китойских Альп Восточного Саяна и связанные с ним месторождения // Сборник работ по камням самоцветам. 1938. Вып. 4. С. 84-100.

Mironov A.G., Stein H., Zimmerman A., Zhmodik S.M. Dating of gold occurrences in the Sayan-Baikal fold belt, Southern Siberia, Russia // In.: Mineral Deposit Research. – Berlin: Springer, 2006. P. 797-799.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ГИС-ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ОЦЕНКЕ ЗОЛОТОРУДНЫХ РАЙОНОВ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

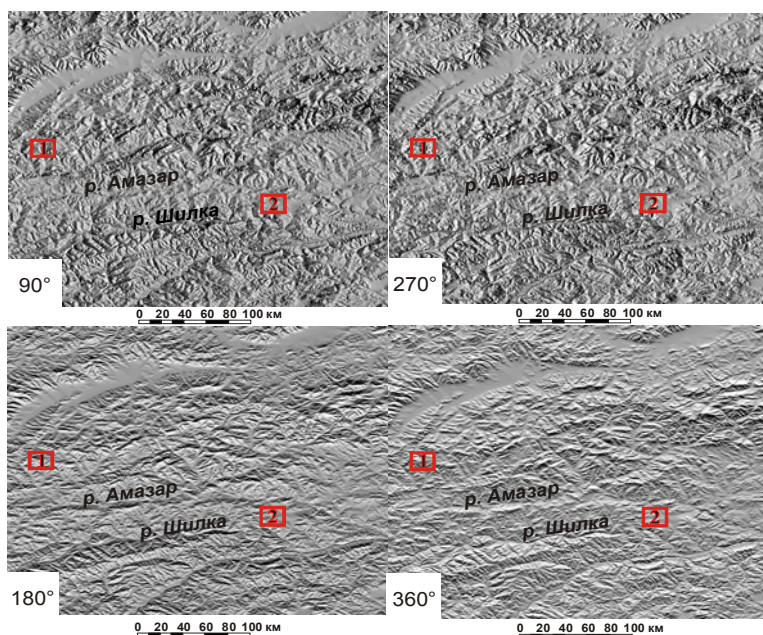
Жмодик С.М., Росляков Н.А., Козаченко И.В., Квасов Г.А.

*Институт геологии и минералогии им. ак. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: zhmodik@igm.nsc.ru*

Геологическая позиция золоторудных районов

Амазарканское золоторудное месторождение находится в Могочинском районе Читинской области РФ, в верховьях р. Амазаркан (рис. 1). Месторождение занимает площадь около 0.3 км². Район представляет собой типичное хорошо расчлененное среднегорье с абсолютными отметками рельефа от 800 до 1250 м. В схеме структурного районирования Восточного Забайкалья Амазарканская рудная площадь расположена в юго-западной части Становой складчатой области в пределах Урюмо-Нюкжинской зоны в центральной части Могочинского выступа. Преобладающую часть рассматриваемой территории занимают архейские глубокометаморфизованные до гранулитовой фации регионального метаморфизма гранулиты и гнейсы амазарканской свиты. Гнейсы очень часто содержат чистый графит в количестве от тонкочешуйчатых выделений до крупных гнезд и прожилков. Вероятно, рассеянное в протосубстрате углеродистое вещество преобразовалось в графит под

воздействием высокотемпературного регионального метаморфизма ($T=650-710^{\circ}$ и $P=6.5-7.5$ Кбар).



Интрузивные породы занимают около 30% площади рассматриваемого района и представлены главным образом гранитоидами амананского ($T-J_1$) и амуджиканского (J_{2-3}) вулканоплутонических комплексов.

Рис.1. Теневая модель рельефа поверхности Амазар-Шилкинского междуречья, построенная цифровой обработкой спектрзональных космических снимков Landsat с углом освещения 90° , 180° , 270° и 360° (см. в левом нижнем углу снимка). 1-2. Золотоносные районы: 1 – Амазарканский; 2 – Даван-Холоджиканский.

Большинством исследователей отмечается временная и пространственная связь золотого оруденения с гидротермально-метасоматическими процессами, связанными с малыми интрузиями амуджиканского комплекса [Спиридонов и др., 2006].

Даван-Холоджиканская золотоносная площадь расположена в 180-200 км юго-восточнее Амазарканской (см. рис. 1). Здесь доминируют пологопадающие часто переслаивающиеся породы вулканогенно-осадочного комплекса, состав которого варьирует от конгломератов и брекчий до песчаников, туфоалевролитов и углеродистых алевролитов. Подчиненное значение имеют послойные и секущие граниты.

Теневые модели рельефа поверхности

Построение теневых моделей рельефа поверхности осуществлялось путем обработки цифровой модели рельефа (SRTM DEM), а также геопривязки и оцифровки топографических среднемасштабных карт. Были построены теневые модели рельефа с разрешением 90 м на основе данных радарной съемки с освещением в различных направлениях, что позволяет выявлять разнонаправленные зоны деформаций (см. рис. 1).

Из анализа теневых моделей площади, расположенной между Монголо-Охотской сутурой и Нерча-Тунгирским глубинным разломом, можно сделать следующие выводы.

– Амазарканское месторождение располагается внутри сдвиговой зоны (предположительно левосторонний сдвиг) северо-западного направления (азимут простираения $315-320^{\circ}$). Зона продолжается в юго-восточном направлении до Монголо-Охотской сутуры, а от устья р. Амазаркана зона прослеживается на северо-запад более, чем на 150 км. По взаимоотношениям с другими деформационными зонами это направление, по-видимому, формировалось в наиболее позднее время, поскольку сместители отчетливо секут Бутулей-Могочинский глубинный разлом (сутуру).

– Даван-Холоджиканская рудная площадь находится в узле пересечения северо-западного регионального разлома с субширотной тектонической зоной, отчетливо фиксируемой при углах освещения 90° и 270° градусов. Линеаменты северо-западного простираения в рельефе выражены как левосторонние сдвиги с амплитудой перемещения первые сотни метров (до 800 м). С субширотной тектонической зоной связаны наиболее протяженные линеаменты (от нескольких десятков до сотен км), которые по кинематике являются правосторонними сдвигами с амплитудой перемещения до первых километров.

Интерполяции геохимических данных и построение моноэлементных, аддитивных и мультипликативных карт

Для построения моделей *геохимических карт* был использован метод (IDV). Комплекс исследований, проведенных при перспективной оценке этих золотоносных площадей, показан в табл. Из нее следует, что в методическом отношении можно выделить два блока: 1) вариационно-статистическая обработка аналитических данных; 2) построение моноэлементных ГИС-карт и разрезов моноэлементных ореолов рассеяния золота и большого комплекса других рудообразующих элементов в эндогенной и экзогенной зонах.

Таблица.

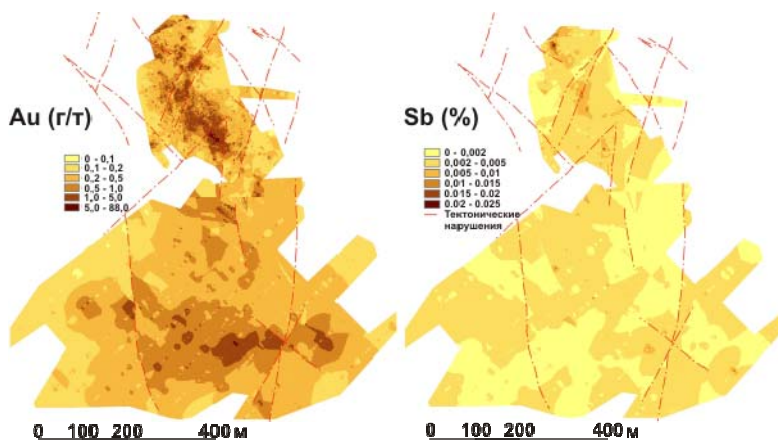
Комплекс геохимических исследований, проведенных при перспективной оценке Амазарканской и Даван-Холоджиканской золотоносных площадей (анализы предоставлены Ю.Г. Сайтовым)

Виды работ	Золотоносные районы (см. рис. 1)	
	Амазарканский	Даван-Холоджиканский
Вариационно-статистическая обработка большой базы геохимических данных, корреляционный, факторный и кластерный анализы	Аналитические данные по канавам, карьерам и буровым скважинам Южного и Северного участков месторождения. Учтено около 7000 проб, проанализированных на 30 элементов: Au, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Ga, Ge, In, Li, La, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Ti, Tl, V, W, Y, Zn.	По участкам Даван, Кавыкта, №2, №5 и Южный учтено более 3 000 проб, проанализированных на 17 элементов: Au, Ag, Cu, Mo, B, Ni, Cr, Co, Bi, As, Mn, Li, Pb, Sb, Sn, W, Zn.
Составление комплекта ГИС-карт и разрезов моноэлементных первичных (эндогенных) и вторичных (экзогенных) ореолов.	По данным разведочных скважин создано два варианта моноэлементных эндогенных ореолов: 1) для разрезов с проявленными ореолами и 2) для разрезов с отдельными аномальными точками. Построение карт вторичных ореолов рассеяния по данным опробования канав, траншей и карьеров.	По данным разведочных скважин на геологической основе построены геохимические разрезы с выделением эндогенных ореолов. По данным металлотрической съемки построение карт вторичных моноэлементных, аддитивных и мультипликативных ореолов рассеяния.

По Амазарканской площади встречаемость Au и Ag в эндогенной зоне составляет 99.21% и 85.15% соответственно, а в гипергенной Au 98.73% и Ag 99.96%. В целом по Амазарканскому рудному полю золоту в эндогенной зоне сопутствуют Ag, As, B, Bi, Co, Cu, Ga, Ge, In, Nb, P, Pb, Sb, Sn, Tl, W, т.е. не только так называемые элементы-концентраторы, но и те элементы, которые в эндогенных породах содержатся на околорудном уровне. Асимметричное правостороннее распределение присуще Au, Ba, La, Ni, Sb. По содержанию золота на местном фоне выделяется эндогенный ореол рудного поля, который для значений 0.01-0.3 г/т можно рассматривать как ореол месторождения, а для концентрации 0.3-0.5 г/т – как ореолы золоторудных тел [Рослякова, Росляков, 1975], среди которых выделяются бедные (Au = 0.51-1.0 г/т), со средним содержанием золота (Au = 1.1-5.0 г/т) и богатые рудные тела с содержанием золота более 5.0 г/т.

Как следует из карты вторичных ореолов золота и сурьмы, опробованная площадь не вышла за контур ореола рудного поля (ОРП) и включает ореолы золота ранга «ореол месторождения (ОРМ)» (рис. 2). По аналогии с другими месторождениями Восточного Забайкалья выявленный ореол по площади соответствует ореолу крупного по запасам месторождения [Рослякова, Росляков, 1975]. На это же указывает и ОРП, площадь которого пока не оконтурена. Вторичные ореолы рудных тел, как и сами рудные тела, имеют площадной характер. Их морфология свойственна большеобъемным золоторудным месторождениям, подобным месторождениям Карийского рудного поля [Жмодик и др., 2009]. На основании проведенных исследований установлено, что на площади Амазарканского рудного поля по всем параметрам можно ожидать крупнообъемный золоторудный объект, формирование которого происходило в результате сочетания многих

факторов, что позволяет отнести его к типу полигенных. С одной стороны, золотое оруденение связано с высокотемпературным процессом, формирующим бортовую минерализацию, с другой, – со средне- (с мышьяком) и низкотемпературными (ассоциация с сурьмой) процессами. На месторождении выявлены низкотемпературные гидротермальные (аргиллизиты, талькиты) и экзогенные (золотоносные коры выветривания) рудоносные образования [Росляков и др., 2010].



В коренных породах всех пяти участков Даван-Холоджиконской площади встречаемость золота составляет 31-38%. Здесь достоверно подтверждены вариационно-

Рис. 2. ГИС-карты вторичных геохимических ореолов Au и Sb на площади месторождения Амазаркан.

статистическим методом геохимические ассоциации полиметаллического, золото-мышьякового, золото-вольфрамового и золото-никелевого профиля. Широко распространены ассоциации с участием Co, Ni, Cr, Mn. Показательны на олово-вольфрамовую с молибденом минерализацию ассоциации с присутствием лития.

Ассоциации элементов **в почвах** в общих чертах наследуются от почвообразующих пород. В почвах встречаемость золота не превышает 18.0 %. При этом относительно чаще обнаруживается оно в металлометрических пробах участков Кавыкта и №5 (рис. 3). В почвах участков Даван (рис. 4) и №2 частота встречи золота снижается до 9-11%, а на Южном участке – до 7.5 %, что очень затрудняет выявление корреляционных связей благородного металла с остальными анализируемыми элементами. По нашим данным, в горно-таежных почвах Восточного Забайкалья, подобным почвам описываемых участков, встречаемость золота, при чувствительности атомно-абсорбционного метода $1 \times 10^{-7}\%$, составляла 100%, а региональное фоновое содержание 2.8-7.0 мг/т [Росляков, 1981]. Это далеко не сопоставимо

с его встречаемостью в исследуемых почвах. Для выборки, исключая пробы с необнаруженным содержанием золота в почвах участков, его средние содержания соответствуют содержанию золота в почвах Ключевского, Козловского и Дарасунского золоторудных полей – 14.6-19.9 мг/т [Росляков, 1981]. Можно

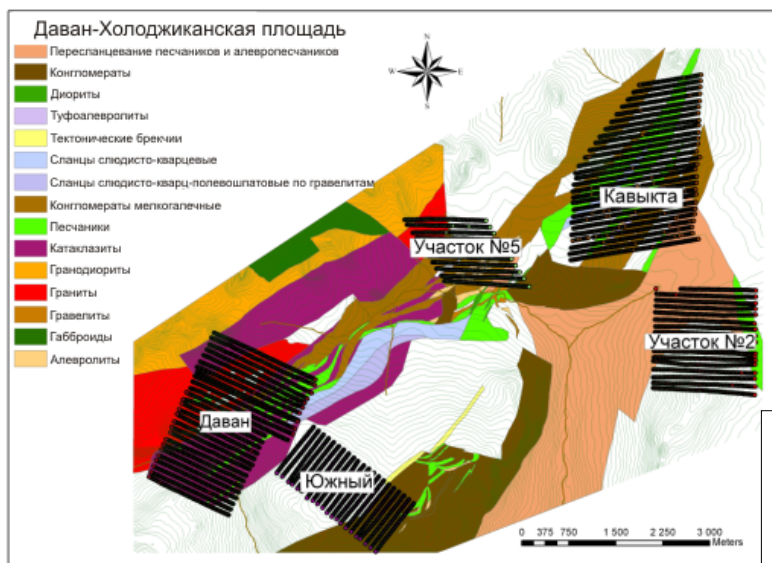
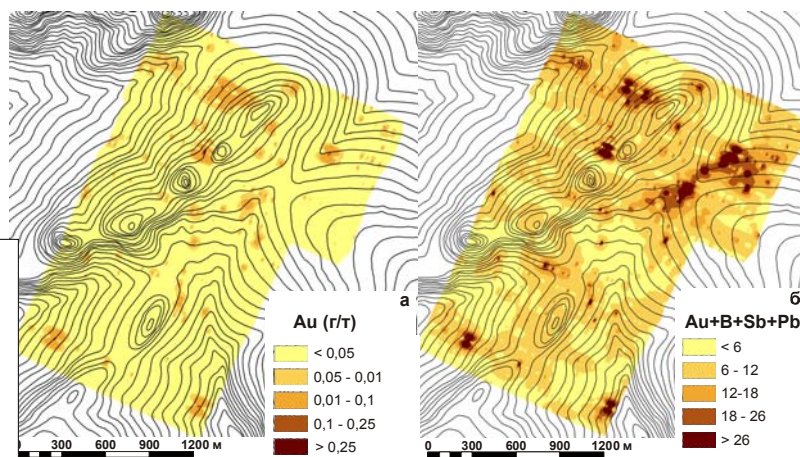


Рис. 3. Схема расположения участков и их геологическое строение Даван-Холоджиконского золоторудного района

полагать, что исследуемая площадь по геохимическим характеристикам золота аналогична крупным золоторудным полям Восточного Забайкалья.

Близка к 100% встречаемость в почвах всех участков Zn, Pb, Cu, Ag, Co, Ni, Mn, что позволяет усиливать поисковый сигнал рудной минерализации с помощью построения ГИС-карт мультипликативных и аддитивных ореолов этих элементов. Низкая встречаемость золота объясняется недостаточной чувствительностью использованного аналитического метода.

Рис. 4. ГИС-карты вторичного геохимического ореола Au (а) и аддитивных ореолов (Au+V+Sb+Pb) (б) на участке Даван Даван-Холоджиканского района.



Каждый участок имеет свои геохимические особенности, обусловленные разнообразием источников почвенных коррелирующихся с золотом элементных ассоциаций. Даже в пределах одного участка отчетливо выделяются полиметаллические, редкометалльные (Sn, W, Mo) и комбинированные геохимические ассоциации, свидетельствующие о пространственном совмещении разных по вещественному составу почвообразующих источников.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-05-01021 и № 12-05-01164)

Литература

Жмодик С.М., Росляков Н.А., Спиридонов А.М., Козаченко И.В. Золото-порфировое оруденение Карийского рудного узла как новый тип оруденения в Восточном Забайкалье // Доклады Академии наук. 2009. Т. 426. №6. С. 791-796.

Росляков Н.А. Геохимия золота в зоне гипергенеза. – Новосибирск: Наука. СО АН СССР, 1981. – 238 с.

Росляков Н.А., Жмодик С.М., Казаченко И.М. и др. Аргиллизиты Амазарканского золоторудного месторождения и минеральный состав их руд // Геология и минерагения Забайкалья. – Чита: Читагеолсъемка, 2010. С.216-224.

Рослякова Н.В., Росляков Н.А. Эндогенные ореолы месторождений золота. – Новосибирск: Наука, 1975. – 132 с.

Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – 337 с.

РОЛЬ КРИОГЕНЕЗА В АУТИГЕННОМ ОБРАЗОВАНИИ ЗОЛОТА

Калинин¹ Ю.А., Росляков¹ Н.А., Наумов² В.А.

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г.Новосибирск,
e-mail: kalinin@igm.nsc.ru*

²*Естественнаучный институт Пермского государственного университета, г.Пермь,
e-mail: nsi@psu.ru*

На протяжении ряда лет в Институте геохимии им. А.П. Виноградова проводились активно поддерживаемые Львом Владимировичем Таусоном очень результативные исследования по экспериментальному и физико-химическому моделированию поведения золота в гипергенных условиях. Было показано, что золото в зоне гипергенеза обладает достаточно высокой миграционной способностью, позволяющей формироваться вторичным его концентрациям не только в зонах окисления золото-сульфидных месторождений, но и в корках выветривания и россыпях [Плюснин и др., 1979; Митрофанов и др., 1981; Королева и др., 1984].

Л.В. Таусоном с соавторами [1989] подчеркивалось, что увеличение гранулометрии золотин в золотоносных россыпях наиболее интенсивно должно происходить в зонах криогенеза. На основе экспериментальных исследований *«установлено, что при растаивании ранее замороженной, содержащей золото сорбционной системы «вода-порода» происходит активная десорбция золота с поверхности минеральных частиц и переход его в раствор талой воды. При утрате талой водой аномальных растворяющих свойств золото вновь осаждается на твердых частицах системы, причем в случае обычного для россыпей присутствия частиц самородного золота оно осаждается преимущественно на них. В зонах с сезонным промерзанием пород этот процесс может повторяться многократно и вести к растворению тонкого золота и увеличению размеров крупных золотин. В итоге в зонах с холодным гумидным климатом будет наблюдаться особенно интенсивное увеличение размера золотин по мере старения россыпей, а также их регенерация через несколько десятилетий после отработки «гравитационными» способами»* [Таусон и др., 1989, стр. 961].

Это предвидение нами подтверждается на целом ряде примеров. С различной степенью детальности исследованы известные с XIX столетия золотоносные россыпи горно-рудных районов Витимского плоскогорья (Россия) и территории Юкон (Канада), расположенные в зоне вечной мерзлоты. Крупные россыпи на Витимском плоскогорье сосредоточены в Баунтовском золотоносном районе и приурочены к основным и боковым долинам Алакарской, Амалатской, Горбылокской, Талойской, Чининской и других мезозойско-кайнозойских тектонических впадин [Морозова и др., 2010]. Все россыпи находятся в мощной зоне сплошной вечной мерзлоты, унаследованной от плейстоценового оледенения. В формировании россыпей выделяется три эпохи: 1 – доледниковая, неогеновая; 2 – межледниковая, четвертичная и 3 – криогенная, голоценовая (постледниковая). Им в мел-палеогеновый этап развития плоскогорья предшествовало образование поверхностей выравнивания и интенсивное региональное формирование кор выветривания.

Россыпедобывающие области Юкона характеризуются разной историей осадконакопления, геоморфологической и криогенной обстановкой. Здесь было проявлено несколько этапов плейстоценового оледенения, лучше всего сохранились следы последнего – висконсинского оледенения (средний-поздний плейстоцен) [LeBarge et al., 2008.]. В гляциальных регионах обеих континентов во многих россыпях существуют как высоко-, так и умереннозолотоносные гравелиты межледниковых палеодолин, погребенные под аллювиальными и солюфлюкционными склоновыми отложениями. Большая часть золота для исследования была получена из малоглубинных, наиболее доступных частей стоков. Золото в этих россыпях присутствует в широком диапазоне гранулометрических классов: наряду с самородками и крупным золотом, выявлены «нетрадиционные» россыпи с мелким, тонким и

дисперсным золотом (МТЗ), в том числе гидрогенного происхождения. Будущие запасы россыпного золота в старых золотоносных провинциях лежат в тех районах, где палеодолины изучены минимально и без учета современных технологических методов добычи [Росляков и др., 2012].

Мелкозалегающие голоценовые россыпи «нетрадиционного» типа формировались и продолжают формироваться в регионально устойчивой криогенной обстановке, где, по Н.А. Шило [2000], в высвобождении самородного золота из рудных обломков ведущую роль играет морозное выветривание. В качестве главного экзогенного фактора в преобразовании пород и руд выступают процессы, связанные с сезонным оттаиванием **активного слоя**, характеризующегося следующими особенностями [Птицын и др., 2009]: 1 – активное выщелачивание сульфидов, способствующее хемогенному высвобождению из них золота; 2 – механическое дробление пород и минералов в надмерзлотной зоне колебаний температуры вследствие морозного растрескивания; 3 – механическое дробление пород и минералов при гравитационно-солифлюкционном транспорте склоновых отложений и их накоплении в активном слое области аккумуляции; 4 — повышенная физико-химическая активность надмерзлотных вод, способствующая увеличению в них растворимых концентраций золота и других рудообразующих микрокомпонентов [Летников и др., 1976; Плюснин и др., 1979; Амосов, 2000]. В итоге, в наиболее изученной нами Чининской впадине в результате «длительной работы» активного слоя, когда надмерзлотные воды служат сезонным коллектором для растворенных металлов, в том числе высвобожденных за счет десорбции из рыхлых склоновых и пойменных отложений [Рудные элементы..., 1989], формируются близповерхностные голоценовые россыпи с новообразованным «криогенным» золотом. На фоне преобладания мелкого и тонкого золота встречаются и крупные его фракции, вплоть до самородков, особенно в основании торфяников.

Показано, что воды с концентрацией золота в 3-4 нг/дм³ уже способны к его выведению из раствора и новообразованию твердой металлической формы [Дутова и др., 2006]. Осаждение благородного металла происходит одновременно с общей гидрогенно формирующейся массой вторичных минеральных образований, характерных для той или иной стадии взаимодействия воды с породами. От истока к устью водотока интенсивность этого процесса возрастает, что повышает роль тонкого и дисперсного золота в мелкозалегающей россыпи и косвенно свидетельствует об увеличении в этом направлении роли сорбции золота над его десорбцией. Присутствие в золоте разностадийных включений глинистых и вторичных рудных минералов служит надежным критерием его концентрирования в процессе голоцен-современного россыпеобразования. Механизм осаждения золота в криогенных условиях проявлялся в виде интерстиционного заполнения межобломочного микропространства в аллювии [Наумов и др., 2010]. Проникая вглубь деятельного слоя, золото, осаждаясь на геохимических барьерах, повышает продуктивность торфов глубокозалегающей россыпи, играющих одновременно роль «ложного» плотика у мелкозалегающей молодой россыпи МТЗ.

Для реализации процессов гидрогенного концентрирования золота в мелкозалегающих россыпях должны быть хорошо выраженные геохимические барьеры, способствующие протеканию реакций разложения растворенных комплексных соединений золота и осаждения его новых гидрогенных форм. Изучение реальных природных объектов показывает, что накопление тонкого золота в деятельном слое вечной мерзлоты, скорее всего, связано с гидрогенным рудообразующим процессом зоны пластового и грунтового окисления, как это имеет место на урановых месторождениях в палеодолинах Витимского плоскогорья [Машковцев и др., 2008]. В частности, в современных гидроксидах железа, выпавших при оттаивании карьерной воды Талойской россыпи, установлено 0.01 г/т золота и 0.3 г/т серебра.

Важное значение имеет совокупность долгоживущих геохимических барьеров: биогенного и восстановительного в основании торфяника и почвенно-растительного слоя; электрохимического – в участках инфильтрации надмерзлотных вод в золотоносном

аллювии; щелочного, кислого, сорбционного – в горизонтах смешивания надмерзлотных вод пойм с менее минерализованными и более активными в физико-химическом отношении надмерзлотными водами склонов, как и нисходящих вод деятельного слоя с восходящими таликовыми водами.

В широко распространенных «нетрадиционных» мелкозалегающих россыпях Чининского бассейна на долю мелкого, тонкого и дисперсного золота приходится 30-90%. В его составе существенная роль принадлежит гидрогенному золоту, образованному в надмерзлотной зоне пластового окисления, тяготеющего к нижней границе сезонного оттаивания многолетней мерзлоты. В палеодолинах р. Чина и ее крупных притоков с глубиной наблюдается увеличение содержания средних и крупных классов золота от 3.9 вес.% до 20.4 вес. %, и мелкозалегающие «нетрадиционные» россыпи категории МТЗ переходят в глубокозалегающие «традиционные» россыпи.

Образование «нетрадиционных» россыпей определено постледниковым голоценовым этапом геологического развития территории и контролируется условиями активного слоя многолетней мерзлоты. В аэробной обстановке надмерзлотные воды формируют зону пластового окисления, гидроксиды железа которой придают водоносным породам красноцветные тона. В палеодолинах бассейна р. Чина такие золотороссыпные горизонты нередко залегают на «ложном» доледниковом плотике и совместно с традиционными россыпями относятся к «желтым разрезам» [Шелковников, Дорошкевич, 2004].

В концентрировании тонкого и мелкого золота с образованием россыпей МТЗ важную роль играют долгоживущие геохимические барьеры: биогенный, восстановительный, электрохимический, сорбционный и др. Их воздействие контролирует накопление золота непосредственно под торфяниками и почвенно-растительным слоем. Плотиком для приповерхностных россыпей МТЗ служат локально распространенные глинистые и глинисто-илистые горизонты в верхней части активного слоя.

Смешивание надмерзлотных склоновых вод с надмерзлотными водами пойм служит благоприятным фактором образования по периферии пойм линейно ориентированных по направлению истечения вод струйчатых залежей. Вероятно, в случае, когда солифлюкционные осадки спускаются из эрозионной зоны в зону аккумуляции по склону, определенную роль играет гравитационный барьер. На стыке такого склона с выровненной поймой отложение осадков затормаживается, и начинают действовать законы гравитационной дифференциации. Особую роль в них мы отводим свободному, легко подвижному тонкому золоту, а также мелкому уплощенному металлу, имеющему низкую (<10 см/сек) гидравлическую крупность.

Перспективными в отношении «нетрадиционных» россыпей выглядят констративные отложения аллювия тектонических мезозойско-кайнозойских впадин, подобных Чининской. Среди благоприятных факторов формирования и критериев оценки таких объектов мы выделяем:

1) развитие объемных питающих источников: золоторудной, преимущественно углерод- и сульфидсодержащей минерализации, эндогенных и экзогенных ореолов рассеяния с тонким и невидимым золотом;

2) мелкообломочный, высокоглинистый состав толщ аллювиальных или аллювиально-делювиальных отложений; развитие широких пойм и склонов, перекрытых слабо золотоносными рыхлыми отложениями (современно-голоценовыми); линии сочленения пойм с делювиально-солюфлюкционными склонами.

3) повышенную мощность активного надмерзлотного слоя и выдержанность его во времени и в пространстве на фоне вечномерзлых пород;

4) наличие в низах надмерзлотных вод и в криогенно законсервированных в палеодолинах горизонтов пластового окисления с накоплением гидроксидов трехвалентного железа, придающего вмещающим россыпи рыхлым отложениям желтую и красноцветную окраску.

Поисковая важность находок специфических морфологических разновидностей гидрогенного золота заключается в том, что перераспределение и новообразование золота может быть только там, где есть чему перераспределяться, т.е. «вторичное» золото является критерием нахождения на поверхности коренной золоторудной минерализации с потенциально миграционноспособным металлом [Калинин, Росляков, 2004].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-05-01021 и № 10-05-00677).

Литература

Амосов Р.А. Криогенная перекристаллизация как механизм накопления аутигенного золота в россыпях и корах выветривания // Природные и техногенные россыпи и месторождения кор выветривания на рубеже тысячелетий. – М: ИГЕМ РАН, 2000. С. 18-20.

Дутова Е.М., Букаты М.Б., Неволько А.И., Покровский Д.С., Шварцев С.Л. Гидрогенное концентрирование золота в аллювиальных россыпях Егорьевского района (Салаир) // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 3. С. 364-376.

Калинин Ю.А., Росляков Н.А. Модель гипергенного переноса и концентрирования тяжелых металлов // Сибирский экологический журнал. 2004. №6. С. 803-813.

Королева Г.П., Ломоносов И.С., Карпов И.К. Физико-химическая модель гидрогенного концентрирования золота в зоне гипергенеза // ДАН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 732-734.

Летников Ф.А., Кашеева Т.В., Минцис А.Ш. Активизированная вода. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1976. – 136 с.

Машковцев Г.А., Мигуда А.К., Щеточкин В.Н. Минерально-сырьевая база и производство урана в Восточной Сибири и Дальнем Востоке // Минеральные ресурсы. Экономика и управление. 2008. С. 45-52.

Митрофанов А.И., Погребняк Ю.Ф., Королева Г.П. О возможном влиянии криогенных процессов на перераспределение золота в россыпях // ДАН СССР. 1981. Т. 260. №1. С. 202-205.

Морозова Н.С., Росляков Н.А., Кириллов М.В. Новые данные о золоте в «желтых разрезах» Витимского плоскогорья // Россыпи и месторождения кор выветривания: современные проблемы исследования и освоения. – Новосибирск: ООО «Апельсин», 2010. С. 464-468.

Наумов В.А., Казымов К.П., Осовецкий Б.М., LeBarge W. Кристалломорфология и химический состав золота ледниковой области развития россыпей территории Юкон (Канада) // Вестник Пермского университета. Геология. Вып.1(9). 2010. С. 24-32.

Плюснин А.М., Погребняк Ю.Ф., Татьянкина Э.М. Влияние криогенных процессов на формирование водных потоков рассеяния золота // ДАН СССР. 1979. Т.247. №3. С.700-703.

Птицын А.Б., Абрамова В.А., Маркович Т.И., Эпова Э.С. Геохимия криогенных зон окисления. – Новосибирск: Наука, 2009. – 88 с.

Росляков Н.А., Калинин Ю.А., Жмодик С.М., Кириллов М.В., Морозова Н.С. Нетрадиционные подходы к оценке россыпей золота (на примере Чининской впадины Витимского плоскогорья) // «Рудник будущего», 2012. Вып. 1 (9), С. 49-55.

Рудные элементы в водах зоны гипергенеза месторождений Забайкалья / Погребняк Ю.Ф., Кондратенко Л.А., Лапердина Т.Г. и др. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1989. – 203 с.

Таусон Л.В., Ломоносов И.С., Глюк Д.С., Загоскин В.А., Королева Г.П. О возможности образования гидрогенных месторождений золота // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 4. С. 960-964.

Шелковников М.Ф., Дорошкевич Г.И. Проблемы «тонкого» золота в кайнозойских рыхлых отложениях // Золото Бурятии. Книга 1. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2004. С. 451-464.

Шило Н.А. Учение о россыпях. – М.: Изд-во «Академии горных наук», 2000. – 632 с.

LeBarge W., Naumov V. A. et al. New results on the stratigraphy and placer gold potential of Central Yukon // Yukon Exploration and Geology. 2008. P. 1-13.

ПЛАТИНОМЕТАЛЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ХРОМИТОВЫХ РУДАХ ОФИОЛИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА (ОСПИНСКО-КИТОЙСКИЙ И ХАРАНУРСКИЙ РАЙОНЫ)

Киселева О.Н., Жмодик С.М., Агафонов Л.В.

*Геологический институт геологии и металлогении им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск,
e-mail: kiseleva_on@igm.nsc.ru; zhmodik@igm.nsc.ru*

Подиформные хромититы офиолитовых комплексов часто содержат платинометалльную минерализацию с Os, Ir, Ru специализацией, что особенно характерно для высокохромистых хромититов. Уровень концентраций и минеральный состав элементов платиновой группы (ЭПГ) в ультрабазитах и хромитовых рудах отражает различные условия формирования [Barnes et al., 1985] и более поздние стадии преобразования этих пород. В хромититах Оспинско-Китойского и Харанурского массивов установлено два типа распределения ЭПГ и разнообразная платинометалльная минерализация, возникновение которой связано с различными процессами и источниками рудного вещества.

Исследуемые массивы расположены в юго-восточной части Восточного Саяна. Оспинско-Китойский и Харанурский массивы представляют собой интенсивно деформированные тектонические покровы, входящие в состав офиолитового пояса, представленного в виде двух ветвей – Северной и Южной, обрамляющих Гарганскую «глыбу» [Добрецов и др., 1988]. Массивы сложены в основном дунитами, гарцбургитами, часто серпентинизированными и углеродизированными. Широко представлены продукты метасоматического преобразования ультрабазитов – тальк-карбонатные породы, листвениты и родингиты. В пределах обоих массивов выявлено большое количество разномасштабных рудопроявлений хромититов, приуроченных к участкам серпентинизированных дунитов.

Хромитовые руды имеют следующий минеральный состав: хромшпинелиды 10-80%, силикаты 10-80%, сульфиды, арсениды Ni, Pb, Fe, а также сульфаты – барит, скотландит [PbSO₃] самородные сплавы Ni₃Fe, минералы платиновой группы (МПГ), Au – в сумме около 10%. Силикаты в хромититах представлены оливином и вторичными продуктами изменения, главным образом группы серпентина. Химический состав рудных хромшпинелидов варьирует от собственно хромитов до хромпикотитов.

При изучении распределения ЭПГ в различных структурно-текстурных разновидностях хромитовых руд было установлено, что закономерное увеличение содержания ЭПГ происходит от убоговкрапленных к массивным рудам. Такая зависимость характерна, прежде всего, для тугоплавких ЭПГ (Os, Ir, Ru). Содержания Pt, Pd меняются незначительно. Значения Pd/Ir < 1 и с увеличением доли хромита в рудах Pd/Ir отношение уменьшается (рис. 1а). Распределение ЭПГ в хромитовых рудах изученных офиолитовых комплексов соответствует таковому для полиформных хромититов других регионов – (Ru-Ir-Os)-геохимический тип (Рай-Из, Оман массивы и др.). На Ильчирском участке обнаружен образец хромитита с аномально высокими для этих пород концентрациями Rh, Pt, Pd (рис. 1б). Там же ранее были обнаружены [Орсоев и др., 2001] образцы хромититов с повышенными концентрациями легкоплавких ЭПГ отнесенных к (Pt-Pd)-геохимическому типу.

В тяжелой фракции хромититов исследованных участков установлена разнообразная платинометалльная минерализация:

[Pt-Ir-Os-Ru], [(OsIr)S₂] – эрлихманит в виде включений в рутениридосоминах, в целом, представляющие собой реликты примитивной мантии [Barnes et al., 1985];

[Os-Ir-Ru], [Ru-Ir] – осмий, иридий, рутений (согласно современной номенклатуре [Harris, Cabri, 1991]) (рис. 2а), образуют индивидуализированные зерна таблитчатого габитуса и включения в хромшпинелидах;

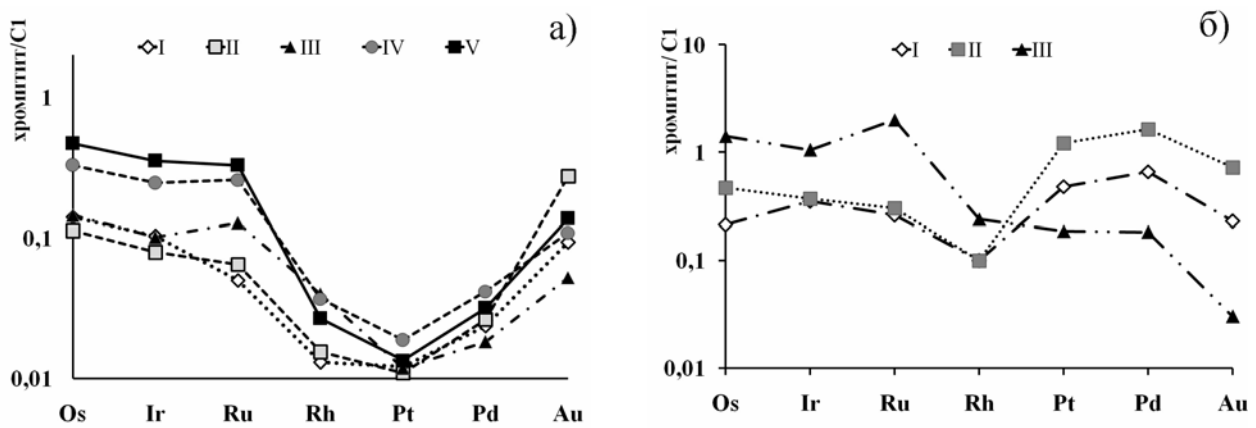


Рис. 1. Распределение ЭПГ в хромитовых рудах: а) Ru-Ir-Os геохимический тип: I – убоговкрапленные, II – бедновкрапленные, III – средневкрапленные, IV – густовкрапленные, V – массивные руды; б) Pt-Pd геохимический тип: I, II по данным Д.А.Орсова и др. [2001], III – авторские данные.

[(Ru, Os)S₂] – [(Ru, Ir)S₂] – лаурит: образует зерна таблитчатой и округлой формы, агрегаты ксеноморфных зерен в сростании с [IrAsS], [RuAs], Os, Ru;

[IrAsS] – [OsAs] – ирарсит-осарсит – твердые растворы, образующие мирмекитовые сростания от идиоморфных до ксеноморфных зерен, каймы по периферии самородных сплавов [Os-Ir-Ru] (рис 2б);

[RuAs] – рутенарсенид установлен в сростании с лауритом;

[Os], [Ru] – практически чистые осмий и рутений образуют мелкие выделения, размером до 5 μm, в лаурите и твердых растворах ирарсит-осарсит. Кроме того, фазы такого состава обнаружены в виде мельчайших выделений внутри хизлевудита, аваруита, а также в сростании с последним;

[Pt₃Fe], [PdIrCu] – изоферроплатина и незаванное соединение установлены в виде включений в рутениридосмине [Os-Ir-Ru];

[Pt-Cu-Fe-Ni] – слагают центральную часть зерен состава [PtCu₃] [Орсов и др., 2001];

[PtCu₃₋₅] – зерна ксеноморфной угловатой формы в сростании с хрошпинелидами и в межзерновых пространствах.

Кроме того, нами обнаружены 2 новые незаванные соединения состава [PdIrCu] и [Rh₂SnCu], химический состав которых приведен в табл. 1. Соединение [Rh₂SnCu] является родиевым аналогом кабриита [Pd₂SnCu]. В литературных источниках минерал подобного состава описан в офиолитах Thetford mines [Corrivaux, Laflamme, 1990].

[Rh₂SnCu] – установлен в виде таблитчатых зерен и дендритовидных выделений.

Таблица 1

Химический состав незаванных фаз ЭПГ (вес.%)

<i>Rh₂SnCu</i>	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Cu	Sn	Fe	Ni	Sb	Сумма
BC-48-2 1				41.1		5.9	15.5	23.0	0.4	0.7	2.2	86.5
BC-48-2 2				44.8		6.8	17	27.4		0.8	2.9	99.6
BC-6-98				44.5		7.9	14.1	25.9		0	7	99.4
<i>PdIrCu</i>												
51 2	0.6	23.2	0.1	0.1	0.1	30.3	40.2		0	0.03	1.6	96.23

В результате проведенных исследований установлено, что увеличение содержаний ЭПГ происходит с увеличением доли хромита в породе, ЭПГ концентрируются в большей мере в богатых Cr расплавах [Округин, 2004]. При кристаллизации хромита платиноиды обособляются в виде самостоятельных фаз, представленных, в основном, Ru-Ir-Os-соединениями (сплавами) [Pagé et al., 2012]. На основании распределения ЭПГ в

густовкрапленных и сплошных типах хромитовых руд выделено два геохимических типа платинометалльной минерализации: [Ru-Ir-Os] и [Pt-Pd]. [Pt-Ir-Os-Ru]-минерализацию следует отнести к «реликтовой», связанной с хромититами примитивной недеплетированной мантии (табл. 2); [Ru-Ir-Os] ассоциация и минерализация характерна для хромититов деплетированной мантии. На постмагматической (вероятно, аутометасоматической) стадии происходит появление сульфидов и арсенидов рутения, осмия и иридия. Процессы, приводящие к экстремальному фракционированию ЭПГ и возникновению контрастного [Pt-Pd] геохимического типа (Pt-Pd-Fe-Cu-Ni-Sn-минерализация), связаны с флюидонасыщенными субдукционными обстановками [Dick, Bullen, 1984; Prichard et al., 1996 и др.] и формированием хромититов с платино-палладиевой минерализацией. Полученные данные не противоречат и в полной мере соответствуют ситуации, возникшей в результате формирования Саяно-Байкало-Муйского аккреционно-коллизийного пояса и пространственного совмещения на территории юго-восточной части Восточного Саяна океанических и островодужных комплексов [Добрецов и др., 1988; Жмодик и др., 2008].

Таблица 2.

Стадии минералообразования ЭПГ в хромитовых рудах Оспинско-Китойского и Харанурского массивов

Минерал	Условия, стадии образования			
	Примитивная мантия	Деплетированная мантия	Позднемагматическая	Островодужная, субдукционная
[Pt-Ir-Os-Ru]	=====			
[(OsIr)S ₂] эрлихманит	=====			
[Os-Ir-Ru]		=====		
[Ru-Ir]		=====		
[(Ru, Os) S ₂] – [(Ru, Ir)S ₂] – лаурит			=====	
[IrAsS] – [OsAs] – ирарсит-осарсит			=====	
[RuAS] – рутенарсенид			=====	
[Os ^o], [Ru ^o]				=====
[Pt ₃ Fe], [PdIrCu], [Pt-Cu-Fe-Ni], [PtCu _{3,5}], [Rh ₂ SnCu].				=====

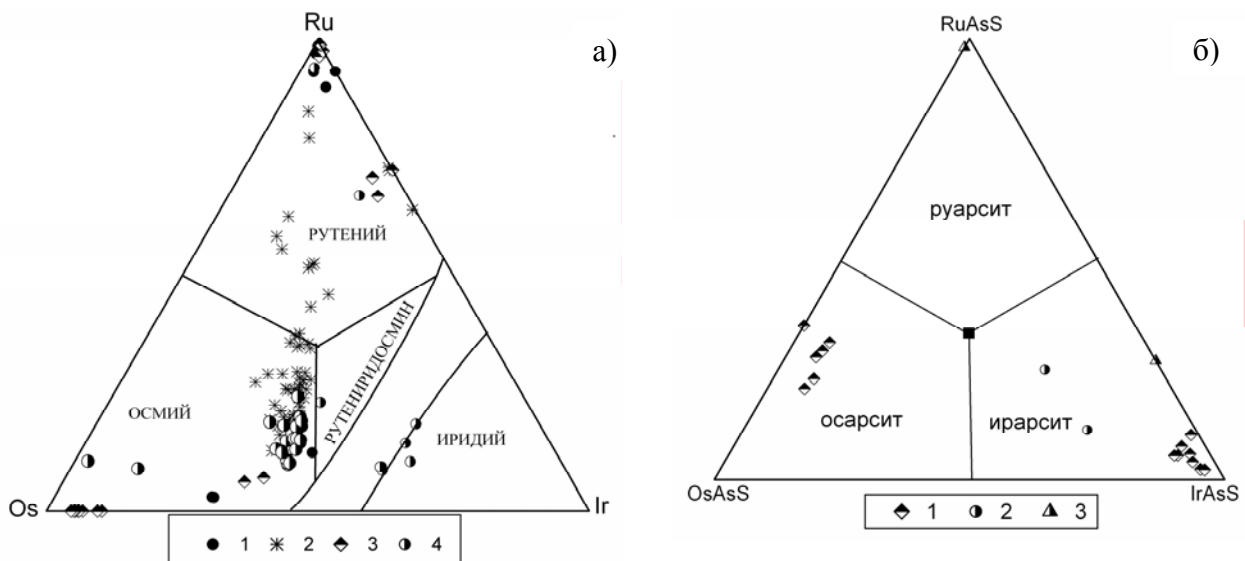


Рис. 2. Диаграммы составов МПГ из аллювия и тяжелой фракции хромитовых руд: а) самородных сплавов [Os-Ir-Ru], рудопроявления: 1 – Хара-Нур, 2 – Зун-Оспа, 3 – Ильчир, 4 – Хуша-Гол; б) сульфидов [Os-Ir-Ru], рудопроявления: 1 – Ильчир, 2 – Хуша-Гол, 3 – углеродизированные хромититы р. Хуша-Гол.

Минеральный состав элементов платиновой группы отражает геодинамические и физико-химические условия формирования благороднометалльной минерализации в хромитовых рудах офиолитовых комплексов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранты №09-05-00622, №12-05-01164, Президиума РАН и СО РАН: ИП-89 и ОНЗ-5.3, а также ведущей научной школы НШ-7201.2012.5. Авторы благодарят Б.Б. Дамдинова за предоставление образца углеродизированного хромитита.

Литература

Добрецов Н.Л., Беличенко В.Г., Боос Р.Г. и др. Геология и метаморфизм Восточного Саяна. – Новосибирск: Наука. 1988. – 192 с.

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

Округин А. В. Кристаллизационно-ликвационная модель формирования платиноидно-хромитовых руд в мафит-ультрамафитовых комплексах // Тихоокеанская геология. 2004. Т. 23, №2. С. 63-75.

Орсоев Д. А., Толстых Н. Д., Кислов Е. В. Минерал состава PtCu₃ из хромититов Оспинско-Китойского гипербазитового массива (В. Саян) // ЗВМО. 2001. Ч. СXXX. №4. С. 61-71.

Barnes S. J., Naldrett A.J., Gorton M.P. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas // Chem. Geol. 1985. V 53. P. 303-323.

Corrivaux L., Laflamme J. H. G. Minéralogie des éléments du groupe du platine dans les chromitites de l'ophiolite de Thetford mines, Quebec // Canadian Mineralogist. 1990. V.28. P. 579-595.

Dick H.J.B., Bullen T. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpinetype peridotites and spatially associated lavas // Contrib. Mineral. Petrol. 1984. V. 86. P. 54-73.

Harris D. C., Cabri L. J. Nomenclature of platinum-group-element alloys: review and revision // Canadian Mineralogist. 1991. V. 29. P. 231-237.

Pagé F., Barnes S-J., Bédard J.H., Zientek M.L. In situ determination of Os, Ir, and Ru in chromites formed from komatiite, tholeiite and boninite magmas: Implications for chromite control of Os, Ir and Ru during partial melting and crystal fractionation // Chem. Geol. 2012. V. 302-303. P. 3-15.

Prichard H. M., Lord R. A., Neary C. R. A model to explain the occurrence of platinum – and palladium – rich ophiolite complexes // Journal Geological Society. 1996. V. 153. P. 323-328.

ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ РИФЕЙСКИХ РИФТОГЕННЫХ УЛЬТРАМАФИТ-МАФИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЛАТИНОМЕТАЛЛЬНО-МЕДНО-НИКЕЛЕВЫМ ОРУДЕНЕНИЕМ

Кислов Е.В.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: evg-kislov@ya.ru

Основными промышленными источниками Ni и элементов платиновой группы (ЭПГ) остаются архейские коматиитовые месторождения Австралии и Канады, раннепротерозойский норитовый массив Садбери и пикродолеритовые тела Печенги, перм-триасовые пикродолеритовые массивы Норильск-Талнахского района, латеритные коры выветривания Австралии, Индонезии, Новой Каледонии и других стран. Архейские и раннепротерозойские дунит-гарцбургит-бронзитит-габброноритовые массивы Бушвелд, Стиллуотер, Великая дайка – основные источники малосульфидных руд ЭПГ. Небольшой вклад в добычу дают месторождения пятиэлементной формации (Ni) и россыпи (ЭПГ). В последнее время месторождения сульфидных ЭПГ-Cu-Ni и малосульфидных ЭПГ руд обнаружены в ряде рифейских ультрамафит-мафитовых интрузивов, входящих в состав вулканоплутонических ассоциаций континентальных рифтогенных структур, что позволило выделить рифейскую ЭПГ-Cu-Ni металлогеническую эпоху, наряду с выделяемыми ранее архейской, раннепротерозойской и пермско-триасовой.

Архейские сульфидные Cu-Ni месторождения генетически связаны с коматиитовыми покровами зеленокаменных поясов Австралии, Африки, Канады, Гренландии и Финляндии. В это время проявления плутонической фации никеленосных комплексов редки и, в основном, представлены субвулканическими интрузивами, родственными коматиитовым покровам.

Раннепротерозойская металлогеническая эпоха характеризуется развитием интрузивного ультрамафит-мафитового магматизма и заметным спадом ультраосновного вулканизма. В это время формировался комплекс расслоенных интрузивов докембрийских щитов гарцбургит-бронзитит-анортозит-норитовой формации. Эти интрузивы по содержанию главных элементов тождественны бонинитам, а именно, обогащены MgO и SiO₂. В отличие от бонинитов, они имеют аномально высокие концентрации K, Rb, Zr и отношения изотопов Sr, а также иное распределение РЗЭ. Такие особенности «бонинитоподобных» интрузивов находят удовлетворительное объяснение с позиций их образования из первичных высокомагнезиальных магм типа коматиитов, в значительной (до 10% [Sparks, 1986]) мере ассимилировавших породы сиалической коры. Столь высокая контаминированность коматиитовых расплавов объясняется высокой температурой ликвидуса, достигавшей 1650°C. С другой стороны, такая высокая степень контаминации стала возможной благодаря значительному увеличению мощности земной коры. Такое утолщение коры приводило к тому, что расплавы не достигали поверхности, как в архее, а формировали стратифицированные плутоны.

В течение раннего протерозоя «бонинитоподобные» расслоенные комплексы формировались в два этапа: 1) раннекарельский (сумийский) – 2500-2400 млн лет и 2) свежкарельский – 2100-1850 млн лет. Эти этапы совпадают, соответственно, с началом внутриконтинентального рифтогенеза в пределах архейских щитов и лапландской коллизией, сформировавшей суперконтинент Мегагею [Борукаев, 1999].

На рубеже раннего и позднего протерозоя после лапландской коллизии произошло резкое изменение характера магматизма. Исчезли магматические формации анортозитовая и гранитов рапакиви; зеленокаменные пояса с широко проявленным коматиитовым вулканизмом сменяются преимущественным развитием офиолитовых серий. Смена состава родоначальных магм Ni-носных плутоногенных формаций с коматиитового на толеитовый, характерный для рифейских никеленосных интрузивов. В координатах «железистость-

титанистость» все раннепротерозойские комплексы попадают в поле бонинитов, а рифейские – толеитов. Большинство рифейских Ni-носных интрузивов относится к дунит-троктолит-габбровой формации.

Ранее считалось [Горбунов и др., 1984], что столь радикальное изменение состава никеленосных комплексов привело к их низкой продуктивности в отношении сульфидного оруденения. Но исследования последнего времени свидетельствуют об обратном. Ряд таких интрузивов несет как сульфидное ЭПГ-Cu-Ni, так и малосульфидное ЭПГ оруденение, например, Йоко-Довыренский массив в Северном Прибайкалье.

Йоко-Довыренский дунит-троктолит-габбровый плутон залегает в рифейских карбонатно-терригенных отложениях осевой части Сыннырской рифтогенной структуры. Сформирован 728 ± 3.4 млн. лет назад [Арискин и др., в печати]. Пространственная, вещественная и возрастная близость позволили объединить Йоко-Довыренский массив и базальты Сыннырской рифтогенной структуры в единую вулканоплутоническую ассоциацию. Сульфидное ЭПГ-Cu-Ni (с повышенным содержанием Co) оруденение массива разведывалось в начале 60-х годов XX в. Наиболее богатая минерализация сконцентрирована в нижней контактовой зоне, несущей явные признаки контаминации. Малосульфидное оруденение ЭПГ обнаружено в последние годы и зафиксировано в горизонтах («рифтах»), характеризующихся максимальной петрографической и минералогической неоднородностью, на границах крупных составных частей расслоенной серии. Возраст, геодинамическое положение, контактовые процессы и металлогеническая специализация объединяют Йоко-Довыренский массив с другими расслоенными интрузивными комплексами. Их сравнение приведено в следующей последовательности: название интрузива, возраст; геодинамическое положение; типы пород; признаки контактового взаимодействия; оруденение; ссылки.

Сыннырская рифтогенная структура (Олокитский прогиб): Йоко-Довыренский – 728 ± 3.4 млн лет; континентальный рифт, плюм, вулканно-плутонический комплекс; дунит, троктолит, габбро; ксенолиты скарнов, контаминация; сульфидное Cu-Ni, малосульфидное ЭПГ. Малоизученные ультраосновные тела с сульфидным Cu-Ni оруденением и признаками коровой контаминации, самое крупное – Авкитский массив [Кислов, 1998, 2006; Арискин и др., 2009]. Возможно, Кингашский, Талажинский и другие интрузивы Присяянья можно параллелизовать с интрузивами Сыннырской рифтогенной структуры, что дает возможность говорить о крупной магматической провинции.

Рифтогенная структура Мидконтинент (магматизм Кивинован): Дулут (Миннесота, США) - 1120 млн лет; континентальный рифт, плюм, вулканно-плутонический комплекс; троктолит, анортозит; ксенолиты роговиков, контаминация; сульфидное Cu-Ni, малосульфидное ЭПГ, ильменит-титаномagnetитовое. Интрузивы озера Верхнее (Онтарио, Канада): Кристалл лэйк (месторождение Грэйт Лэйкс Никел) – континентальный рифт; перидотит, норит, анортозит; ксенолиты роговиков; малосульфидное ЭПГ [Налдретт, 2003]; Джодье лэйк (месторождение Макрае) – 1108 млн. лет; континентальный рифт; троктолит, габбро; малосульфидное ЭПГ [Mulja, Mitchell, 1991; Good, Crocket, 1994 b; Barrie et al., 2002]; Ту дак лэйк (месторождение Маратон) – континентальный рифт; габбро; ксенолиты эффузивов и габбро, контаминация; малосульфидное ЭПГ [Watkinson, Ohnenstetter 1992; Good, Crocket, 1994 a; Barrie et al., 2002].

Маскоккс (Нунавут, Канада) – 1270 млн лет; континентальный рифт, плюм, вулканно-плутонический комплекс; дунит, перидотит, пироксенит, габбро; контаминация; сульфидное Cu-Ni, малосульфидное ЭПГ [Barnes et al., 1997].

Войсис Бэй (Лабрадор, Канада) – 1333 млн лет; троктолит, анортозит; ксенолиты гнейсов, контаминация; сульфидное Cu-Ni [Налдретт, 2003]. Базальты, предположительно комагматичные Дулуту (Кивино), Маскокксу (Коппермайн ривер) и Войсис Бэю (Силл лэйк), несут оруденение самородной меди. В базальтах Сыннырской рифтогенной структуры такое оруденение пока не обнаружено.

Джинчуан (Ганьсу, Китай) – 832 млн лет; континентальный рифт, плюм, вулканно-плутонический комплекс; перидотит; скарны, контаминация; сульфидное Cu-Ni [Кислов, 2011 и ссылки в этой работе].

Пояс интрузивов Кабанга-Мусонгати (Западная Танзания – Бурунди) – 1400 млн лет; континентальный рифт; перидотит, оливинное габбро, анортозит, габбронорит; контаминация; сульфидное Cu-Ni, малосульфидное ЭПГ, никель-латеритное, V-содержащее ильменит-титаномагнетитовое [Maier et al., 2008, 2011].

Обращает на себя внимание сходство металлогенической специализации рифейских ультрамафит-мафитовых комплексов в составе континентальных рифтогенных структур. Так, для массивов Йоко-Довыренского, Дулут и Максокс, пояса Кабанга-Мусонгати характерны как сульфидные ЭПГ-Cu-Ni руды, так и малосульфидное оруденение ЭПГ. Для интрузивов Войсейс Бей и Джинчуан свойственны только богатые сульфидные ЭПГ-Cu-Ni руды. Это может быть вызвано особенностью кинетики заполнения интрузивной камеры, приведшей к резкому осаждению всего потенциального оруденения. Другой причиной может быть недостаточная изученность в случае Войсейс Бей и отсутствие расслоенной серии из-за эрозии в случае Джинчуан. Для интрузивов оз. Верхнее характерно только малосульфидное оруденение ЭПГ, что соответствует его формированию из небольших порций магмы, претерпевшей фракционирование в промежуточной камере, где и закристаллизовался основной ее объем. В некоторых случаях в габброидных дифференциатах отмечается ильменит-титаномагнетитовое оруденение (Дулут, Кабанга-Мусонгати). Латеритное оруденение характерно для слабо эродированного интрузива Мусонгати, расположенного в экваториальной области.

Анализ геодинамического положения и состава рудоносных рифейских ультрамафит-мафитовых интрузивов позволяет сделать следующие выводы. Рифейская ЭПГ-Cu-Ni металлогеническая эпоха характеризуется толеитовым составом родоначальной магмы рудоносных интрузивов. Большинство их относится к дунит-троктолит-габбровой формации и входит в состав вулканно-плутонических ассоциаций. Формирование рудоносных интрузивов связано с активностью мантийных плюмов в зонах континентального рифтогенеза. Рифт обеспечивал крупным объемам продуктивной магмы достижение верхней части земной коры. Значительный объем магмы, насыщенный сульфидами, позволял сформировать крупное рудное тело. Развитие мантийных плюмов сопровождалось высокой степенью парциального плавления, так что рудные компоненты не могли оставаться в мантии. В результате этого магма содержала достаточное количество ЭПГ, Ni и Cu для формирования руды. На ранних стадиях рифтогенеза на периферии плюмов кора прогибалась, осадки заполняли рифт. Исходный расплав в подводящих каналах и гипабиссальных камерах активно взаимодействовал с породами фундамента, рыхлыми карбонатными и терригенными осадками. Контактное взаимодействие с вмещающей толщей сыграло решающую роль в локализации сульфидного Cu-Ni оруденения. Избирательная контаминация без существенной валовой ассимиляции обогащала магму водой, щелочами, S, вероятно, также Cl, SiO₂ и органическим веществом, что определило сложный состав магматического флюида. Флюидно-магматическое взаимодействие оказывало значительное влияние на процессы петро- и рудогенеза. Обогащенные хлором восстановленные флюиды экстрагировали, переносили и накапливали ЭПГ, Cu и другие компоненты, что приводило к формированию малосульфидной ЭПГ минерализации.

Работа выполнена при поддержке проекта МПГК № 592 «Образование континентальной коры в Центрально-Азиатском складчатом поясе в сравнении с современными структурами Западной Пацифики»

Литература

Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В. и др. Довыренский интрузивный комплекс: проблемы петрологии и сульфидно-никелевой минерализации // *Геохимия*. 2009. № 5. С. 451-480.

Арискин А.А., Костицын Ю.А., Конников Э.Г. и др. Геохронология Довыренского интрузивного комплекса в неопротерозое (Северное Прибайкалье, Россия) // *Геохимия*, в печати.

Борукаев Ч.Б. Словарь-справочник по современной тектонической терминологии. – Новосибирск: НИЦ ОИГГиМ СО РАН, 1999. – 70 с.

Горбунов Г.И., Генкин А.Д., Дистлер В.В. Геолого-структурные и петрологические условия формирования медно-никелевых месторождений СССР // *Металлогения и рудные месторождения. Доклады 27 Международного геологического конгресса*. Т. 12. Секция С12. М., 1984. С. 184-195.

Кислов Е.В. Авкитское медно-никелевое проявление в поле Холоднинского свинцово-цинкового месторождения и его аналоги // *Анализ состояния и развития Байкальской природной территории: минерально-сырьевой комплекс*. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2006. С. 24-27.

Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1998. – 265 с.

Кислов Е.В. Новые данные по петрологии и рудообразованию платинометалльно-медно-никелевого месторождения Джиньчуань (Ганьсу, Китай) // *Минерагения Северо-Восточной Азии*. – Улан-Удэ: ИД «Экос», 2011. С. 71-74.

Налдретт А.Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометалльных руд. – СПб.: СПбГУ, 2003. – 487 с.

Barnes S.-J., Zientek M.L., Seversen M.J. Ni, Cu, Au, and platinum-group element contents of sulphides associated with intraplate magmatism: a synthesis // *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1997. V. 34. № 4. P. 337-351.

Barrie C.T., MacTavish A.D., Walford P.C. et al. Contact-type and magnetite reef-type Pd-Cu mineralization in ferroan olivine gabbros of the Coldwell complex, Ontario // Cabri L.J. (Ed.) *Can. Inst. Min. Metall. Petrol. Spec. The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. 2002. V. 54. P. 321-337.

Good D.J., Crocket J.H. Genesis of the Marathon Cu-Platinum-group element deposit, Port Coldwell alkaline complex, Ontario: a Midcontinent rift-related magmatic sulphide deposit // *Economic Geology*. 1994 a. V. 89. № 1. P. 131-149.

Good D.J., Crocket J.H. Origin of albite pods in the Geordie Lake gabbro, Port Coldwell alkaline complex, Northwestern Ontario: evidence for late-stage hydrothermal Cu-Pd mineralization // *Canadian Mineralogist*. 1994 b. V. 32. № 3. P. 681-701.

Maier W.D., Barnes S.-J., Bandyayera D. et al. Early Kibaran rift-related mafic-ultramafic magmatism in western Tanzania and Burundi: petrogenesis and ore potential of the Kapalagulu and Musongati layered intrusions // *Lithos*. 2008. V. 101. P. 24-53.

Maier W.D., Barnes S.-J., Ripley E.M. The Kabanga Ni sulfide deposits, Tanzania: a review of ore-forming processes // *Reviews in Economic Geology*. 2011. V. 17. P. 217-234.

Mulja T., Mitchell R.H. The Geordie Lake intrusion, Coldwell complex, Ontario: a palladium- and tellurium-rich disseminated sulfide occurrence derived from an evolved tholeiitic magma // *Economic Geology*. 1991. V. 86. № 5. P. 1050-1069.

Sparks R.S.J. The role of crustal contamination in magma evolution through geological time // *Earth and Planetary Science Letters*. 1986. V. 78. P. 211-223.

Watkinson D.H., Ohnenstetter D. Hydrothermal origin of platinum-group mineralization in the Two Duck Lake intrusion, Coldwell complex, Northwestern Ontario // *Canadian Mineralogist*. 1992. V. 30. P. 121-136.

ОЛОВОРУДНЫЕ И ЗОЛОТОРУДНЫЕ МАГМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПРИАМУРЬЯ

Копылов М.И., Пустовойтова И.В.
ФГУП «Дальгеофизика», г. Хабаровск,
e-mail: *Pustov-irina@yandex.ru*

Формирование рудоносных систем (РС) различных иерархических рангов, вероятно, происходило в такой последовательности: первоначально шло образование суперрегиональных, региональных, районных, узловых, на фоне этих структур обособлялись локальные рудные поля и месторождения. Примером образований РС разного уровня может служить Тихоокеанский рудный суперпояс с преимущественным развитием оловорудной минерализации, с выделением в нем провинций, областей, поясов, рудных районов, узлов, полей, отдельных месторождений. Региональные РС зарождались в глубинах мантии под воздействием восходящего газогидратного плюма, на метасоматированном субстрате верхней мантии происходило становление магматических комплексов, связанных с генерацией щелочных расплавов. Началом формирования рудообразующего гидротермального раствора-расплава являлось начало остывания и кристаллизации магматического резервуара. Образование, с одной стороны, возрастающей массы гранитоидов, с другой – внутренних гидротермальных очагов. При этом процессе происходило естественное разделение вещества интродуцированной магмы. Минералы с повышенной температурой затвердевания отходили в твердую фазу, более низкой – в гидротермальный раствор-расплав. На последних стадиях кристаллизации первоначальный ионизированный раствор-расплав принимал вид новообразований, основу которых составляли комплексные, насыщенные металлами соединения. Согласно многочисленным данным кристаллизация гранитоидов и образование гидротерм происходит универсально при температуре 800-600°C. Этот процесс ведет к разделению исходного магматического вещества на две фазы – твердую и жидкую, сам раствор-расплав преобразуется из диссоциированного ионного в ассоциированный комплексный, практически нейтральный, состав. Этот состав становится иным, чем состав магмы (увеличивается содержание рудообразующих и уменьшается содержание порообразующих элементов), здесь происходит разделение процесса, который требует определенного затрата энергии.

При формировании рудоносных систем, в пространстве ее ядра, происходит локализация центростремительных элементов, а центробежных на периферии. При этом векторы миграции центробежных элементов направлены от центра к периферии РС, центростремительных – в обратном направлении, наблюдаются как восходящие флюидопотоки, так и латеральные, нисходящие и направленные внутрь [Копылов, 2009].

При сверхнасыщенности газовыми составляющими, в них исчезает грань между гидротермальными и пневматолитовыми растворами. Возникший рудообразующий раствор-расплав покидает внутриинтрузивный очаг, вернее всего, под влиянием внутреннего давления. Подъем вверх по каналу совершается до уровня, при котором достигаются термодинамические условия разрушения нейтральных комплексных образований, когда они преобразуются в обычные водные насыщенные ионные растворы, способствующие возникновению реакций. В результате этого из рудообразующего раствора выпадают рудные минералы, создающие руды, вода отфильтровывается в боковые породы, вокруг рудных тел возникают ореолы первичного рассеяния элементов. Концентрации рудных элементов во многие десятки-тысячи раз превышают кларковые содержания в горных породах. Так, концентрирование олова, т. е. кларк концентраций для средних промышленных руд, превышает его значения: для Комсомольского рудного района от 450 до 2250 раз, Кавалеровского от 400 до 2000 раз, Хинганского от 625 до 3125 раз, Баджальского от 500 до 2500 раз, Ям-Алинского от 550 до 2800 раз. Вариации этих значений обусловлены разным порогом кларковых и промышленных содержаний в оловорудных районах. Для

золоторудных районов Дальнего Востока кларк концентраций изменяется в более широких диапазонах, чем в оловорудных, так, для Березитового золоторудного района он составляет 4000-14000 раз, Кировского 3750-17000 раз, Покровского 12500-20000 раз и обусловлен не только концентрациями золота в рудах, но и экономической освоенностью района. Для титановых руд Дальнего Востока коэффициент концентрации, напротив, имеет более стабильную величину и изменяется от 16 до 25 раз. Высокие коэффициенты концентрации отмечаются и для меди: в Комсомольском районе в 100-20000 раз, в Челасинском в 100-15000 раз, в Янкаской шовной зоне в 100-50000 раз превышающих кларковые содержания.

Кроме геохимических полей, отличающихся интенсивностью (1000-10000 кратных) концентрирования элементов (промышленных рудных тел), в пределах юга Дальнего Востока более широко развиты геохимические поля со средним (100-10 кратным) и низким (до 10 кратного) уровнями концентрирования. Количество рудных и редких элементов в таких геохимических полях концентрирования, по-видимому, во много раз превышает их массу в геохимических полях интенсивного (промышленного) концентрирования. Эта картина находит четкое отображение в геохимических и геофизических полях, где повышенными значениями выделяются Комсомольский, Баджальский оловорудные районы, Кировский, Березитовый, Покровский золоторудные районы, Челасинский, Янканский меднорудные и Каларский, Джугджурский титанорудные районы. Особенно аномальное распределение элементов и выделение рудоносных систем подчеркивается в полях ΔT , Δg , η_k , Δv ЕП и аэросъемке-U, Th, K и γ , имеющих значительные площади, заснятые по равномерной сети. Одним из примеров формирования РС приведем грейзеновую рудоносную систему, которая представляет собой образования кварц-мусковитового, кварц-полевошпат-слюдистого, флюорит-слюдистого, кварц-турмалинового составов, сопровождающиеся вольфрамовым, оловянным, молибденовым, реже серебро-висмутовым оруденением с высокими содержанием бериллия, лития, тантала и ниобия. Непременным атрибутом формирования грейзеновых РС является развитие интрузий аляскитовых гранитов типа купольных структур. Рудообразование грейзеновых РС начинается, вероятно, с глубин 2-4 км. Интрузивный магматизм определяет энергетику рудно-магматического процесса. Вмещающая среда оказывает существенное влияние на процесс рудообразования при внедрении в нее гранитоидов и гидротермальных растворов. Образующиеся при этом процессе метасоматиты будут по составу определяться свойствами вмещающей среды, гранитов и гидротермальных растворов. При формировании грейзеновой РС они будут испытывать общую физико-механическую эволюцию, которая выражается образованием метасоматической зональности. Становление рудоносной системы происходит в несколько фаз при внедрении многофазовых интрузий повышенной щелочности и увеличении содержаний летучих и редких элементов (W, Mo, Sn, Nb, V и др.). Интенсивное движение летучих фаз приводит к накоплению летучих и связанных с ними редких элементов в апикальных частях интрузий.

Одной из важнейших задач при изучении РС является изучение их глубинного строения. По результатам немногочисленных работ (Абрамов, 1985; Брянский, Бормантов, 1986; Брянский, Бормантов, Романовский и др., 1992; Петрищевский, 1983; Романовский, Родионов, Каплун, Копылов 2003 и др.), показано, что корневые части рудно-магматических систем проникают на глубины, превосходящие мощность земной коры, и уходят в мантию. Можно предположить, что магматическая дифференциация вещества, возникшая в мантии под воздействием восходящих потоков тепловой энергии и эволюционировавшая в пространстве, приводила к формированию промежуточных внутрикоровых очагов разуплотнения и плавления в низах коры, затем гранитоидных батолитов и аллохтонных интрузивных тел в их верхней части, что сопровождалось процессами рудоотложения. Разуплотнение в корневых частях глубинных рудоносных структур обусловлено рядом причин. Возможно, это связано с переходом эклогит-пероксенитов в перидотит-габбронориты в верхней мантии, а последних в гранулиты и габбро-амфиболиты в низах коры, формированием крупных гранитоидных масс (батолитов) в интервале глубин 5-17 км с

выходом на поверхность [Бортников и др., 2005; Романовский и др., 1992]. Эти процессы могли быть активизированы за счет тепловых и флюидных потоков на наиболее проницаемых участках литосферы с возникновением диапировых и плюмовых структур, промежуточных очагов магмообразования и др.

В целом можно отметить, что основные оловоносные площади Приамурья располагаются в зонах сочленения докембрийских консолидированных блоков земной коры, представленных срединными массивами, выступами фундамента, с мезозойскими геосинклинально-складчатыми сооружениями. Оловорудные площади локализуются в зонах разломов, в большинстве случаев сопровождающих области указанных структурных элементов складчатых систем.

Для характеристики строения земной коры и верхней мантии оловорудных и золоторудных районов были привлечены данные профильных исследований ГСЗ и МОВЗ, выполненных на территории Приамурья разными организациями. На блок-диаграммах отражена сложная картина блоково-слоистой структуры коры и верхней мантии, невыдержанность слоев коры и изменение скоростных свойств не только по вертикали, но и по латерали.

Мощность земной коры в пределах оловорудных районов Приамурья составляет 34-40 км. В золоторудных районах она понижается до 30 км. Наибольшая мощность земной коры зафиксирована по данным ГСЗ, а расчетная по гравитационному полю составляет до 40 км в Ямалинском, наименьшая (до 36 км) в Хинганском оловорудных районах. Наибольшая мощность неметаморфизованных осадочных отложений установлена для Кавалеровского и Комсомольского рудных районов. В Хинганском районе они отсутствуют, здесь на породах кристаллического фундамента залегают вулканические образования мощностью до 2.5 км.

Мощность «гранитного» слоя под оловорудными районами изменяется от 15 до 21 км, в золоторудных от 6 до 15 км, «диоритового» от 12 до 18 км, в золоторудных от 8 до 12 км и «базальтового» от 23 до 35 км и от 18 до 25 км соответственно. Интересным представляется отношение мощностей «гранитного» и «базальтового», «гранитного» и «диоритового» слоев, которое изменяется в первом случае в диапазоне от 0 до 0.8; во втором – от 0.8 до 1.5. По данным Э.Н. Лишневого (1980), для оловоносных районов Корякского нагорья соотношение между «гранитным» и «базальтовым» слоями, как правило, меньше единицы. Выявленную закономерность соотношения «гранитного», «базальтового» и «диоритового» слоев можно использовать как критерий для определения возможной оловоносности и золотоносности исследуемых территорий Приамурья.

При совмещении карт мощности рельефа земной коры, Δg , ΔT , сейсмоактивных зон с металлогеническими картами Приамурья отмечаются некоторые закономерности в размещении оловорудной минерализации, располагающейся в основном в пределах блоков с повышенной мощностью земной коры (Тугуро-Буреинский, Сихотэ-Алинский), интенсивных минимумов силы тяжести, чаще всего в слабоинтенсивных магнитных полях. Золоторудная – наоборот приурочивается к относительному повышению гравитационного и магнитного полей, она тяготеет к блокам с наиболее дифференцированными по морфологии глубинными границами со средней и повышенной мощностью земной коры.

Особый интерес вызывает строение земной коры и верхней мантии в пределах Гонжинского выступа, по периферии которого расположен ряд золоторудных узлов: Инимский, Талахи-Кутичинский, Улунгинский, Ольгинский, Боргуликанский и Игакский. Глубинные сейсмические и электроразведочные профили отражают важнейшие черты тектоники региона, расположенного в зоне коллизии Становой складчато-блоковой системы и структур Буреинского массива, трансформированной через зажатые между ними комплексы Амуро-Охотской складчатой системы. Рассмотрим сооружение Гонжинского выступа с позиций штамповых дислокаций, вызываемых внедрением гранитоидных плутонов, обязательных элементов РС, которые обуславливают деформации поперечного изгиба в породах кровли и куполообразование. Согласно экспериментальным данным В.И. Старостина (1985), в геологических телах, деформируемых путем поперечного изгиба,

возникают по вертикали две зоны: внешняя-растяжения и внутренняя-сжатия, которые разделяются нейтральной поверхностью. Степень относительной проницаемости среды возрастает снизу вверх в пределах каждой из зон. Зона растяжения фиксируется развитием массовых жильных систем, ветвящихся по восстанию. Это наиболее продуктивный интервал рудовмещающих структур, где развиты малосульфидные кварц-адуляровые, кварц-золоторудные метасоматиты, залегающие среди кварц-гидрослюдистых с адуляром или без него.

Для Гонжинского выступа устанавливаются две особенности штампового типа образования. Первая выражена высокой степенью дислоцированности вмещающей среды и надвигом древних архейских структур, вторая – в значительных масштабах выступа, занимающего около 15000 км². В связи с этим сооружение Гонжинского выступа представлено пластинообразными блоками, перемещающимися к склону купола под действием гравитационных сил. Купольно-очаговые структуры выступа характеризовались интенсивной магматической деятельностью, на ранней стадии которой были сформированы интрузии мезоабиссального верхнеамурского и гипабиссального буриндинского комплексов раннемелового возраста. Во второй период широкое развитие получил вулканизм с формированием в большей мере по периферии выступа вулканотектонических структур: Улунгинской и Арбинской на востоке и северо-востоке соответственно, Бургаликанской и Игакской – на севере, Талданской, Топаковской и Неверской – на западе, Чалбучинской, Кутичинской, Верхне-Магдагачинской и Дульдинской на юге.

Источником золота в пределах Гонжинской РС, по-видимому, являются мантийный плюм, вмещающие породы и продукты их фракционирования. Мобилизация золота из мантийных источников и его транспортировка к земной поверхности осуществлялась по глубинным разломам.

Приведенный механизм образования рудных систем в Дальневосточном регионе с помощью модели плитной тектоники находит удовлетворительное объяснение в большей степени для краевых частей плит, микроконтинентов, супертеррейнов, подвижных и вулканических поясов. При анализе центральных частей этих структур требуется другая модель. Для этой цели более всего подходит модель плюмотектоники.

Литература

Бортников Н.С., Ханчук А.И., Аникина Е.Ю., Гореликова Н.В., Гоневчук В.Г., Игнатьев А.В., Кокорин А.М., Коростелев П.Г., Ломм Т. Геохимия минералообразующих флюидов некоторых гидротермальных систем Сихотэ-Алиня (Дальний Восток, Россия) // Геология рудных месторождений. 2005. Т. 47. № 6. С. 537-570.

Копылов М.И. Модели оловорудных систем в сводовых поднятиях и вулканотектонических структур юга Дальнего Востока России // Руды и металлы. 2009. №4. С. 33-43.

Копылов М.И. Типы рудоносных систем (РС) // Геология и геофизика Приамурья. Хабаровск. 1997. С. 118-125.

Романовский Н.П., Рейнлиб Э.Л., Вашилов Ю.Я. О глубинной природе рудно-магматических систем Тихоокеанского типа // Тихоокеанская геология. 1992. №2. С. 66.

ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКОВ ПО ПОТОКАМ РАССЕЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Копылова Ю.Г., Гусева Н.В., Романова Т.И., Солдатова Е.А.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
e-mail: unpc_voda@mail.ru*

Академик Лев Владимирович Таусон [1976] в статье «Проблемы поисковой геохимии» опубликованной в сборнике трудов, посвященных 70-летию выдающегося исследователя геологии рудных месторождений академика В.А. Кузнецова, обозначил ряд ключевых моментов в методологии поисков глубокозалегающих рудных месторождений, имеющих большое научное и практическое значение и воспринятых нами, как программа совершенствования и развития геохимических методов поисков полезных ископаемых. На некоторых аспектах этой программы хотелось бы остановиться в данной работе.

Рассматривая условия формирования механических ореолов рассеяния для разных ландшафтно-климатических зон и анализируя генетическую классификацию механических ореолов рассеяния В.В. Поликарпочкина [1973], Л.В. Таусон высказывает мнение, что флювиальные ореолы, образованные подвижными средами, «следует относить не к ореолам, а к потокам рассеяния, которые, вместе с водными потоками рассеяния, по-видимому, следует выделять в особый класс образований механического рассеяния» [Таусон, 1976, стр 231-232]. При этом выделение главных типов механических ореолов рассеяния рудных месторождений им рассматривается **как начальная стадия исследований по проблеме распределения вещества в продуктах разрушения коренных пород и находящихся в них рудных залежей** (стр. 232).

Выделение флювиальных потоков рассеяния в особый класс образований механического рассеяния необходимо, по нашему мнению, также из соображений единства формирования их состава при разных типах выветривания, следуя жидкофазному механизму вторичного минералообразования. Трудом многих ученых, в том числе и иркутских геохимиков [Кашик, Карпов, 1978], установлена последовательность вторичного минералообразования, согласно которой последовательно образуются оксиды и гидроксиды железа и алюминия, каолинит, трехслойные глинистые алюмосиликаты (гидролюда, монтмориллонит) и карбонаты. Развитие учения о равновесно-неравновесном состоянии системы «вода–порода» на современном этапе [Шварцев, 1998] позволяет по-новому рассмотреть проблему формирования химического состава подземных вод, который контролируется не только поступлением в них элементов из горных пород, но и образованием вторичных гидрогенно-минеральных комплексов, устойчивых к условиям геохимической среды. Стадии эволюционного развития в системе «вода–порода» оцениваются по равновесию с алюмосиликатными и карбонатными минералами и характеризуются образованием гидрогенно-минеральных комплексов, соответствующих геохимическим типам подземных вод, отражающих существо протекающих процессов и учитывающих перераспределение химических элементов между твердой и жидкой составляющими потоков рассеяния. Одновременное изучение твердой и жидкой составляющих потоков рассеяния, как путь совершенствования методики геохимических поисков по потокам рассеяния, рассматривался Е.В.Квашневской [1957], поскольку таким образом учитываются особенности миграции химических элементов в условиях разных ландшафтов. В условиях многолетней мерзлоты преобладает накопление химических элементов в водах [Гусева, 2010]. В ландшафтно-геохимических условиях южной тайги и лесостепи изучение перераспределения химических элементов между твердой и жидкой составляющими потоков рассеяния на основе коэффициента геохимической подвижности элементов [Шварцев, 1998] показало, что большинство из них склонны концентрироваться в донных отложениях. При этом объемы их накопления в твердой фазе возрастают преимущественно с увеличением времени взаимодействия в системе «вода–порода», а коэффициент геохимической подвижности закономерно снижается в том же направлении [Солдатова, Гусева, 2012]. Установленные

особенности изменения геохимической подвижности элементов и закономерности их поведения в системе «вода–донные отложения» свидетельствуют о целесообразности проведения геохимических исследований по потокам рассеяния при одновременном изучении твердой и жидкой составляющих потока. Значимость подобных исследований возрастает при прогнозе масштабов оруденения по гидрогеохимическим данным, когда появляется необходимость учитывать миграцию элементов и уровни их накопления в твердой фазе.

Обоснование геохимических типов вод, выделяемых по составу вторичных минералов, с которыми достигается термодинамическое равновесие вод, базируется на изучении условий формирования состава вод в процессах выветривания горных пород. Использование этих генетических разновидностей вод, как однородные гидрогеохимические совокупности при определении параметров распределения химических элементов, способствуют повышению эффективности получаемой информации по распространенности химических элементов и их аномальных значений (статистически обоснованных фоновых и аномальных концентраций химических элементов в воде и донных отложениях).

Для надежного выделения аномальных концентраций при содержаниях элементов-индикаторов, сопоставимых с уровнем колебаний геохимического фона, что характерно при поисках для глубокозалегающих месторождений, рекомендуются разные приемы усиления слабых аномалий [Справочник..., 1990]. В частности, в качестве надежного критерия выявления слабых аномалий используется показатель контрастности [Справочник..., 1990], представляющий собой отношение полезного сигнала к уровню шума. При этом полезным сигналом считается превышение максимального содержания химического элемента в аномалии над фоном, а уровень помех определяет величина среднего квадратического (стандартного) отклонения фона. Использование этого приема (нормирования данных по полученным параметрам распределения химических элементов в каждом геохимическом типе вод) во всех точках наблюдения и создание массива нормированных по параметрам распределения данных позволяет широко применять геоинформационные технологии визуализации геохимических признаков прогнозируемого оруденения.

Остается важной, как и прежде [Таусон, 1976], задача правильной интерпретации выявления геохимических аномалий. В этой связи отдельно подчеркивается [Таусон, 1976] необходимость исследования, наряду с первичными ореолами рудных тел, также и ореолов рудного поля, понимая под этим участки аномальных концентраций не только рудных, но и «редких элементов в зонах гидротермалитов, которые захватываются изоморфно новообразованными минералами гидротермалитов или сорбируются ими» (стр. 236). «Различия в редкоэлементном спектре и уровнях контрастности аномальных концентраций элементов в **первичных ореолах полей рудных месторождений** и в **ореолах рудных тел** открывают возможности для анализа данных геохимического поискового опробования и достаточно **четкого выделения** в наблюдаемых интегральных ореолах составляющих, отвечающих **ореолам рудных тел и полей рудных месторождений**» [Таусон, 1976, стр. 237]. Выявление геохимических полей рудных месторождений теоретически обосновывается наличием на рудных месторождениях минералого-геохимической зональности. Прекрасной реализацией высказанных положений являются научные исследования в Забайкалье его учеников, последователей и продолжателей [Спиридонов и др., 2006].

Принимая во внимание, что геохимические процессы, а особенно, процессы выветривания, не происходят без участия воды, естественно предположить проявление соответствующих ассоциаций химических элементов и в водах при взаимодействии последних с рудовмещающими, околорудными и рудными образованиями с разным уровнем концентрации вещества. Задача состоит в том, чтобы понять механизм этого взаимодействия и научиться выделять ассоциации химических элементов на разных участках минералого-геохимической зональности рудных месторождений. Работами последних лет показана целесообразность использования в качестве гидрогеохимических критериев аномальные гидрогеохимические поля рудных месторождений, а не отдельные **ореолы (ареалы, потоки) химических элементов** [Макаров, 1990; Колотов, 1990]. Использование гидрогеохимических

полей как критериев потенциальной рудоносности недр обосновывается нами [Копылова и др., 1990] на выявленной соподчиненности и определенных пространственных закономерностях поведения в водах ассоциаций химических элементов, отражающих взаимодействие вод и отложений с разным уровнем концентрации вещества. Наличие парагенезисов растворенных в воде элементов является отражением механизма взаимодействия воды с горными породами и рудами. Проследить зональное строение гидрогеохимических аномалий (закономерности в распределении комплексов элементов) можно на основе использования факторного и корреляционного анализов распределения и взаимосвязи химических элементов на фоне общей выборки подземных вод.

Нанесение повышенных значений основных факторов, представленных ассоциациями петрогенных элементов, элементов-примесей породообразующих минералов, редкоземельных и рудогенных элементов на план и оконтуривание участков с интенсивным переходом в раствор тех или иных комплексов элементов дает возможность проследить их взаимоотношения и прогнозировать формирование гидрогеохимических полей зон минерализаций [Копылова и др., 1990; Копылова, 2000]. Карты ассоциаций элементов и аддитивных ареалов рудогенных элементов дают интегральную оценку распределения элементов в водах и позволяют объективно выделять гидрогеохимические поля, соответствующие прогнозируемым рудным месторождениям с учетом гидродинамических особенностей территории, оцениваемых по данным морфоструктурно-гидрогеологического анализа.

Примером применения этой методики в условиях многолетней мерзлоты [Гусева, Копылова, 2010] являются опытно-методические работы на Тоупугол-Ханмейшорской площади в районе золоторудного месторождения Новогоднее-Монто. Их результаты показали, что аномальное гидрогеохимическое поле месторождения имеет структуру, определяемую минералого-геохимической зональностью скарнового оруденения. В районе месторождения локализуются гидрогеохимические ореолы литофильных и пегматитофильных элементов, отражающих специфику процессов магматизма, а также ореолы сульфидо- и оксихалькофильных элементов, сопровождающих участки распространения сульфидов.

Опережающие гидрогеохимические работы в междуречье Ензорьяхи и Юньяхи Сибилейской площади показали [Гусева, 2010; Гусева и др., 2010], что все выделенные здесь аномальные гидрогеохимические поля имеют структуру, рассмотренную выше. Совмещением аномального гидрогеохимического поля с высококонтрастными ореолами золота в пределах рассматриваемой площади выделено одиннадцать участков, перспективных на золотое оруденение разных формаций – скарновой, приуроченной к аномальным гидрогеохимическим полям, и золото-кварцевой вне аномальных гидрогеохимических полей.

Наряду с участками, прогнозируемыми на золотое оруденение, в междуречье Ензорьяхи и Юньяхи выделены пять перспективных участков прогнозируемого оруденения полиметаллической специализации по высококонтрастным аддитивным ореолам Zn, Pb, Cu, Ag, Cd, локализующимся в пределах аномальных гидрогеохимических полей с высокой контрастностью цинка, свинца, серебра, кадмия, меди, кобальта, висмута, марганца, железа, цезия, рубидия, тория и урана.

В условиях южной тайги данная методика также была апробирована на территории Томь-Яйского междуречья (северная часть Колывань-Томской складчатой зоны), что также позволило обосновать аномальные гидрогеохимические поля и в их пределах выделить участки, перспективные на обнаружение золотого и полиметаллического оруденения.

Вместе с тем, создание унифицированной и рациональной методики геохимических поисков по потокам рассеяния диктуется необходимостью более глубокого познания процессов взаимодействия в системе «вода–горная порода–руда», а также и разработки рекомендаций и методических приемов, позволяющих проследить это взаимодействие в конкретных геолого-структурных и ландшафтно-геохимических условиях и обосновать аномальные геохимические поля как критерии рудоносности.

Решение поставленной задачи основывается на разрабатываемой нами методике картирования гидрогеохимических аномалий, в основе которой лежит оригинальный подход к разделению данных на однородные геохимические совокупности по геохимическим типам вод, обработке данных с использованием методов нормирования (стандартизации), при широкой реализации возможностей методов математической статистики и геоинформационных систем.

Литература

Гусева Н.В. Совершенствование методики гидрогеохимических поисков в условиях Полярного Урала (на примере междуречья Ензорьяхи и Юньяхи) // Автореферат диссертации на соискание ученой степени к. г.-м. н., 2010. – 48 с.

Гусева Н.В., Копылова Ю.Г. Структура аномального гидрогеохимического поля как гидрогеохимический критерий оруденения (на примере района золоторудного месторождения Новогоднее-Монто) // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 1. С.149-155.

Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Шварцев С.Л. Гидрогеохимические поиски золотого оруденения на междуречье Ензорьяха и Юньяха (восточный склон Полярного Урала)// Разведка и охрана недр. 2010. № 11. С. 54-58.

Кашик А.С., Карпов И.К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. – Новосибирск: Наука. 1978. – 152 с.

Квашневская Е.В. Поиски рудных месторождений по потокам рассеяния // Геохимические поиски рудных месторождений в СССР. – М., Госгеолтехиздат, 1957. С. 146-157.

Колотов Б.А. Теоретические основы, методика и практика рациональных гидрогеохимических поисков рудных месторождений: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук / Б.А. Колотов. – М.: Ротапринт ВСЕГИНГЕО, 1990. – 48 с.

Копылова Ю.Г. Структура гидрогеохимических полей как отражение минералогическо-геохимической зональности прогнозируемого оруденения // Матер. регион. конф. «300 лет горно-геологической службе России». – Т.1. – Томск: «ГалаПресс», 2000. С.122-125.

Копылова Ю.Г., Большаков Э.И., Неволько А.И., Бычков В.Я., Дутова Е.М., Полтанова Л.М., Потылицына М.З. Опыт применения гидрогеохимического метода при поисках полезных ископаемых на северо-западном Салаире // Гидрогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых. – Новосибирск: Наука, 1990. С.55-70.

Макаров В.Н. Геохимические поля в районах криолитозоны и поиски месторождений полезных ископаемых: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. – Якутск, 1990. – 34 с.

Поликарпочкин В.В. Теория вторичных механических ореолов рассеяния и их генетическая классификация – В кн.: Вторичные ореолы рассеяния и их использование при поисках рудных месторождений на территории Сибири. – Улан-Удэ, Бурят. Кн. изд-во, 1973. С. 6-80.

Солдатова Е.А., Гусева Н.В. Исследование процессов перераспределения химических элементов в системе вода-донные отложения водотоков Томь-Яйского междуречья // Подземная гидросфера. Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. – Иркутск: Изд-во ООО «Географ», 2012. С. 246-249.

Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья, – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006 – 291 с.

Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / А.П. Соловов, А.Я. Архипов, В.А. Бугров и др, под редакцией А.П. Соловова. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

Таусон Л.В. Проблемы поисковой геохимии // Проблемы эндогенного рудообразования и металлогении. – Новосибирск: Наука, 1976. С. 229-238.

Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В УЛЬТРАМАФИТАХ И МАФИТАХ СИБИРИ

Коробейников А.Ф.¹, Чернышов А.И.²

¹Томский политехнический университет, e-mail: raya@tpu.ru

²Томский государственный университет, e-mail: aich@ggf.tsu.ru

Геохимическими исследованиями авторов и других геологов показано, что основными объектами неоднородного и аномального распределения благородных и редких металлов в литосфере оказываются породы ультрамафитовых и мафитовых комплексов. Выполненные в геолого-аналитическом центре «Золото-платина» ТПУ инверсионно-вольтамперометрические определения Au, Pt, Pd в ультрамафитовых породах Алтае-Саяна, Северо-Восточного Прибайкалья и Алдана обнаружили следующие содержания благородных металлов. Дуниты, гарцбургиты, верлиты, пироксениты Шаманского, Парамского массивов офиолитовой серии Прибайкалья характеризуются самыми низкими концентрациями золота (1.9-3.5 мг/т), платины и палладия (1.4-4 мг/т Pt и 5-11.3 мг/т Pd). К ним приближаются по средним содержаниям Au, Pt, Pd дуниты и верлиты Гулинского массива: 1.1-6.7 мг/т Au и 3-6 мг/т Pt и 16-19 мг/т Pd. Более существенными значениями средних содержаний Au, Pt, Pd отличаются дуниты, гарцбургиты, пироксениты, верлиты Оспинского и Харанурского массивов офиолитовой серии Восточного Саяна: 7.3-11.2 мг/т Au, 5-19 мг/т Pt и 5.2-31 мг/т Pd. Дуниты, гарцбургиты Калнинского массива офиолитовой серии Западного Саяна имеют умеренно повышенные содержания благородных металлов: 9-10 мг/т Au, 24-29 мг/т Pt, а Pd 25-60 мг/т. Существенно повышенные количества Au, Pt, Pd в ультрамафитах обнаружены в дунитах Инаглинского массива – зонального ультрамафитового комплекса Алдана: до 15.7 мг/т Au, 3-7 мг/т Pt и 3.4-26 мг/т Pd.

Процессы аутометасоматической серпентинизации и вторичной оливинизации серпентинитов не привели к существенному накоплению или сокращению благородных металлов – в них выявлено до 1.7-21 мг/т Au, 3-3.9 мг/т Pt и 3-10.2 мг/т Pd. Лишь в частично сульфидизированных разностях серпентинитов установлены повышенные содержания золота до 27.9 мг/т, платины до 9 мг/т и палладия до 32-59 мг/т. Полученные результаты позволяют дать общую оценку фоновых содержаний в первичных ультрамафитах изученных регионов в пределах 7-11 мг/т Au, 3-15 мг/т Pt и 5-12 мг/т Pd.

Золото в условиях верхней мантии

В исходных каменных и железных метеоритах содержания благородных металлов существенно выше, чем во всех типах горных пород земной коры и верхней мантии. Например, содержания Au в метеоритах колеблются от 0.01 до 4.51 г/т, а Pt, Pd, Rh составляют 1-11.2, 1-5.2 и 1-2.79 г/т [Коробейников, 1988; Рахимов, 1979; Олейников и др., 1998; Щербаков, 1974].

Широко проявившийся внутримантийный метасоматизм обеспечивал перераспределение благородных металлов в образованиях не только внешних, но внутренних геосфер Земли. Изучение характера распределения золота в неизменных и преобразованных включениях перидотитов, дунитов, эклогитов в кимберлитах Сибирской платформы показало крайне неоднородное его содержание от 0.5 до 47 мг/т и более (рис.). Глубинные включения обособились в ассоциациях двух групп пород: в относительно неизменных ультрабазитах с повышенными фоновыми содержаниями золота до 8-10 мг/т в среднем и в метасоматически преобразованных их разностях с содержаниями Au всего 2-4 мг/т.¹

¹ Пробы для аналитических исследований ксенолитов ультрамафитов в кимберлитовых телах Сибирской платформы были любезно предоставлены в разное время А.Ф. Коробейникову А.Д. Харьковским и Б.В. Олейниковым.

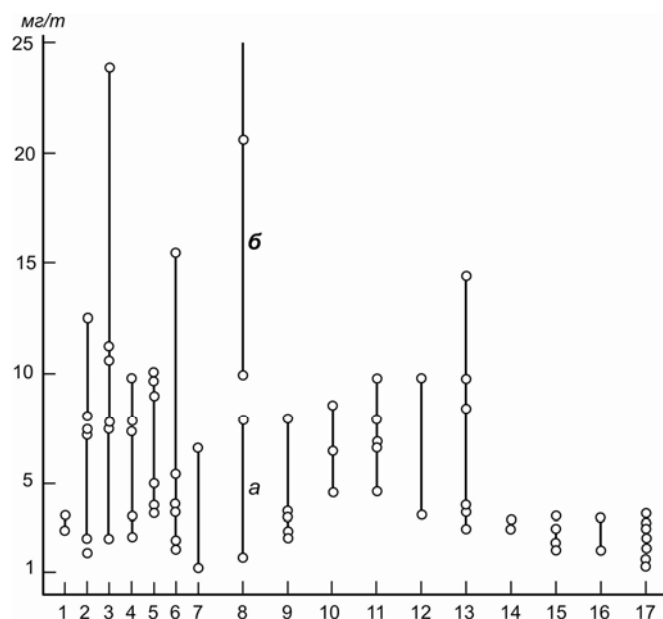


Рис. Распределение средних содержаний золота в ультрамафитах и кимберлитах Сибири и Урала. 1, 2 – Шаманский и Парамский массивы офиолитового комплекса СВ Прибайкалья; 3,4 – Оспинский и Харанурский массивы офиолитового комплекса Восточного Саяна; 5 – Калнинский массив офиолитового комплекса Западного Саяна; 6 – Инаглинский массив зонального ультрамафитового комплекса Алдана; 7 – Гулинский щелочно-ультрамафитовый массив Сибирской платформы; 8 – серпентиниты без сульфидов (а) и с сульфидами (б) апоультрамафитовые; 9-11 – ультрамафиты дунит-гарцбургитовой формации Алтае-Саяна: 9 – Кузнецкого Алатау, 10 – Западного и Восточного Саянов, 11 – Урала; 12 – ультрамафиты массивов Дальнего Востока; 13 – ультрамафиты дунит-пироксенит-габбровой формации Алтае-Саяна; 14 – ультрамафиты Чарского офиолитового пояса СВ Казахстана; 15 – кимберлиты Сибирской платформы; 16 – кимберлиты Лесото (ЮАР); 17 – метасоматизированные ультрамафиты во включениях в кимберлитах Сибирской платформы

В перекристаллизованных при мантийном метасоматозе гранатах из этих глубинных включений (из преобразованных гранатовых перидотитов) в кимберлитах содержание золота сократилось в два раза по сравнению с исходными породами: 1.8-3.8 мг/т вместо 6-10 мг/т в гранатах исходных пород [Коробейников, 1987, 1988]. Кроме того, пониженные содержания золота были установлены во включениях перидотитов, эклогитов, гранатов (возможно перекристаллизованных) в кимберлитах трубки «Обнаженная» Л.В. Ухановым, Н.Ф. Пчелинцевой [1972] в количествах 1.7 мг/т в перидотитах, 1.2 мг/т во флогопитизированных перидотитах и 2.2 мг/т в эклогитах. Все это свидетельствует о перераспределении и выносе металла флюидами при внутримантийном метасоматизме и о возможности формирования глубинных металлоносных термофлюидных систем.

Кроме дунитов, перидотитов, гарцбургитов пониженными содержаниями золота отличаются кимберлиты, лампроиты и карбонатиты. Они обеднены Au до 0,5–3 мг/т вместо обычных значений 6-10 мг/т в исходных ультрамафитах. Кимберлиты, лампроиты формировались на значительных глубинах мантии под воздействием глубинного внутримантийного щелочного метасоматизма.

При метасоматическом преобразовании ультрамафитов в условиях мантии вновь возникавшие минералы преобразуемых пород в отличие от первичных минералов исходных пород подвергались процессам «самоочищения» (по терминологии А.Е.Ферсмана) под воздействием глубинных высоконагретых флюидов. В результате выщелачиваемые металлы, находящиеся в виде примесей в минералах исходных пород, захватывались флюидопотоками и могли формировать высокотемпературные металлоносные термофлюидные потоки, формирующие глубинную магмо-термофлюидодинамическую металлоносную систему.

Дополнительными доказательствами участия мантийного вещества при формировании крупных комплексных золото-платиноидных рудных объектов могут служить постоянно выявляемые повышенные концентрации платиновых металлов до 1-9 г/т и более Pt, Pd, Os, Ir, Rh в золоторудных полях, рудных телах и околорудных метасоматитах ряда известных крупных и сверхкрупных золоторудных месторождений России и зарубежья [Коробейников, 1999].

Кроме того, глобальные процессы глубинной гранитизации внутримантийных и коровых пород (магматическое замещение по Д.С. Коржинскому) также приводят к перераспределению, выносу, накоплению тяжелых металлов в субстрате. Они происходят под воздействием глубинных термофлюидопотоков и могут служить доказательством заложения «глубинных магмо-термофлюидодинамических систем» как продуктов деятельности ядерно-нижнемантийных плюмов солитонного типа. Фиксируемые глубинным геофизическим зондированием блоки пониженных и отрицательных мантийных гравиметрических и магнитных аномальных зон, возможно, подтверждают существование периодически возникавших крупных структурных ловушек в верхней мантии и низах земной коры, пригодных для накопления глубинных нагретых металлоносных флюидов. Тем самым обеспечивалось заложение внутримантийных магмо-термофлюидодинамических рудообразующих систем. Крупность возникавших рудных объектов обеспечивалась размерами исходных структур-ловушек, а также солитонно-импульсным режимом неоднородной глубинной дегазации.

Наиболее дифференцированные ультрамафит-мафитовые интрузии характеризуются максимальными концентрациями золота и платиновых металлов. Из них хромитоносные зональные ультраосновные массивы нередко обладают промышленно значимой благороднометалльной минерализацией за счет обогащения этими металлами глубинными трансмагматическими флюидами промежуточных верхнемантийных очагов. Именно глубинные термофлюидопотоки обеспечивают появление и развитие магматических очагов на разных уровнях мантии и земной коры. Убедительные доказательства подобных глубинных накопительных процессов относительно золота приведены в ранней публикации Б.В. Олейникова и А.Ф. Коробейникова [1974] по материалам трапповых интрузий Сибирской платформы. Было показано, что благодаря притоку глубинных нагретых сквозьмагматических флюидных потоков, несущих благородные металлы, в промежуточных камерах происходит многократное насыщение ими поздних дифференцированных гипербазит-базитовых магм, ответственных за последующее рудообразование в сульфидоносных и хромитоносных интрузивах. Такие вторично обогащенные металлами магмы и послемагматические флюиды в условиях земной коры обеспечивали заложение промышленных скоплений металлов в сульфидоносных интрузивах и послемагматических месторождениях.

Заключение

1. Максимальными содержаниями перечисленных металлов отличаются железные метеориты и хондриты: Au до 4.7 г/т, Pt, Pd, Rh до 2.79-11.2 г/т.

2. Наиболее высокие концентрации Au, Pt, Pd, Re обнаружены в ультрабазитах наиболее дифференцированных магматитов дунит-пироксенит-габбровой формации по сравнению со слабо дифференцированными ультрабазитами дунит-гарцбургитовой (перидотитовой) формации: 6.8-9.8 мг/т Au вместо 2.7-8.7 мг/т Au в последних.

3. Промышленно интересные содержания золота и платиновых металлов установлены в хромитоносных и сульфидосодержащих ультрамафитах альпинотипного типа: до 300-2600 мг/т Au и более.

4. Внутримантийные глобальные процессы метасоматизма, выразившиеся в амфиболизации, приводят к перераспределению и выносу благородных металлов из замещаемых пород, например до 3.2-1.6 мг/т Au вместо 8.9-9.8 мг/т в исходных ультрамафитах. Выщелачиваемое из ультрамафитов золото (и возможно платиновых металлов) до 50 вес. % от исходного содержания металлов в замещаемых породах, скорее

всего, поступает во флюидную фазу формирующейся магмо-термофлюидодинамической рудообразующей системы внутримантийного типа.

5. Автометасоматические процессы серпентинизации, происходившие в мафит-ультрамафитах в условиях мантии и земной коры характеризуются существенным перераспределением и выносом благородных металлов при содержаниях в апоультрамафитовых серпентинитах до 3 мг/т при колебаниях от 1 до 3.2 мг/т Au.

6. Кимберлиты алмазоносных щелочно-ультраосновных формаций отличаются повсеместными пониженными содержаниями золота до 2.6-3.5 мг/т (кимберлиты Сибирского ареала и Южной Африки – Лесото). Такие пониженные концентрации благородных металлов в кимберлитах, лампроитах обусловлены также явлениями перераспределения и выноса Au внутримантийными процессами метасоматизма.

7. Можно полагать, что внутримантийные процессы метасоматизма, проявленные в ультрамафитах, обеспечивали формирование глубинных магмо-флюидодинамических металлоносных систем [Коробейников, 2007].

8. Проявляющиеся в земной коре процессы преобразования ультрамафитов с полным их переходом в серпентиниты также сопровождаются перераспределением и выносом золота и платиновых металлов из преобразуемых пород: содержания Au с 6-10 мг/т сокращаются до 3-3.3 мг/т. Лишь в зонах повышенной сульфидной минерализации серпентиниты несут повышенную концентрацию золота.

Следовательно, и внутримантийные и внутрикоровые процессы преобразования первичных ультрамафитов приводят к постепенному истощению их благородными металлами. Выщелачиваемые метасоматозом благородные металлы могли поступать в гидротермальные системы, сформировавшие в дальнейшем рудные месторождения.

Литература

Коробейников А.Ф. Золото в эндогенных процессах земной коры и мантии // Доклады АН СССР. 1988. Т. 299. № 5. С. 1233-1237.

Коробейников А.Ф. Мантийно-коровые рудообразующие системы комплексных месторождений благородных и редких металлов. – Томск: ТПУ, 2007. – 130 с.

Коробейников А.Ф. Нетрадиционные комплексные золото-платиноидные месторождения складчатых поясов. – Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1999. – 237 с.

Коробейников А.Ф. Условия концентрации золота в палеозойских орогенах. – Новосибирск: ИГиГ АН СССР, 1987. – 177 с.

Олейников Б.В., Копылова Ю.Г., Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А. Осмий в самородном железе континентальных базитов // Отечественная геология. 1998. № 6. С. 58-62.

Олейников Б.В., Коробейников А.Ф. Основные геохимические тенденции золота при эволюции базитовых расплавов в глубинных условиях // Вопросы рудоносности Якутии. – Якутск: ИГЯФ СО АН СССР, 1974. – С. 78-89.

Рахимов Х.Р. Геохимические особенности элементов платиновой группы и золота в различных фазах метеоритного вещества (с использованием радиоактивных методов анализа): Дисс. ... к.г.-м.н. – Ташкент, 1979. – 167 с.

Уханов Л.В., Пчелинцева Н.Ф. Содержание золота в перидотитах и эклогитовых включениях кимберлитовой трубки «Обнаженная» // Геохимия. 1972. № 2. С. 247-248.

Щербаков Ю.Г. Геохимия золоторудных месторождений в Кузнецком Алатау и Горном Алтае. – Новосибирск: Наука, 1974. – 278 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИС-ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕРРИТОРИИ ВОСТОЧНОЙ ЯКУТИИ НА НАЛИЧИЕ НОВОГО Fe-ОКСИДНОГО Cu-Au (IOCG) ТИПА РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Костин А.В.

Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН (ИГАБМ СО РАН), г. Якутск,
e-mail: kostin@diamond.ysn.ru

Фундаментальной проблемой геологии рудных месторождений является прогноз и поиски новых геолого-промышленных типов месторождений благородных металлов. К ним относится большая группа Fe-оксидных Au-Cu гидротермальных месторождений (IOCG – Iron oxide copper gold ore deposits) с Cu, Au, Ag, U, REE, Bi, Co, Nb, P и др., которые до настоящего времени на северо-востоке России неизвестны (рис.1), а перспективы их обнаружения не изучены.

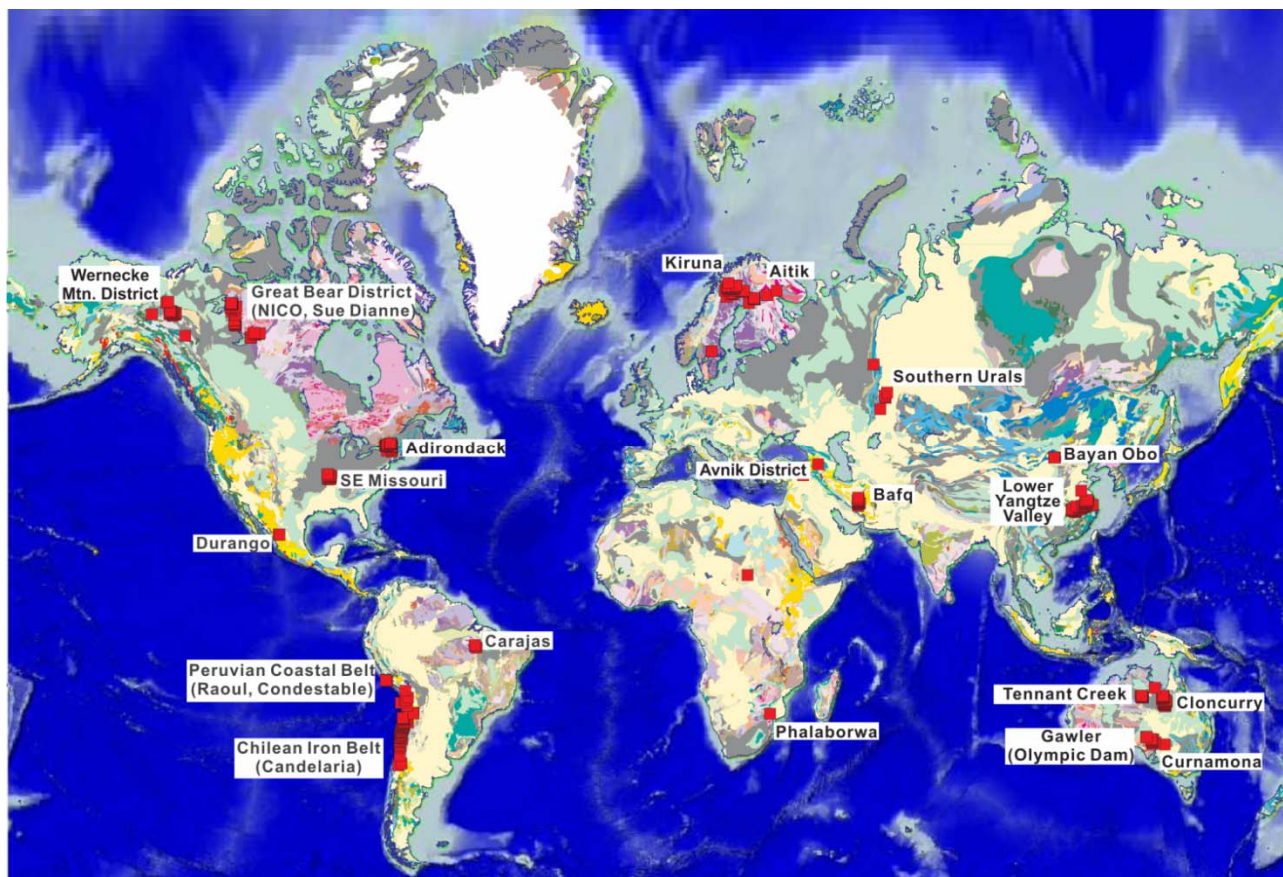


Рис. 1. Страны и провинции с наиболее важными IOCG-месторождениями [Corriveau, 2009].

Австралия: *Gawler* (Olympic Dam, Acropolis, Moonta, Oak Dam, Prominent Hill и Wirrda Well), *Cloncurry* (Ernest Henry, Eloise, Mount Elliot, Osborne и Starra), *Curnamona* (North Portia и Cu Blow), *Tennant Creek* (Gecko, Peko/Juno и Warrego); **Бразилия:** *Carajas* (Cristalino, Alemao/Igarapé Bahia, Salobo и Sossego); **Канада:** *Great Bear Magmatic Zone* (Sue-Dianne и NICO), *Wernecke* (West Coast skarns), *Central Mineral Belt* и месторождение Квуџибо; **Чили:** *Chilean Iron Belt* (Candelaria, El Algarrobo, El Romeral, Manto Verde и Punta del Cobre); **Китай:** месторождение Bayan Obo (Inner Mongolia), *Lower Yangtze Valley* (Meishan и Daye); **Иран:** *Bafq* (Chogust, Chadoo Malu и Seh Chahoon); **Мавритания:** Akjoujt; **Мексика:** *Durango* (Cerro de Mercado); **Перу:** *Peruvian Coastal Belt* (Raul, Condestable, Eliana, Monterrosas и Marcona); **Швеция:** *Kiruna* (Kiirunavaara, Loussavaara) и месторождение Aitik; **ЮАР:** Phalaborwa и Vergenoeg; **США:** *Southeast Missouri* (Pea Ridge и Pilot Knob); **Замбия:** Shimiyoka, Kantonga и Kitumba.

Выявление месторождений IOCG-типа началось с открытием в 1975 году в Австралии гигантского месторождения Olympic Dam (2 млрд. т руды, содержащей 1.1 % Cu, 0.5 г/т Au,

0.4 кг/т U_3O_8 , 0.24-0.45% La+Ce [Orris et al, 2002] и в 1987 году – La Candelaria в Чили (запасы 470 млн. т руды со средним содержанием 0.95% Cu, 0.22 г/т Au, 3.1 г/т Ag [Marschik et al, 2000]. Месторождения характеризуются более, чем 20% содержанием оксидов железа и дефицитом сульфидов. Рудные тела IOCG-месторождений обычно являются крупнотоннажными, представлены залежами типа "манто" и сложены брекчиями в зоне экзо- или эндоконтакта гранитоидных массивов. Месторождения IOCG группы образуются вблизи щелочных и известково-щелочных интрузий, с которыми также ассоциируют порфировые Cu-Mo или Cu-Au месторождения, Cu-Ag месторождения "манто", урановые месторождения, гематитовые и Au-PGE руды, полиметаллические Ag-Pb-Zn±Au жилы. Близповерхностное гипергенное обогащение U, Cu и Au может улучшить качество руд до экономически выгодных для отработки, что будет способствовать последующему вовлечению более бедных руд.

К основным чертам известных месторождений IOCG-типа можно отнести:

1. Гидротермальные черты. Все регионы с IOCG месторождениями характеризуются крупными площадями метасоматически измененных пород – от 10 до 100 и более км², включающие Na(Ca) и K-типы [Barton, Johnson, 1996 и 2004; Hitzman et al, 1992]. В большинстве IOCG-районов Na(Ca) изменения распространены на больших (100 и более км²) площадях, значительно превосходящих по площади IOCG минерализацию. Na(Ca) метасоматоз мобилизует базовые металлы – Fe, Cu, Pb, Zn [Gandhi, 2004]. Ключевой особенностью IOCG является ассоциация с высоко-K гранитоидами [Pollard, 2000]. K-метасоматоз мобилизует Cu, Au, U, REE и др., с ним связывается образование основных объемов магнетита/гематита.

2. Минерализация. Экономическая минерализация представлена халькопиритом ± борнитом и золотом, локализованными в Fe-оксидах. Гематиты характеризуют малоглубинные, магнетиты – глубокие уровни минерализации.

3. Геофизические черты. Массы Fe-оксидов, непостоянное присутствие сульфидов и широкое развитие изменений пород делают IOCG благоприятным объектом для магнитометрических [Костин и др., 2006; Костин, 2008], гравиметрических и других видов геофизических исследований. В сочетании с геологическими наблюдениями гравитационные и магнитные характеристики объектов хорошо отражают богатые Fe-оксидами рудные тела.

4. Внешние особенности на ДЗЗ. Использование данных многоспектрального оптико-механического сканирующего радиометра ETM+ позволяет уверенно выделять площади, содержащие Fe-оксидные руды [Костин, 2011; Костин, Осипов, 2012; Kostin, 2012]. Комбинация видимых синего (0.45-0.52 μm), зеленый (0.52-0.60 μm) и красный (0.63-0.69 μm) спектров может использоваться для выявления горных пород, богатых 2-х валентным (закисным) и 3-х валентным (окисным) железом. Также может использоваться тепловой инфракрасный канал (10,40-12,50 μm) для отображения темных минералов с высокой плотностью, к которым относятся массы гематита и гетита.

Время формирования месторождений IOCG-типа относительно эволюции Земли не является определяющим фактором [Nisbet et al, 2000]. Месторождения образовывались с архея (Salobo и Igarapé Bahia) до мезозоя (Chilean Iron Belt) [Requia et al, 2003; Sillitoe, 2003; Tallarico et al, 2004] в широком интервале глубин. В отличие от малоглубинных порфировых систем, на больших глубинах магма-флюидные системы не могут генерировать достаточно механической энергии для дробления вмещающих пород. В этих условиях IOCG-месторождения с преимущественно магнетитовыми рудами образуют разнообразные приуроченные к разломам залежи или представлены телами скарнов. На малых глубинах IOCG-месторождения выполнены рудными брекчиями (± вкрапленная минерализация), аналогичными гидротермальным брекчиям и системам сульфидных жил, характерных для многих порфировых Cu-Au месторождений.

Проведенное дешифрирование космических снимков (сервис ArcGIS online) территории Восточной Якутии позволило обнаружить большое количество полей со

специфическими для Fe-оксидов цветовыми оттенками – от темно-оранжевых до красновато-коричневых [Костин, 2011, 2012].

В полевой сезон 2011 года в пределах слабоэродированной группы Реп-Юрюинских plutонов (Тарынский рудно-россыпной узел, Восточная Якутия) было обнаружено обширное поле брекчированных ороговикованных пород с арсенопиритовым (рис. 2а) и Fe-оксидным (рис. 2б) цементом.

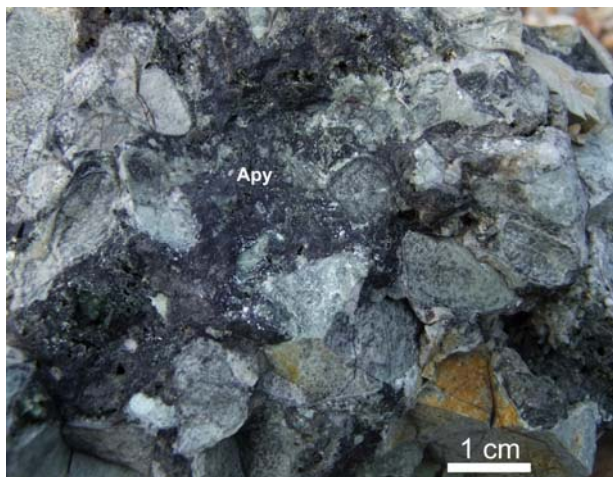


Рис. 2а. Брекция с арсенопиритовым цементом.

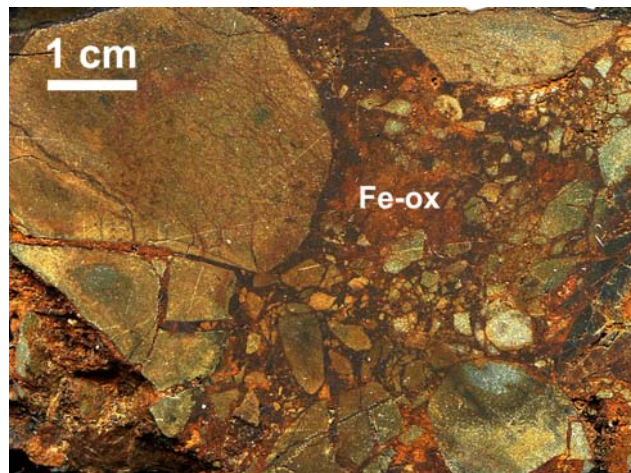


Рис. 2б. ИОСГ-брекция.

Во всех типах брекчий обломки имеют округлые формы, что может интерпретироваться, как результат растворения в агрессивных гидротермальных растворах. В составе обломков присутствуют граниты ранней фазы и ороговикованные породы зоны экзоконтакта. Цвет брекчий зависит от насыщенности гидроксидами железа и степени изменения в процессе гипергенеза и меняется от серого и темно-серого до разных оттенков коричневого и желто-коричневого. Поле брекчий зоны ороговикования Реп-Юрюинской группы plutонов было опробовано и проанализировано на рентгенофлуоресцентном спектрометре Niton XL3t 500, средние содержания элементов в брекчиях составляют (в %): Mn – 6.07, Co – 2.34, Ni – 0.29, U – 0.013, Th – 0.053, Mo – 0.009, Cu – 0.17, Hg – 0.21, As – 0.32, Pb – 0.06, Zn – 0.15, Sn – 0.032, W – 0.24, Au – 0.0214, Ag – следы. По данным химического количественного анализа содержание Fe варьирует от 14.25 до 56.43% (среднее – 26.03%).

Выводы

1. Полученные данные дают основание считать, что ИОСГ минерализация на Северо-Востоке России присутствует, а ее потенциал и геологические особенности совсем не изучены.

2. По классификации месторождений ИОСГ-типа обнаруженная Реп-Юрюинская геохимическая аномалия связана с Fe-оксидными- Au-U-Cu(\pm Hg \pm Co \pm Ni \pm Mo \pm W) брекчиями, приуроченными к кровле щелочных – известково-щелочных гранодиоритовых plutонов, что соответствует подтипу месторождений «Olympic Dam» (Австралия).

Литература

Костин А.В. ГИС как инструмент прогноза неоткрытых минеральных ресурсов серебра // Геология, тектоника и металлогения Северо-Азиатского кратона. Материалы Всероссийской научной конференции – Якутск: Издательство – полиграфический комплекс СВФУ, 2011 – Т. II. С. 84-87.

Костин А.В. ГИС как средство оценки рудообразующего потенциала интрузивных образований Верхоянского складчатого пояса (Восточная Якутия) // Геология, поиски и разведка рудных месторождений. Известия Сибирского отделения. Секция наук о Земле РАЕН. 2008. №7 (33). С. 97-105.

Костин А.В., Гольцова А.С., Лысенко М.С., Труфакина Т.В. Прогнозирование благороднометалльных рудных узлов Западного Верхоянья (Восточная Якутия) с использованием ГИС // Тихоокеанская геология. 2006. Т. 25. №5. С. 62-72.

Костин А.В., Осипов Л.В. Неоткрытые минеральные ресурсы и ГИС: Новая перспективная комплексная Au-U и Pt-Cu-Hg геохимическая аномалия Реп-Юрюинского рудного поля (Тарынский рудный узел, Восточная Якутия) // Наука и образование. 2012. №1 (65). С. 55-59.

Barton M.D., Johnson D.A. Evaporitic-source model for igneous-related Fe-oxide-(REE-Cu-Au-U) mineralization // *Geology*. 1996. V. 24. P. 259-262.

Barton, M.D., Johnson D.A. Footprints of Fe-oxide (-Cu-Au) systems: SEG 2004 Predictive Mineral Discovery Under Cover – Extended Abstracts, Centre for Global Metallogeny, The University of Western Australia. 2004. V. 33. P. 112-116.

Corriveau L. Mineral Deposits of Canada: Iron Oxide Copper-Gold (+/-Ag,+/-Nb,+/-REE,+/-U) Deposits: A Canadian Perspective // Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada, 490 de la Couronne, Québec, G1K 9A9, 2009. http://gsc.nrcan.gc.ca/mindep/synth_dep/iocg/pdf/deposit_synthesis.iocg.corriveau.pdf.

Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. A geochemical classification for granitic rocks // *J. Petrology*. 2001. V. 42. P. 2033-2048.

Gandhi S.S. Magmatic-hydrothermal Fe oxide±Cu±Au deposits: classification for a digital database and an overview of selected districts: IAVCEI General Assembly 2004, Pucón, Chile, CD-ROM, Abstracts01a_pt_169.

Hitzman M.W., Oreskes N., Einaudi M.T. Geological characteristics and tectonic setting of Proterozoic iron oxide (Cu-U-Au-LREE) deposits // *Precambrian Research*. 1992. V. 58. P. 241-287.

Kostin A.V. Undiscovered mineral resources and GIS: A new Iron Oxide Copper Gold (IOCG) deposit type in Eastern Yakutia with complex Au-U and Pt-Cu-Hg geochemical anomaly (Tarynskiy ore node) // Baikal International Conference "Geology of mineral deposits" Ulan-Ude, Enkhaluk on the Baikal. 2012. P. 16-17.

Marschik R., Leveille R.A., Martin W., 2000, La Candelaria and the Punta del Cobre district, Chile: Early Cretaceous iron-oxide Cu-Au (-Zn-Ag) mineralization, in Porter, T.M., ed., Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits: A global perspective: PGC Publishing, Adelaide. V. 1. P. 163-175.

Nisbet B., Cooke J., Richards M., Williams C. Exploration for iron oxide copper gold deposits in Zambia and Sweden; Comparison with the Australian experience, in Porter, T.M., ed., Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits: A global perspective: PGC Publishing, Adelaide. 2000. V. 1. P. 297-308.

Orris G.J., Grauch R.I. Rare earth element mines, deposits, and occurrences: USGS, Open-File Report 02-189. 2002. – 174 p.

Pollard P.J. Evidence of a magmatic fluid source for iron oxide-Cu-Au mineralisation, in Porter, T.M., ed., Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits: A global perspective: PGC Publishing, Adelaide. 2000. V. 1. P. 27-41.

Requia K., Stein H., Fontboté L., Chiaradia M. Re-Os and Pb-Pb geochronology of the Archean Salobo iron oxide copper-gold deposit, Carajas mineral province, northern Brazil // *Mineralium Deposita*. 2003. V. 38. P. 727-738.

Sillitoe R.H. Iron oxide-copper-gold deposits: an Andean view// *Mineralium Deposita*. 2003. V. 38. P. 787-812.

Tallarico F.H.B., McNaughton N.J., Groves D.I., Fletcher I.R., Figueiredo B.R., Carvolho J.B., Rego J.L., Nunes A.R. Geological and SHRIMP II U-Pb constraints on the age and origin of the Breves Cu-Au-(W-Bi-Sn) deposit, Caraja's, Brazil // *Mineralium Deposita*. 2004. V. 39. P. 68-86.

ПОИСКОВАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ Fe-ОКСИДНОГО Cu-Au (IOCG) ТИПА РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ГИС-ТЕХНОЛОГИЙ (НА ПРИМЕРЕ ВОСТОЧНОЙ ЯКУТИИ)

Костин А.В.

Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН (ИГАБМ СО РАН), г. Якутск,
e-mail: kostin@diamond.ysn.ru

Все известные Fe-оксидные-Cu-Au (IOCG) месторождения являются частью большой группы Cu-Au порфировых месторождений, генетически связанных с высоко-К гранитоидными интрузиями магнетитовой серии. Интрузивные породы занимают широкий спектр – от А (anorogenic – продукты плавления нижнекоровых гранулитов или дифференциаты щелочно-базальтоидных магм) до I (igneous – продукты плавления метаматматических субстратов) типов [Corriveau, 2009] и по составу относятся к диоритам – гранитам, обогащенным U, F, Mo и REE. Гранитоиды А-типа в значительной степени обогащены Fe и относятся к железистым щелочно-известковым и железистым щелочным, большая их часть является металюминиевыми. Гранитоиды I-типа преимущественно известково-щелочные и известковые и относятся к магнезиальному, но так же, как и гранитоиды А-типа, являются металюминиевыми, реже пералюминиевыми [Frost et al, 2001].

Использование ГИС-технологий для оценки рудопродуктивности плутонов является важным шагом в создании единой распределенной модели геологического строения территории Восточной Якутии. Для многих рудных месторождений установлена пространственная связь с интрузивными образованиями, что стимулирует попытки оценить потенциальную рудоносность последних.

Поскольку месторождения IOCG-типа на территории Восточной Якутии принципиально не искали, а их наличие в открытой печати не обсуждалось, то проведенное нами исследование является первой попыткой оценки потенциала территории на IOCG-тип минерализации. Для этого собран ГИС проект, который включает: 1. Интрузивные массивы; 2. Снимки сервиса ArcGIS online; 3. Поверхность магнитных аномалий.

Интрузивные массивы оцифрованы и преобразованы в геодатобазу формата Access, которая состоит из таблицы, описывающей геометрию плутонов с вычисленными площадями выхода на дневную поверхность, их пространственную привязку и названия. В геодатобазу добавлена таблица с химическими анализами интрузивных пород (всего более 4000 анализов). Обработка таблиц осуществляется с помощью запросов, один из которых группирует плутоны по имени и суммирует площади их выхода на дневную поверхность, создавая новую таблицу. В ее ключевом поле хранятся уникальные названия массивов, что удовлетворяет «первой нормальной форме» баз данных и позволяет устанавливать отношения с другими таблицами химических анализов. Характер отношений между таблицами – один ко многим.

На первом этапе выделяются рудопродуктивные на Fe, Cu, Au и U гранитоиды А и I-типов. Полученные выборки сопоставляются с локальными изометричными магнитными аномалиями для последующей детализации поиска.

Гранитоиды А-типа. Характеризуются высоким содержанием суммы щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), высоким значением соотношения $(0.9 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})/\text{MgO}$ и низкими содержаниями Al_2O_3 , CaO, MgO [Склярков и др., 2001] и относятся к железистой серии [Frost et al, 2001]. Алгоритм фильтрации плутонов А-типа основывается на формуле для кривой, разделяющей железистую и магнезиальную серии магматических пород на диаграмме $\text{SiO}_2 - \text{FeO}^*/(\text{FeO}^* + \text{MgO})$, где $\text{FeO}^* = (\text{FeO} + 0.9 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)$, общий вид которой описывается уравнением $\text{FeO}^*/(\text{FeO}^* + \text{MgO}) = 0.46 + 0.005 \times \text{SiO}_2$, а запрос на выборку плутонов имеет вид:

$$(\text{FeO} + 0.9 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{FeO} + 0.9 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) > (0.46 + 0.005 \times \text{SiO}_2)$$

Гранитоиды I-типа. Характеризуются как метаглиноземистым, так и перглиноземистым составом, индекс ASI изменяется в них от 0.69 до 1.10, редко до 1.20 [Скляр и др., 2001]. Алгоритм фильтрации плутонов I-типа основывается на формуле выборки диапазона значений:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{CaO} - 1.67 \times \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \text{ в интервале от } 0.69 \text{ до } 1.1$$

На **втором этапе** с использованием ГИС-технологий выявляются участки с проявлением Fe-оксидной минерализации, которые потенциально могут относиться к IOCG-типу. Для них анализируются магматогенные системы на предмет потенциальной Fe, Cu, Au и U рудопродуктивности.

Уран. На примере месторождений Австралии показано [Schofield, 2009], что U-содержащие интрузивные породы глобально важны, хотя их роль в суммарном ресурсе урана до конца не выяснена. Валовый состав пород играет важную роль в геохимическом поведении урана в магматических системах, наибольшие его концентрации отмечены:

1. График ASI – U: индекс ASI в интервале от 0.9 до 1.2;
2. График $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{U}$: агапитовый индекс в интервале от 0.6 до 1.0.

Медь и золото. Для анализа потенциала интрузий на Au-Cu и Cu-Mo минерализацию использовалась модель медно-порфировых месторождений Монголии [Gerel, 1995] в которой $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ отношение в интервале от 0.3 до 0.7 соответствует Cu-Mo, а от 0.7 до 1.3 – Au-Cu рудно-магматическим системам. Потенциально перспективные на Au-Cu оруденение интрузии относятся к высоко-К известково-щелочной и шошонитовой сериям [Костин, 2008].

Алгоритм фильтрации плутонов основывается на запросе вида:

Для перспективных Cu-Mo плутонов:

$\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ в интервале от 0.3 до 0.7

Для перспективных Cu-Au плутонов:

$\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ в интервале от 0.7 до 1.3

Полученные результаты. Анализ плутонов по трем алгоритмам: ASI – U; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{U}$ и $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ для Au-Cu систем позволил выделить общую для трех выборок группу плутонов, потенциальных на комплексную Cu-Au-U минерализацию: Верхнетирехтяхский, Восточно-Полоусный, Горное озеро, Друза, Ильныманский, Лего-Алазейский, Маган-Тасский, Право-Туостахский, Такалканский, Тарбаганнахский, Томмотский, Эликчанский. Просмотр снимков ArcGisOnline–i-cubed 15m eSAT с разрешением 15м позволил установить наличие Fe-оксидных полей у Верхнетирехтяхского, Друза, Право-Туостахского и Такалканского плутонов.

В крупных и хорошо эродированных плутонах выделяется два типа Fe-оксидной минерализации – непосредственно в интрузивных породах (ярко-желтые оттенки) и вдоль контура плутона в поле ороговикованных пород (темно-коричневый цвет), что хорошо видно на примере Такалканского гранодиоритового плутона (рис. 1), входящего в состав Главного батолитового пояса Восточной Якутии.

Для слабо эродированных, небольших по площади выхода плутонов характерно общее поле Fe-оксидной минерализации, однородное по цвету и, вероятно, минеральному составу. К ним относится попавший в выборку Верхнетирехтяхский плутон, расположенный на северном окончании Южно-Верхоянского долготного интрузивного пояса. Плутон находится на начальной стадии эрозии, а его поле Fe-оксидной минерализации показано на рис. 2.

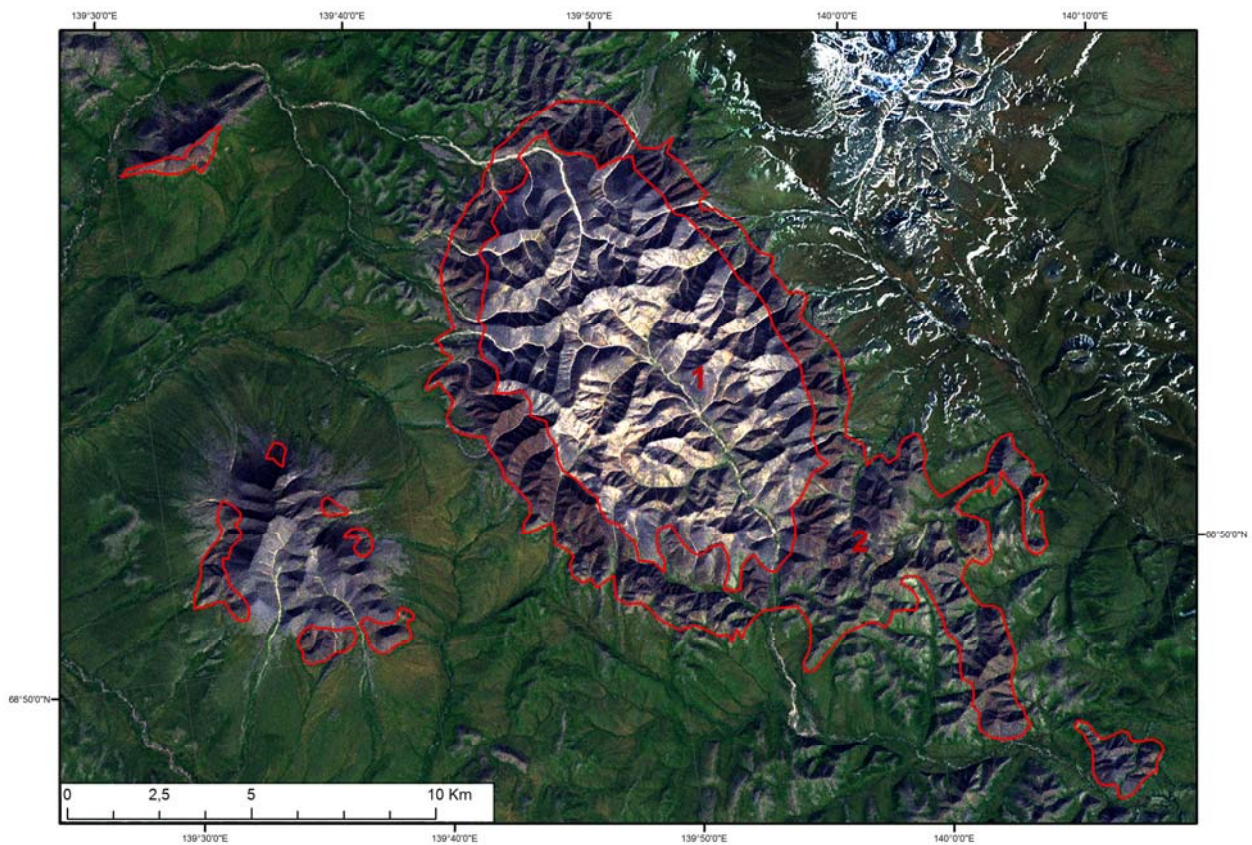


Рис. 1. Поле Fe-оксидной минерализации в контуре Такалканского плутона (1) – площадь 69.46 км² и в ороговикованных породах его окружения (2) – площадь 65.9 км².

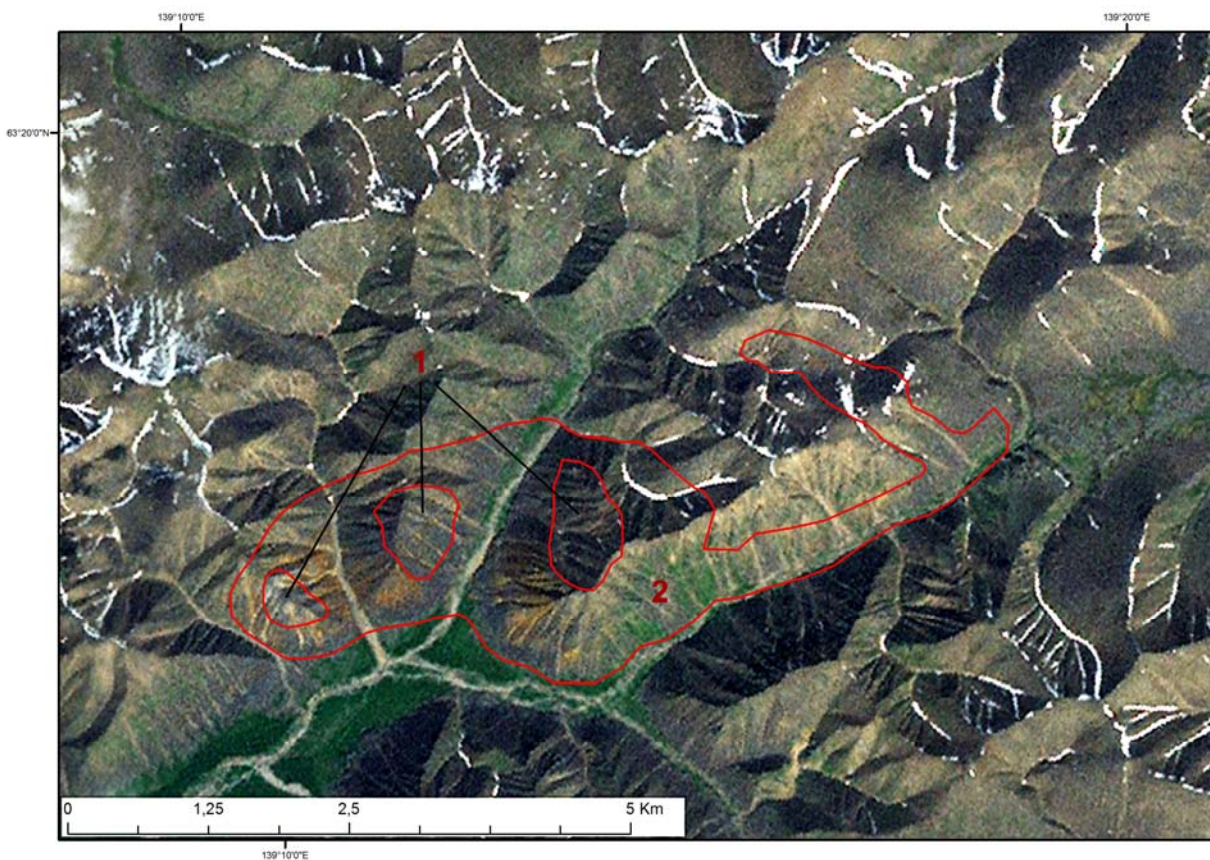


Рис. 2. Поле Fe-оксидной минерализации Верхнетирехтяхской группы гранодиоритовых плутонов – площадь 7.74 км² (1 – контуры плутонов, 2 – общий контур Fe-оксидной минерализации).

Выводы

Предлагаемая на основе ГИС-технологий поисковая модель для Fe-оксидного Cu-Au типа рудной минерализации позволяет выявлять IOCG-рудопродуктивные плутоны и наличие связанных с ними потенциальных минерализованных площадей.

Масштабы потенциальной IOCG-минерализации огромны – 135.6 км² для Такалканского плутона и 7.74 км² для Верхнетирехтяхского. При этом, 1 км² минерализованной площади при подвеске в 50 м и плотности руды 2.7 т/м³ дает 135 млн. т. руды. Даже при небольших содержаниях Au эти объекты могут представлять экономический интерес.

Литература

Костин А.В. ГИС как средство оценки рудообразующего потенциала интрузивных образований Верхоянского складчатого пояса (Восточная Якутия) // Геология, поиски и разведка рудных месторождений. Известия Сибирского отделения. Секция наук о Земле РАН. 2008. №7 (33). С. 97-105.

Скляр Е.В., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Летникова Е.Ф., Миронов А.Г., Бараш И.Г., Буланов В.А., Сизых А.И. Интерпретация геохимических данных. – М.: Изд-во «Интермет Инжиниринг», 2001. – 288 с.

Corriveau L. Mineral Deposits of Canada: Iron Oxide Copper-Gold (+/-Ag,+/-Nb,+/-REE,+/-U) Deposits: A Canadian Perspective // Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada, 490 de la Couronne, Québec, G1K 9A9, 2009. http://gsc.nrcan.gc.ca/mindep/synth_dep/iocg/pdf/deposit_synthesis.iocg.corriveau.pdf.

Frost B.R., Barnes C.G., Collins W.J., Arculus R.J., Ellis D.J., Frost C.D. A geochemical classification for granitic rocks // J. Petrology. 2001. V. 42. P.2033-2048.

Gerel O. Mineral resources of the western part of the Mongol-Okhotsk Foldbelt. In Ishihara S. & Czamanske G.K. eds. // Resource Geology. 1995. Special Issue 18. P. 151-157.

Schofield A. Uranium content of igneous rocks of Australia 1:5 000 000 maps – Explanatory notes and discussion. Geoscience Australia, Record. 2009/17. – 20 p.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД И РУД ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РОГОВИК (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)

Кравцова Р.Г., Куликова З.И.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: krg@igc.irk.ru

Эпитермальное золото-серебряное месторождение Роговик находится в бассейне реки Колымы в северной части Балыгычано-Сугойского прогиба, в месте пересечения его субширотным Усть-Сугойским разломом [Кузнецов и др., 1992, Кузнецов, Ливач, 2005]. Район работ сложен породами вулканогенно-осадочной толщи нижней подсвиты омсукчанской серии (K_{10m1}), представленными пепловыми и витрокластическими туфами риолитового состава и туфогенными брекчиями.

Рудная минерализация месторождения Роговик сформировалась в два этапа. С ранним вулканогенным этапом связано формирование собственно Au-Ag руд. С более поздним этапом, обусловленным процессами гранитоидного магматизма, связано формирование руд, названных нами условно «преимущественно серебряными». На участках совмещения различных по возрасту рудоносных систем и с глубиной проявлены обогащённые Au и Ag руды, имеющие полиформационный состав (полиформационные Au-Ag руды). Рудная минерализация представлена, в основном, зонами прожилкования и маломощными непряжёнными жилами. Наиболее распространены сближенные адуляр-кварцевые и

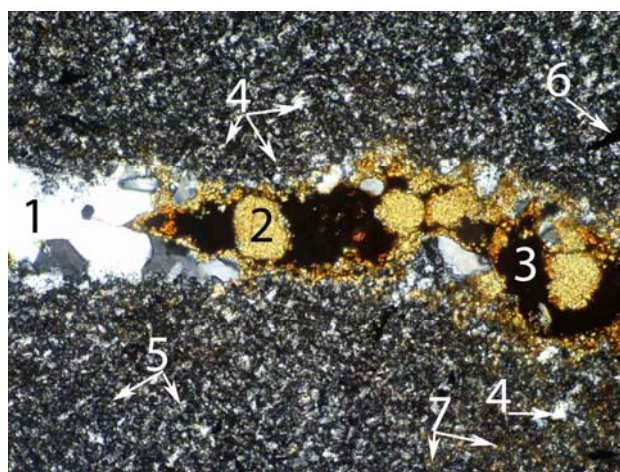
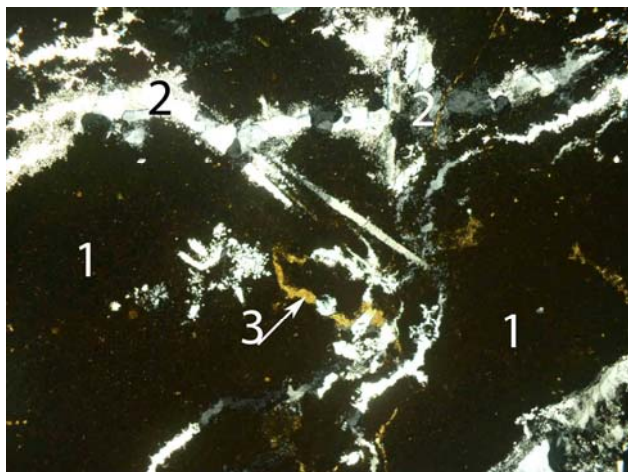
кварцевые жилы и прожилки мощностью от волосовидных до 4-8, редко 20 см, длиной до 20-30 м. Протяженность основной рудной зоны по простиранию составляет 1000 м, по падению редко превышает 200 м.

Нами в рудах месторождения Роговик установлено около 30 рудных минералов. Самым распространенным является пирит. Выделяется ряд разновидностей пирита: генерации пирита – I, II, III, IV; пирит, затронутый процессом арсенопиритизации; пиритовые конкреции. Пирит является «сквозным» минералом и основной составляющей всех рудных минеральных ассоциаций. Наличие такого количества разновидностей пирита свидетельствует о сложности и длительности процесса рудообразования. Встречаются также арсенопирит, галенит, сфалерит, халькопирит, марказит, мельниковит, магнетит.

Самородное золото (электрум) в рудных прожилках мелкое – 10-70 мкм и тонкодисперсное – < 10 мкм [Петровская, 1973; Зеленов, 1989]. Пробность изменяется в интервале от 200 до 680 ‰. В качестве часто встречающейся примеси присутствует ртуть. С глубиной в полиформационных Au-Ag и «преимущественно серебряных» рудах содержания Hg в золотилах повышается, достигая значений 18% и выше, образуется ртутистое золото, появляются Se, Te, Bi, Ge. При этом золотины представлены низкопробным электрумом (200-360 ‰).

Из минералов серебра самыми распространенными являются селениды серебра (науманит, агвиларит), высокортутистый кюстелит, аргентит-акантит, штромейерит, сульфосоли (прустит, пираргирит, полиаргирит, стефанит, полибазит) и блеклые руды (теннантит, тетраэдрит, фрейбергит). Реже встречаются самородное серебро, гессит, аргиродит, канфильдит. Зёрна рудных минералов в жилах составляют 2-3%, приурочены к краевым частям жил и к включениям переработанных вмещающих пород.

Нерудные минералы представлены кварцем, калиевым полевым шпатом, гидрослюдой, серицитом. По данным рентгеноструктурного анализа в рудных жилках и прожилках в верхних частях разреза калиевый полевой шпат предположительно представлен адуляром, а в нижних более высокотемпературным ортоклазом.



а б

Рис. 1а. Витрокластический туф с обломками пелитизированного вулканического стекла и кварцевым цементом.

1 – изотропное вулканическое стекло тёмного коричневого цвета, замещается глинистыми минералами, 2 – кварцевый цемент, 3 – ярозит. Поле зрения по горизонтали 4 мм. Николи +. Рис. 1б. Предрудные аргиллизиты. В прожилке кварца с рудными минералами: 1 – кварц, по краю прожилка гидрослюда; 2 – ярозит; 3 – пустоты. В породе: 4 – мельчайшие зёрнышки кварца, 5 – глинистые минералы, 6 – крапленность пирита и частицы углеродистого вещества, 7 – лейкоксен, здесь же мельчайшие зёрнышки ярозита. Поле зрения по горизонтали 0.6 мм. Николи +.

Первичные породы сохранились в виде реликтовых структур и частично затронуты вторичными процессами (рис. 1а). Широким развитием на площади пользуются процессы

площадной предрудной аргиллизации. Для аргиллизитов раннего Au-Ag этапа, образованных по туфам и туфогенным брекчиям, набор минералов одинаков. Они сложены преимущественно глинистыми минералами группы каолинита (60%) (рис. 1б). Промежутки между ними заполнены мельчайшими ксенобластовыми зёрнышками кварца (25%), чешуйками гидрослюда (иллита) и около кварцевых прожилков серицита. Рентгеноструктурный анализ проб показал отсутствие в аргиллизитах минералов группы монтмориллонита и наличие иллита. Почти повсеместно в аргиллизитах отмечается вкрапленность пирита.

На флангах месторождения и с глубиной образуются предрудные аргиллизиты более позднего «преимущественно серебряного» этапа минерализации, отличительной чертой которых являются появление карбоната, увеличение количества серицита, реже хлорита. В этих аргиллизитах широко проявлены процессы арсенипиритизации. Характерной особенностью всех аргиллизитов является обилие мелких тёмных зёрнышек и частиц, среди которых есть углеродистое вещество, гидроксиды железа, магнетит, лейкоксенизированные анатаз, сфен и рутил. Несмотря на низкие аномально-максимальные концентрации, отчетливо проявлена геохимическая ассоциация Zn-Pb-Cu, типичная для непромышленных зон рассеянной сульфидной минерализации, связанной с предрудными аргиллизитами [Кравцова, 2010].

При синрудных изменениях, связанных с Au-Ag этапом минерализации, образуются метасоматиты преимущественно адуляр-кварцевого, адулярового и кварцевого составов (рис. 2а). Они слагают верхние горизонты, а в контактах с рудными адуляр-кварцевыми жилами, жилками и прожилками адуляризация и окварцевание проявлены повсеместно. Кварц развивается, видимо, позже адуляра и может замещать его полностью в контактах с рудными жилами и в реликтах вмещающей породы внутри рудных жил. Серицит также тяготеет к рудным жилам. Количество адуляра и кварца в адуляр-кварцевом метасоматите варьирует в широких пределах. Адуляр чаще встречается в кристаллах с типичными ромбовидными сечениями, реже в зёрнах неправильной формы и сферолитах, размеры зёрен различны: от 0.04×0.02 – 0.06×0.03 мм в микрозернистых разновидностях до 0.1×0.08 – 0.5×0.2 мм в более крупнозернистых. Адуляр обычно слабо пелитизирован. Кварц в ксенобластовых зёрнах заполняет промежутки между зёрнами адуляра, часто включая мелкие кристаллики адуляра. Интерстиции между зёрнами кварца и адуляра заполнены гидроксидами железа, пелитовыми и углеродистыми частицами. Во всех разновидностях синрудных метасоматитов повсеместно развита вкрапленность пирита.

При изучении полей аномально-максимальных концентраций рудных элементов, связанных с этими околорудными метасоматитами, установлено, что в центральной части месторождения на верхних горизонтах ведущими элементами являются Au (1-5 г/т, КК=200-1000), Ag (20-50 г/т, КК=200-500), As (600-1000 г/т, КК=300-500), Sb (50-100 г/т, КК=100-200) и Hg (10-20 г/т, КК=50-100) – типоморфные элементы, характерные для вулканогенных руд эпитермальной Au-Ag формации (КК – коэффициент контрастности).

Повышенные содержания Au, Ag, As, Sb и Hg связаны в первую очередь с наличием обильной прожилково-жильной и прожилково-вкрапленной рудной минерализации, а не со степенью метасоматической переработки пород. Вертикальная зональность метасоматитов проявляется в том, что на верхних частях разрезов, выше гипсометрической отметки 300 м, более проявлены гидрослюда и глинистые минералы, на интервале горизонтов 300-200 м преобладают процессы адуляризации.

Ниже 250-200 м в синрудных метасоматитах начинается постепенное развитие карбоната, который более интенсивно проявлен ниже горизонта 200 м, замещая там глинистые минералы и адуляр, образуются синрудные метасоматиты кварц-калишпат(адуляр)-карбонатного состава (рис. 2б).

При изучении полей аномально-максимальных концентраций рудных элементов, связанных с этими метасоматитами, установлено, что на среднерудных горизонтах месторождения ведущими являются элементы, типичные для преимущественно Ag

геохимических ассоциаций, такие, как Ag (50-100 г/т, КК=500-1000), As (100-600 г/т, КК=50-30), Sb (50-100 г/т, КК=100-200), Hg (10-20 г/т, КК=50-100), Pb (20-50 г/т, КК=1-2.5), Zn (200-400 г/т, КК=2.5-5) и В (100-200 г/т, КК=5-10), характерные для «преимущественно серебряного» типа руд.

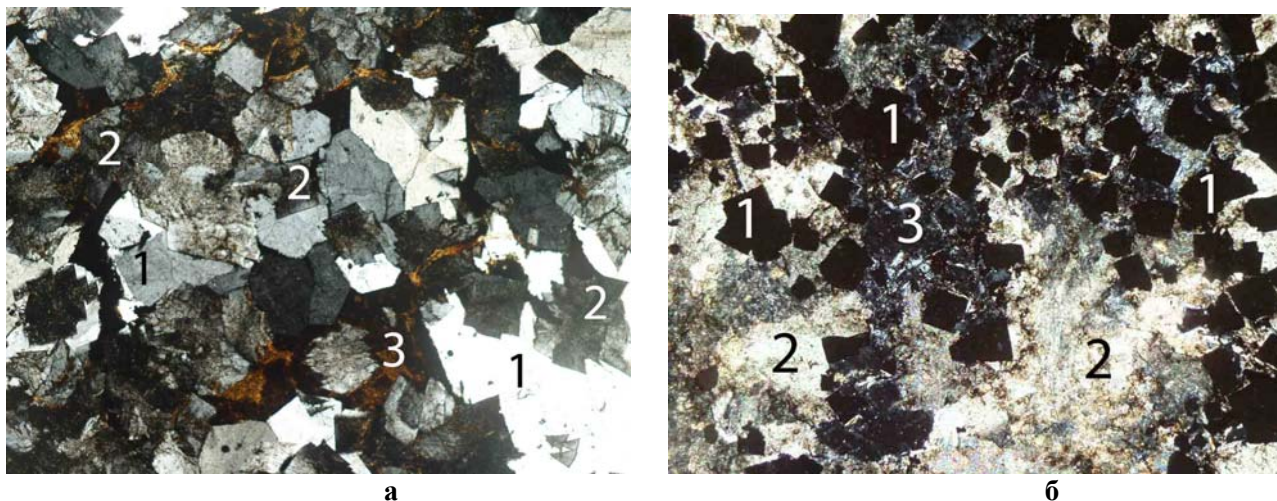


Рис. 2а. Синрудный адуляро-кварцевый метасоматит в контакте с рудной жиллой с Au-Ag оруденением.

1 – зёрна кварца; 2 – пелитизированный адуляро, 3 – почти непрозрачный агрегат из гидроксидов железа, пелитовых и углеродистых частиц, иногда ярозита, заполняющий интерстиции между зёрнами адуляра и кварца. Поле зрения по горизонтали 3.6 мм. Николи +.

Рис. 2б. Метасоматит кварц-кальцит(адуляро)-карбонатного состава с обильной вкрапленностью пирита с «преимущественно серебряным» оруденением. 1 – кристаллы пирита, 2 – карбонат, 3 – адуляро, замещается карбонатом. Поле зрения по горизонтали 1.3 мм. Николи +.

В нижних частях разрезов, наряду с синрудными метасоматитами кварц-кальцит(ортоклаз)-карбонатного состава, увеличивается также количество серицита и углеродистого вещества. Ниже отметки 150 м в жилах появляются хлорит и предположительно гипс. Карбонат начинает интенсивно развиваться и в жилах, которые представлены полиформационными Au-Ag рудами.

При изучении полей аномально-максимальных концентраций рудных элементов, связанных с этими метасоматитами и рудами, в геохимических ассоциациях, помимо главных элементов, характерных для преимущественно Ag ассоциаций, таких, как Ag, As, Sb, Hg, Pb, Zn, В, отмечаются очень высокие концентрации Au (до 100 г/т) и Hg (до 20%). В таких ассоциациях с глубиной появляются высокие содержания Se (до 600 г/т), Те (до 30 г/т), Вi (до 15 г/т) и Ge (до 100 г/т). Отчетливо видно, как усложняется качественный и количественный состав руд и связанных с ними полей аномальных концентраций элементов.

Таким образом, в центральной части месторождения, на верхнерудных горизонтах, широко проявлены Au-Ag ассоциации элементов, которые связаны с собственно вулканогенными рудами эпитермальной золото-серебряной формации. Вмещающие их породы представлены метасоматитами преимущественно адуляро-кварцевого, адулярового и кварцевого составов. Основные типоморфные элементы здесь – Au, Ag, Hg, Sb и As.

Особый интерес представляют преимущественно Ag ассоциации элементов, которые обычно приходят на смену Au-Ag. Выявлены они, главным образом, на флангах, среднерудных горизонтах и ниже, на интервалах, затронутых процессами реювенации. Они тесно связаны с рудной минерализацией, названной нами «преимущественно серебряной». В них наблюдаются высокие концентрации Ag, As, Sb, Hg, может присутствовать в небольших количествах Au, появляются Pb, Zn, В. Усложняется качественный и количественный состав ассоциаций элементов.

Мы считаем, что «преимущественно серебряное» оруденение сформировалось в более поздний, по отношению к Au-Ag, этап, связанный с процессами гранитоидного магматизма.

По геофизическим данным объект располагается над изометричным выступом крупного интрузивного тела, залегающего в основании Балыгычано-Сугойского прогиба. Глубина залегания кровли выступа оценивается в 0.3-0.5 км [Кузнецов, Ливач, 2005]. Вмещающие «преимущественно серебряное» оруденение структуры (разрывные нарушения, зоны трещиноватости) занимают секущее положение по отношению к структурам, вмещающим Au-Ag оруденение. По их положению в пространстве был сделан вывод, что формирование «преимущественно серебряных» руд связано с рудоносными структурами северо-восточного простирания, а Au-Ag – северо-западного. На участках совмещения различных по возрасту рудоносных систем (центральная часть площади и с глубиной) проявлены наиболее богатые на Au и Ag руды, имеющие полиформационный состав (полиформационные Au-Ag руды).

Опыт проведения минералого-геохимических исследований на территории Северо-Востока России в рудных районах центральной части Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (Омсукчанский, Эвенский, Хасынский) позволяет предположить, что месторождение Роговик – это не единственный и, возможно, не главный рудный объект на этой территории. Полученные результаты позволяют оптимистично оценивать данную территорию на предмет обнаружения новых золото-серебряных и серебряных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00214) и СО РАН (проект № 48).

Литература

Зеленов В.И. Методика исследования золото- и серебросодержащих руд. М.: Недра, 1989. 302 с.

Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2010. – 292 с.

Кузнецов В.М., Ливач А.Э. Строение и металлогеническое районирование Балыгычано-Сугойского прогиба // Проблемы металлогении рудных районов Северо-Востока России. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2005. – С. 156-176.

Кузнецов В.М., Пальмская З.А., Пузырёв В.П., Пчелинцева Р.З., Степанов В.А., Щитова В.И. Золото-серебряное оруденение в криптовулканической структуре // Колыма. 1992. № 3. С. 5-8.

Петровская Н.В. Самородное золото. – М.: Наука, 1973. – 347 с.

РУДОГЕНЕРИРУЮЩИЕ ГРАНИТОИДЫ АМУДЖИКАНСКОГО КОМПЛЕКСА ДАРАСУНСКОЙ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Куликова З.И., Зорина Л.Д.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: kulikova@igc.irk.ru

Дарасунский рудный район расположен в 70 км к северо-западу от Монголо-Охотской сутуры, по которой на рубеже ранней и средней юры в процессе коллизии сочленились Сибирский и Монголо-Китайский континенты [Зорин и др., 1998; Спиридонов и др., 2006]. Границы его определяются Дарасунской очагово-купольной структурой с диаметром 50 км, осложнённой структурами более высоких порядков [Зорина и др., 1989]. Теремкинско-Дарасунской вулканокупольной структурой четвёртого порядка контролируется Дарасунский рудный узел, представляющий собой единую золоторудно-магматическую систему (РМС), включающую породы амуджиканского комплекса, с которыми генетически связано золотое оруденение [Спиридонов и др., 2006 и др.], предрудные пропилиты, синрудные листовениты-березиты и рудные тела Дарасунского, Теремкинского и Талатуйского месторождений золото-кварц-сульфидной формации.

Среди пород амуджиканского комплекса выделяются субвулканические тела гранодиорит-порфиров Дарасунского месторождения и Кольцевой аномалии, ранее названных плагиогранит-порфирами [Тимофеевский, 1972], покров эффузивов латитовой серии в северной части рудного узла, а также дайки кислого и среднего состава. Особо следует отметить вытянутую почти на 9 км в северо-западном направлении дайку гранодиорит-порфиров, прослеживающуюся от субвулканической интрузии Дарасунского месторождения до покрова вулканитов в низовьях рек Соколан и Теремки (рис. 1). Дайка является крупной магмоподводящей и магмораспределяющей структурой [Аферов, 1971].

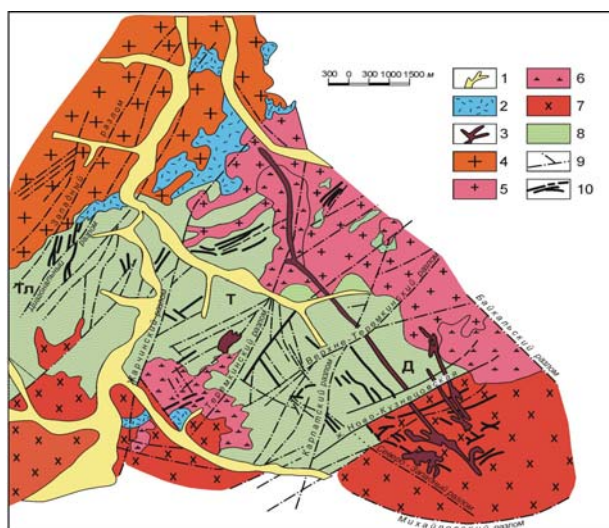


Рис. 1. Геологическая схема Дарасунского рудного узла (составлена с использованием материалов Дарасунской геологоразведочной экспедиции, 1986 г.). 1 – четвертичные отложения. Амуджиканский комплекс ($J_{2,3}$): 2 – вулканиты, 3 – субвулканические и дайковые тела диоритовых порфиров, гранодиорит-порфиров, гранит-порфиров и др. Амананский комплекс (Т): 4 – биотит-роговообманковые граниты, гранодиориты. Олекминский комплекс (PZ_3-MZ_1): 5 – биотитовые и лейкократовые граниты, 6 – сиениты, граносиениты, кварцевые сиениты. Крестовский комплекс (PZ_2): 7 – диориты, кварцевые диориты, гранодиориты. Кручининский комплекс (PZ_1): 8 – гранитизированные габбро, амфиболиты, габбро-диориты, троктолиты; 9 – тектонические нарушения; 10 – рудные тела. Месторождения: Д – Дарасунское, Т – Теремкинское, Тл – Талатуйское.

Возраст пород амуджиканского комплекса по разным источникам оценивается в 175-111 млн лет [Тимофеевский, 1972; Пахольченко и др., 1987; Плюснин и др., 1988; Зорина и др., 1990; Спиридонов и др., 2006; Чернышев и др., 2012]. На Дарасунском месторождении породы амуджиканского комплекса представлены сложной каркасной интрузией, имеющей штокообразную форму, и дайками. В штоке преобладают гранодиорит-порфиры (возраст 170 ± 10 млн лет) – производные высококаалиевой известково-щелочной магмы (рис. 2а, 2б). В штоке и дайках отмечаются также субщелочные диоритовые порфириты шошонит-латитовой серии (174 ± 10 и 156 ± 5 млн лет), кварцевые диоритовые порфириты высококаалиевой известково-щелочной серии (174 ± 10 и 145 ± 5 млн лет), гранит-порфиры – производные высококаалиевой известково-щелочной магмы (160 ± 5 млн лет), сиенит-

порфиры калиевой щелочной серии (169 ± 5 млн лет), граносиенит-порфиры и дайки аплитов (возраст 145 ± 4 млн лет) шошонит-латитовой серии.

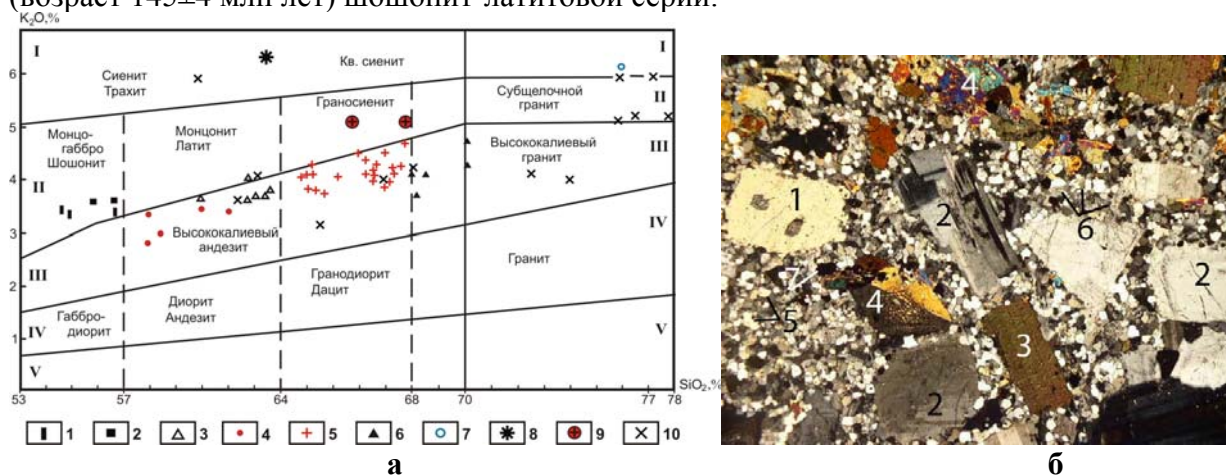


Рис. 2а. Соотношение K_2O и SiO_2 в породах Дарасунской каркасной интрузии и Теремкинско-Дарасунской вулcano-купольной структуры. Породы Дарасунской интрузии: 1 – диоритовые порфириты (шток), 2 – диоритовые порфириты (дайка), 3 – кварцевые диоритовые порфириты (шток), 4 – кварцевые диоритовые порфириты (дайка), 5 – гранодиорит-порфиры (шток), 6 – гранит-порфиры, 7 – аплиты, 8 – сиенит-порфиры, 9 – граносиенит-порфиры. 10 – вулканические породы Теремкинско-Дарасунской вулcanoкупольной структуры. Поля составов отдельных типов пород по [Ewart and Taylor, 1969; Gill, 1981], серии: I – калиевая щелочная, II – латитовая, III – высококалиевая известково-щелочная, IV – известково-щелочная, V – толеитовая. Рис. 2б. Гранодиорит-порфир. Порфировые вкрапленники: 1 – кварца, 2 – плагиоклаза, 3 – биотита, 4 – роговой обманки; основная масса: 5 – кварц, 6 – полевые шпаты, 7 – магнетит. Поле зрения по горизонтали 3.75 мм. Никולי +.

Для Теремкинского месторождения характерен широкий спектр даек сложного переменного состава с постепенными переходами вулканических стекол в фельзит-порфиры и фельзит-порфиров в плагиопорфиры (рис. 3а, 3б). Дайки плагиопорфиров и фельзит-порфиров имеют пологое залегание и играют роль экранов, под которыми в определенных структурах, как в ловушках, локализируются рудные тела. Дайки плагиопорфиров (возраст 175 ± 5 млн лет) являются производными преимущественно шошонит-латитовой магмы, единичные пробы – высококалиевой известково-щелочной. Среди фельзит-порфиров выделяются дорудные (169 ± 5 млн лет) и пострудные (118 ± 4 ; 112 ± 5 и 111 млн лет) разности. Преобладают породы высококалиевой известково-щелочной серии, менее шошонит-латитовой, и отдельные пробы относятся к калиевой щелочной и известково-щелочной сериям. На месторождении выделено несколько разновидностей вулканических стёкол (рис. 4): свежие зелёные стёкла ($Rb/Sr=3.81$, возраст 151 ± 15 млн лет), свежие бурые ($Rb/Sr=0.09$, возраст 162 ± 5 млн лет), зелёные с бурыми сферолитоподобными образованиями ($Rb/Sr=3.76$), зелёные с полосками яшмовидного «матового» стекла ($Rb/Sr=0.82$), полосчатые яшмовидные ($Rb/Sr=0.57$, возраст 132 ± 10 млн лет). Вулканические стёкла, как бурые, так и зелёные, занимают преимущественно область производных высококалиевой известково-щелочной магмы, редко – калиевой щелочной, шошонит-латитовой и нормальной известково-щелочной. Покровные фации представлены пёстрой гаммой пород от трахибазальтов, трахиандезитов, латитов до риолитов и вулканических стёкол. Возраст их 160 ± 10 , 165 ± 10 млн лет. На всех месторождениях Дарасунской РМС с породами амуджиканского комплекса связаны тела эксплозивных брекчий, игравшие роль подводящих каналов для рудоносных эманаций [Куликова и др., 1996; Прокофьев и др., 2005].

Содержания золота в породах Дарасунской интрузии варьируют от 0.005 до 0.23 г/т, в вулканиках Теремкинско-Дарасунской вулcanoкупольной структуры от 0.0007 до 0.003 г/т.

Начальный этап образования прерудных пропицитов датируется Rb-Sr методом в 150 ± 8 млн лет, синрудных лиственитов-березитов от 145 до 111 млн лет [Пахольченко и др., 1987; Плюснин и др., 1988]. По данным И.В. Чернышева и др. [2012] возраст березитов оценивается K-Ag и Rb-Sr методами в 161 ± 3 и 158 ± 3 млн лет. Первые оценки возраста золотых руд Дарасунского месторождения Sm-Nd методом показали их возраст около 100 млн лет [Прокофьев и др., 2006].

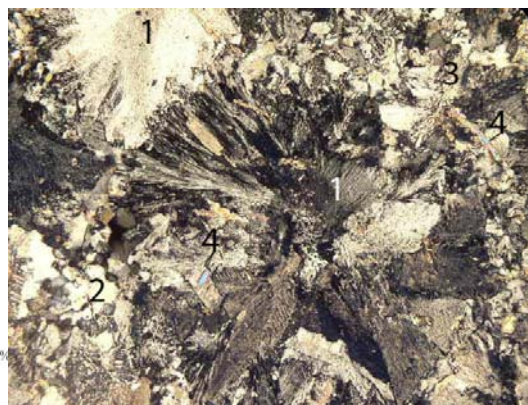
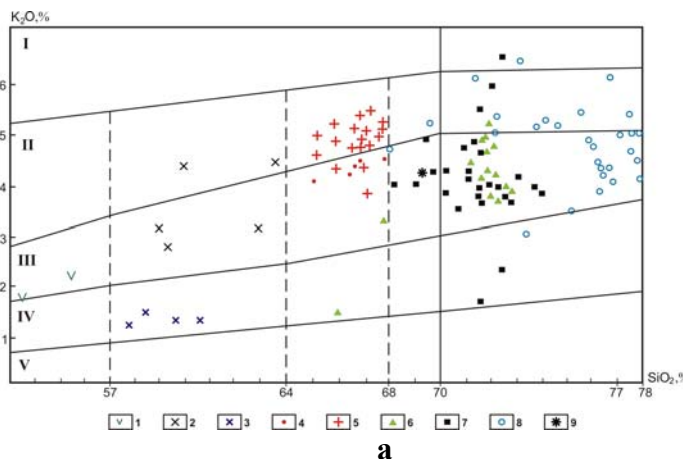


Рис. 3а. Соотношение K_2O и SiO_2 в породах амуджиканского комплекса на Теремкинском месторождении. 1 – субщелочные диоритовые порфириты; 2 – субщелочные кварцевые диоритовые порфириты; 3 – кварцевые диоритовые порфириты; 4 – гранодиорит-порфириты; 5 – плагиопорфириты; 6 – зелёные вулканические стёкла; 7 – бурые, коричневые вулканические стёкла; 8 – фельзит-порфириты; 9 – сиенит-порфириты. Поля составов отдельных типов пород по [Ewart and Taylor, 1969; Gill, 1981], серии: I – калиевая щелочная, II – латитовая, III – высококалийная известково-щелочная, IV – известково-щелочная, V – толеитовая. Рис. 3б. Фельзит: 1 – сферолит кварц-полевошпатового состава, 2 – кварц в основной массе, 3 – полевые шпаты в основной массе, 4 – серицит. Поле зрения по горизонтали 1.5 мм. Николи +.

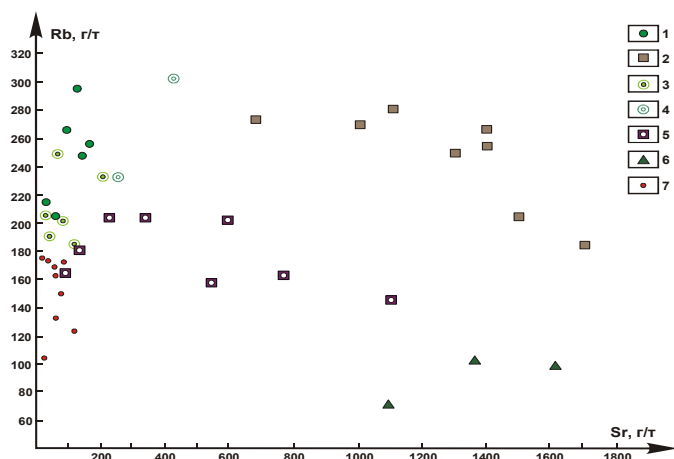


Рис. 4. Соотношения Rb и Sr в вулканических стёклах амуджиканского комплекса. Теремкинское месторождение. 1 – свежие зелёные стёкла; 2 – свежие бурые стёкла; 3 – зелёные стёкла с бурыми сферолитоподобными образованиями; 4 – зелёные и зеленовато-бурые с полосками яшмовидного «матового» стекла; 5 – яшмовидные «матовые» с полосчатой текстурой; 6 – краевая часть даек; 7 – фельзит-порфириты.

Распределение редкоземельных элементов с отсутствием европиевого минимума, вариации значений $^{87}Sr/^{86}Sr$ от 0.7050 в гранодиорит-порфирах до 0.7130 в фельзитах, изотопия свинца и серы [Плюснин и др., 1988], изотопный состав серы, кислорода и углерода [Прокофьев и др., 2000], а также свинца [Чернышев и др., 2012], расчёт редкометалльных индексов дают основание рассматривать породы амуджиканского комплекса как первичные выплавки глубинного мантийного вещества. Преобладание производных высококалийной известково-щелочной магмы и наличие пород нормальной известково-щелочной серии объясняется плавлением корового материала под воздействием латитовой магмы, происходит смешение коровых и мантийных расплавов и ассимиляция корового материала мантийными магмами [Спиридонов и др., 2006]. Месторождения выявлены только в тех вулканокупольных структурах, в которых отмечено многократное внедрение глубинных шошонит-латитовой и преобладающей высококалийной известково-щелочной магм.

Учитывая наблюдаемые геологические взаимоотношения пород, данные их изотопного датирования, петрохимические и геохимические особенности, сделан вывод о многоактном формировании Дарасунского штока [Зорина и др., 1990; Зорина, Куликова, 1997, 1998; Спиридонов и др., 2006] и в целом пород амуджиканского комплекса, связанных с ним метасоматитов и золотого оруденения Дарасунской РМС, начавшееся на коллизионном этапе (на рубеже ранней и средней юры) и завершившееся на рифтогенном этапе (поздний мел) развития Забайкальской провинции.

Литература

Афёров Ю.А. О фациальности рудоносных малых интрузий верхнеюрского возраста / Геология и металлогения Дарасунского золоторудного поля. – Чита: Изд-во Забайкал. фил. геогр. о-ва СССР, 1971. Вып. 52. С. 28-34.

Зорин Ю.А., Беличенко В. Г., Рутштейн И. Г., Зорина Л.Д., Спиридонов А.М. Геодинамика западной части Монголо-Охотского пояса и тектонические позиции рудных проявлений золота в Забайкалье // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 11. С. 104-112.

Зорина Л.Д., Куликова З.И. Геологические, петрохимические и геохимические особенности как свидетельства многоактного формирования Дарасунского штока (Восточное Забайкалье) // Магматические и метаморфические комплексы Восточной Сибири: проблемы петрогенезиса, корреляции, геологической картографии: Информ. материалы Шестого Восточно-Сибирского регионального петрограф. совещ. – Иркутск, 1997. С. 100.

Зорина Л.Д., Куликова З.И. Рудогенерирующий магматизм и золотое оруденение Дарасунского рудного узла в Восточном Забайкалье // Проблемы петрогенезиса и рудообразования: Тез. докл. Чтений им. А. Н. Заварицкого. – Екатеринбург, 1998. С. 68-70.

Зорина Л.Д., Романов В.А, Гулина В.А. Новые данные о строении Дарасунского рудного узла (Восточное Забайкалье) // Докл. АН СССР, 1989. Т. 305. № 4. С. 935-937.

Зорина Л.Д., Смирнов В.Н., Куликова З.И. Использование К-Аг дат для обоснования этапности развития Дарасунского рудного района (Восточное Забайкалье) // Изотопное датирование эндогенных рудных формаций: Тез. докл. Всесоюз. совещ. – Киев, 1990. С. 188-190.

Куликова З.И., Гулина В.А., Зорина Л.Д. Индикаторная роль эксплозивных брекчий в генезисе Теремкинского месторождения (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 2. С. 61-72.

Пахольченко Ю.А., Зорина Л.Д., Плюснин Г.С. Первые Rb-Sr даты для метасоматитов Дарасунского рудного узла в Забайкалье // Докл. АН СССР. – 1987. – т. 295. – № 5. – с. 1219-1223.

Плюснин Г.С., Зорина Л.Д, Пахольченко Ю.А, Николаев В.М., Калмычкова Т.Н. Изотопы стронция, свинца и серы в процессах рудообразования в связи с латитовым магматизмом (на примере Дарасунской рудно-магматической системы в Забайкалье) // Изотопная геохимия процесса рудообразования. – М.: Наука, 1988. С. 193-211.

Прокофьев В.Ю., Бакшеев И.А., Зорина Л.Д., Беляцкий Б.В., Бортников Н.С. Первая оценка возраста золотых руд месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье) Sm-Nd-методом // Доклады Академии Наук. 2006. Т.409. №5. С.673-676.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матель Н.Л., Колпакова Н.Н., Ильина Г.Ф. Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье) // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42. № 6. С. 526-548.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Бортников Н.С. Условия формирования и состав минералообразующих флюидов эксплозивных брекчий золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье): Труды Международной конференции по термобарогеохимии 14-18 ноября 2005 г. – Александров: ВНИИСИМС, 2005. С.178-181

Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – 291 с.

Тимофеевский Д.А. Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. – М.: 17. Недра, 1972. – 260 с. (Тр. ЦНИГРИ, Вып. 98).

Чернышев И.В., Чугаев А.В., Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Гольцман Ю.В., Лебедев В.А., Ларионова Ю.О., Баирова Э.Д., Еремина А.В. Возраст и источники магматизма и золоторудной минерализации Дарасунского рудного поля, Восточное Забайкалье (Россия): данные Rb-Sr, K-Ag и Pb-Pb (MC-ICP-MS) методов / Геохронометрические изотопные системы, методы их изучения, хронология геологических процессов: Материалы V Российской конференции по изотопной геохронологии, ИГЕМ РАН. Москва. 2012. С. 364-366.

Ewart A., Taylor S.R., Trase element geochemistry of the rhyolitic volcanic rocks central North Island, New Zealand. Phenocryst date // Contribs. Miner. Petrol. 1969. V.22. P. 127-146.

Gill J.B. Orogenic Andesites and Plate Tectonics. – Berlin: Springer Verlag, 1981. – 385p.

GEOECOLOGY OF EXPLORATION OF MINERAL RESOURCES OF THE REPUBLIC OF TYVA

Lebedev V.I. and Lebedeva M.F.

Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources, Siberian Branch of the RAS, Kyzyl

In the report some results of geoecological investigations conducted in 1999-2003 are presented. The investigations have been carried out on the projects «Metallogeny and prediction of mineral resource potential development, chemical technology of processing of natural and technogenic raw material, and ecology of the Republic of Tyva», «Evaluation of anthropogenic pollution of basin complexes in prospector's mining regions and elaboration of technology of amalgamation product recovery with incidental extraction of gold and platinides», and «Evaluation of state and dynamics of geoecosystems of Central Asia».

Geoecology is a branch of the science studying current state of human habitat for revealing reasons of anthropogenical stress impacts resulted from exploration of natural resources, including mineral resources, on biological diversity of landscape-climatic zones. Geoecology deals with operative control (monitoring) over environment, elaboration of diagnostics methods, study of history of formation of current ecological environments, and prediction of stability and evaluation a degree of natural complex favour for biological functioning.

Under discussion there are problems of geoecology of commercial exploration of mineral resources in the Republic of Tyva. A role of geological processes causing disturbance of natural balance and geochemical cycles, influence of a distribution density, natural erosion, and technogenous disruption on objects, contained heavy and toxic geochemical elements, upon ways of their migration in environments have to be taken into account. A degree of geotechnological and ecological development of deposits for commercial exploration has been evaluated. Retrospective analysis and prediction of anthropogenical stress impacts, resulted from conducting geological works in ore fields of arsenide silver-cobalt, carbonanite, gold-ore, gold placer, rare-earth – rare metal, polymetallic, coal, and chrysotile-asbestos deposits, are given. Ecological advisability of utilization of wastes of «Tuvacobalt» and «Tuvaasbest» plants, Kaa-Khem and Chadan coal pits, and sand-clay refuse of prospector's gold extraction in 1856-1953 have been considered. Data on radioactive pollution of Tuva territory by erosion and prospecting of uranium deposits and nuclear tests at Semipalatinsk (East Kazakhstan) and Lobnor (North-West China) proving grounds have been presented.

Famous investigators of South Siberia Z.A. Lebedeva, V.A. Kuznetsov, and P.M. Tatarinov, were the first to call attention in 1930s to the similarity of geological structure of Tuva territory to metallogenic provinces of the «five-element», rare-metal – rare-earth, polymetallic, and precious-metal specialization, traditionally recognized. Subsequently, a probable ore productivity of endogenous and exogenous geological formations, relatively different in age, was theoretically substantiated in works of Yu.A. Bilibin, K.N. Vifanskii, I.I. Abramovich, V.A. Unksov et al. Since the middle 1940s geologists, geochemists, and geophysics of Ermakovskaya, Gornaya, and Berezovskaya expeditions conducted large-scale searches for deposits over more than 40 years. In the course of geological survey and exploration works numerous deposits and ore manifestations of different ore associations² have been found on the region territory of the 168.2 thousands square kilometers area. More than 20 large objects of ore and non-ore minerals raw material have been developed for commercial exploration. Among them are Khovu-Aksy arsenide silver-cobalt (five-element) deposit – mined in 1969-1991, Terlig-Khaya barite-cinnabar deposit – ore extracting and output of metallic mercury conducted in 1968-1987, Akvotrak chrysotile-asbestos deposit – explored since 1964, Kaa-Khem and Chadan deposits of energetic and coking coals – explored since 1967 and 1987 respectively. Kyzyk-Tashtyg pyritaceous-polymetallic (in 1964), Karasug iron-rare-earth-barite-fluorite-cabonatite (1957), Uyuk uranium-phosphate (1956), and Ulug-Tanzek

² Groups of ore deposits of similar mineral composition, origin conditions, and geological settings are termed “ore formations” in Russian literature and “ore associations”, in Eenglish.

tantalum-niobium (1988) deposits were prospected in detail with affirmation reserves in State Committee on Reserves of the USSR. Tastyg deposit of lithium-bearing pegmatites (in 1964), Tardan gold-ore (1979), Aksug copper-molybdenum (1985), and Ayskan yttrium (1989) deposits were preliminary explored with affirmation of reserves. The searches and exploration for placers have been conducted in Amylo-Systyghem, Kharal-Okhem, Khopto-Tapsa, and Emi gold-bearing districts. Prospecting for aluminum non-bauxite raw material has been conducted within Bayankol massif of alkaline rocks.

The objects revealed in Tuva each contain a specific set of toxic elements. Maximum permissible concentrations in soils have been established for these elements: selenium – 0.05 ppm, mercury – 2, cadmium – 3.5, beryllium – 4, molybdenum – 4, antimony – 5, strontium – 10, arsenic – 20, boron – 30, cobalt – 30, chrome – 40, nickel – 50, copper – 60, vanadium – 60, zinc – 70, and lead – 100 ppm. Although the distribution of anomalous endogenic concentrations is of low density and total area of districts of elevated contents of environmentally dangerous components occupies no more than 0.0001 % of the Tuva territory, the availability of natural stream-forming sources and realms of their accumulation required special ecologo-geochemical studies.

It is well known that Cd, As, Hg, Be, Pb, and Cr are most hazardous for the human habitat. Solis, proluvial-alluvial deposits, and rocks in most of ore regions of Tuva are enriched in these toxic elements. The Ulugoi ore cluster, located on the border between Kaa-Khem and Todzha districts, is a source of Cd and Pb. The Khovu-Aksy (Chedi-Khol district), Ulatai-Choza (Ovyur district), Chergak (Dzun-Khemchik district), Kyzyl-Oyuk, and Askhatiingol (Mongun-Taiga districts) ore fields are sources of As, Sb, Cu, Co, and Ni. The rare-metal and lithium-fluorine deposits of the Sangilen supply Be, B, F, and natural radionuclides U and Th. The chromite-bearing ultrabasic rocks of the Kurtushibinskii (Pii-Khem, Ulug-Khem, and Barun-Khemchik districts), Agardag (Tes-Khem district), Kaa-Khem (Kaa-Khem district) ophiolite belts are sources of Cr and V. The barite-cinnabar ores of the Pel'orug (Terlig-Khaya and Arzak deposits) and Chazadyr-Karasug (Chazadyr deposit) metallogenic zones, mercuric gold of quartz-veined, sulfosalt-sulfide, and copper-molybdenum-porphyric deposits, and products of amalgamation in wastes of sand-clay refuse of prospector's gold mining accumulated from 1856 to date are main sources of Hg in environments of basin complexes. The problem of removal of basin complexes from mercury amalgamation products is urgent.

In the course of study of mountainous zones and intermountain basins on the territory of Tuva and adjacent regions of Mongolia, a degree of landscape complexes pollution by heavy metals, toxic elements, and natural and artificial radionuclides has been evaluated. Contents of artificial radionuclides Cs-137 and Sr-90 in soils, forest falling off, and mosses have been determined. The stratifying of their high concentrations suggests that the territory was repeatedly polluted by radionuclides. The geochemical studies of natural complexes permit us to make a conclusion that the most of the Tuva territory is radiation undangerous for human habitat today. Some regularities of anomalous concentration of toxic elements in natural environments have been revealed. Association of anomalous contents of Hg to the basin complexes was most conspicuous. Mercury anomalies have been studied in details with collecting heavy concentrate samples of large volume. It is established that the elevated Hg concentrates in soils, formed upon prospector's working off planted by forest vegetation, follow regenerated gold-bearing placers which magnetite jets in the near-bedrock part of sand-clay refuse are enriched in products of amalgamation with fine and dispersed gold untrapped earlier. The similar feature of mercuric gold concentration in the lower, near bottom, part of the placer-forming dump of adit was established at Kyzyk-Chadr Au-Cu-Mo-porphyric deposit and for a regenerated pay dirt worked out by system of underground exploitation minings in the bed and lower terrace ridge of the Soruglug-Khem river basin. Technologies and technological complexes for recovery of products of amalgamation and free gold untrapped earlier from sand-clay refuse of old prospector's working off at minimum losses of useful components and compliance with international standard of environment protection have been elaborated in Tuvian Institute for Exploration of Natural Resources.

More than 86 million cubic meters of removal rocks (chrysotile serpentinites) and wastes of asbestos enrichment were accumulated as a result of commercial exploration of richest chrysotile-asbestos loads of the Aktovrak deposit in the Alash-Khemchic interfluve. It is evident that imperfect extraction of chrysotile-asbestos from serpentinites and intense pollution of agricultural lands and basin complexes of the Khemchik river valley by technogenous wastes have serious environmental impacts. A geotechnology of environmentally safe complex hydro-acid processing of chrysotile serpentinites and utilization of wastes of asbestos pneumatic enrichment with production of high value commodity products has been elaborated under direction of V.V. Velinskii. These products are ultra-pure silica gel (silica filler) and amorphous SiO₂ for production of fiber glass optics and automobile cord, periclase for lining of open-hearth and steel furnaces, medicine gypsum, unsorted microasbestos for production of superlight heat resistant composite materials, and sulfide-chromite-magnetite concentrate contained elements of platinum group. Technologies for production of magnesium binder being almost as good as Portland cement in quality for use in one-story construction were elaborated in Institute.

A large body of veined mass containing arsenides and sulfides was accumulated in adit dumps of the Khovu-Aksy deposit. More than 1.5 million cubic meters of wastes of hydrometallurgical conversion were stored in burial reservoirs of "Tuvacobalt" Plant. The results of revision works on evaluation of quality and reserves of technological wastes of cobalt production suggest that it is appropriate and required to recover the wastes. It is established that concentrations of As (3.5-6.4 %), Co (0.14-0.24 %), Ni (0.15-0.29 %), Bi (0.01-0.02 %), Ag (45 ppm), Cu (0.14 %), Zn (0.11 %), and Au (60 mg per ton) are very high. The burial reservoirs contained more than 2000 ton of Co are an artificial deposit. Hypochlorite-ammoniac-carbonate method and experimental technological equipment for deep processing of enrichment wastes were elaborated in Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources, Siberian Branch of the RAS. It is possible to organize production of high value commodity products (crude Co, Ni, and Cu, cathode Ag, sulfopone, Co salts, and pigments) and recovery of As as thiosulfide and other nontoxic compounds and preparations. We emphasize that more than 50 thousands ton of As environmentally hazard to the basin of the Elegest and Ulug-Khem rivers are accumulated in the burial reservoirs. Ecological catastrophe can occur at washing out the burial reservoirs by showers or destruction as a result of seismic events and so on.

The geoecological state of human habitat and spatial-temporal distribution of heavy metals and toxic elements can be evaluated and reasons of their accumulation and distribution can be analyzed using methods of Earth's sciences. The experience of conducting of geoecological investigation strongly suggests that it is necessary to combine field, stationary, and distant methods for obtaining information about environment changes in response to natural processes of degradation and human activity.

МИНЕРАГЕНИЯ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ТРАППОВ МЕЖДУРЕЧЬЯ ПОДКАМЕННОЙ И НИЖНЕЙ ТУНГУСОК (ЗАПАДНЫЙ СЕКТОР СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

Мазуров М.П., Васильев Ю.Р., Шихова А.В., Титов А.Т.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: mik@igm.nsc.ru*

Траппы Сибирской платформы уникальны по геотектонической позиции, объему, фациальному разнообразию изверженных масс и рудно-магматических систем. Толеит-базальтовые магмы сибирских траппов пронизывают карбонатно-соленосные, эвапоритовые и терригенные отложения платформенного чехла, которые насыщены агрессивными рассолами, растворами, нефтегазоносными водами и рассеянными твердыми и жидкими органическими соединениями. Основное промышленное значение в настоящее время имеют связанные с траппами крупные месторождения платинометаллических медно-никелевых руд норильского типа и железных руд ангаро-илимского типа. Первые сосредоточены преимущественно на севере платформы, а вторые – в ее южной части. В обоих рудных районах и на остальной обширной площади этой крупной изверженной провинции есть перспективные, но слабо изученные рудопоявления. В последнее десятилетие внимание исследователей привлекает Подкаменно-Тунгусский рудный район, в котором, наряду с известными месторождениями и рудопоявлениями магнетита, в нижнем течении рек Подкаменная Тунгуска и Бахта [Павлов, 1961; Лебедев, 1962] выделена самостоятельная Средне-Енисейская провинция магнезиальных базитов [Золотухин, 1980], перспективная на медно-никелевую рудоносность. Она располагается на правом берегу Енисея в виде широкой (до 159 км) полосы, протягивающейся на 359-400 км от устья реки Вороговка на юге до устья реки Нижняя Тунгуска на севере.

На металлогенических схемах эта территория относится к Подкаменно-Тунгусскому району Приенисейской рудной зоны [Дунаев, 1998]. В тектоническом отношении – это часть области сочленения структур Западно-Сибирской и Восточно-Сибирской плит и представляет собой сложный каркас блоков палеозойских пород, разграниченных разрывными нарушениями разных порядков. Внутри блоков осадочные толщи подвержены пликативным и инъективным дислокациям, неравномерно насыщены интрузивными телами траппов, которые встречаются на всех уровнях платформенного чехла, от нижнего кембрия до триаса. Морфология и размерность интрузивов изменяется в широком диапазоне, преобладают пластовые интрузивы переменной мощности (от первых м до первых сотен м), а также встречаются разнообразные секущие дуговые, радиальные, кольцевые и ступенчатые тела. Совокупность взаимосвязанных интрузивных трапповых тел разной размерности, морфологии и внутреннего строения выделяются [Васильев и др., 2008] как онекский комплекс, имеющий скрытую расслоенность. В петрохимическом отношении он относится к высокомагнезиальным комплексам (среднее содержание MgO в нем равно 9.26 мас.%), а колебание содержания MgO от 3.33 до 17.94 мас.% свидетельствует о высокой степени его внутрикамерной дифференциации.

По набору петрохимических и редкоземельных параметров установлено, что исходным был пикритоидный расплав, генерированный из субстрата литосферной мантии на глубине около 170 км. Внедрение базит-ультрабазитовых расплавов, их взаимодействие с субстратом в промежуточных магматических камерах и с отложениями чехла приводило к возникновению сложных флюидных рудно-магматических систем с разной продуктивностью на отдельные группы металлов. Первые оценки абсолютного возраста интрузивных тел онекского комплекса, как и других регионов Сибирской платформы, дает основание считать, что проявление траппового магматизма в разных блоках осуществлялось не одновременно, а фазы интенсивного магматизма могли сопровождаться импульсами разной

продолжительности. Одним из подтверждений этому могут служить пространственно-временные соотношения рудно-формационных типов магнетитового и сульфидного оруденения исследуемого района.

Магнетитовое (титаномагнетитовое) оруденение, локализованное внутри интрузивных тел, формировалось во все стадии кристаллизации траппов – от собственно магматической до низкотемпературной гидротермальной [Павлов, 1961; Лебедев, 1962]. Скарновые и жильные магнетитовые и магномагнетитовые руды сосредоточены внутри и в окрестностях вулканотектонических построек, также, как и в месторождениях ангаро-илимского типа [Мазуров, Бондаренко, 1997]. Размещение рудных метасоматических залежей подчиняется структурному и литологическому контролю: преобладают субвертикальные инфильтрационные залежи в трещинных зонах и послойные тела в известковых и магнезиальных скарнах и скарноидах. Рудные стадии прерывались инъекциями мелких тел траппов, формированием интравудных магматогенных брекчий, подобных описанным на Коршуновском, Рудногорском и других месторождениях.

Повышенный интерес к поискам медно-никелевых руд в регионе был вызван находкой А.П. Бронниковым полуокатанного обломка массивной сульфидной руды норильского типа [Бронников и др., 2000]. В ходе дальнейших поисков были обнаружены развалы валунов интрузивных траппов, состав которых соответствует дифференцированной серии пород от низкомагнезиальных безоливиновых габбро-долеритов до высокомагнезиальных троктолит-пикритовых и пикритовых разностей. Здесь же были обнаружены валуны (диаметром до 25 см) с мелкопрожилковой и вкрапленной сульфидной минерализацией с высоким содержанием Cu, Ni, Co, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru. В искусственном шлихе рудного образца обнаружен палладоарсенид.

Изучение многочисленных образцов из рудопроявлений и из керна нефтепоисковых скважин методами световой и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализатором позволило наметить главные закономерности формирования оксидной и сульфидной минерализации [Васильев и др., 2011; Мазуров и др., 2011]. Одной из ее характерных особенностей является совместная кристаллизация в широком температурном интервале сложных твердых растворов и простых соединений. Все минералы в рудной ассоциации магматической стадии представляют собой смешанные кристаллы – продукты многостадийного распада оксидных (система Fe-Ti-O) и сульфидных (система Ni-Cu-Fe-S) твердых растворов. Прослежена связь между составом рудных парагенезисов и составом долеритов. Во всех породах количество вкрапленников оксидов больше, чем сульфидов. Но в меланократовых дифференциатах интрузивов, в пикритах и оливиновых долеритах, встречаются также округлые и уплощенные гнезда и микролинзы до 1.5 см в поперечнике, где преобладают сульфиды. В таких участках зерна ульвошпинели, пирротина, пентландита, халькопирита размещаются в полнокристаллической оливин - авгит - плагиоклазовой массе. Характерно, что идиоморфные зерна оливина находятся как среди рудных минералов, так и в ойкокристах авгита, т.е. он кристаллизовался первым и включался при ликвации как в сульфидную, так и в силикатную фракции. Хлорапатит также находится среди силикатов и сульфидной массы, включает мельчайшие «капли» моносульфидного твердого раствора. Тесные срастания хлорапатита с сульфидами свидетельствуют об обогащенности рудной фракции хлором, фосфором и серой – элементами, способствовавшими ликвации первичного расплава. Структурные взаимоотношения рудных и породообразующих минералов свидетельствуют о насыщенности расплава серой и возможности сегрегации сульфидной и оксидно-сульфидной жидкостей, обособления их из кристаллизующейся родоначальной магмы.

В общем случае затвердевание первичных магм начиналось с перераспределения элементов между силикатной и оксидно-сульфидной фракциями, в разной степени насыщенными газовой фазой. Дальнейшее переуравновешивание составов происходит при разделении внутри оксидно-сульфидной жидкости и последующих твердофазных реакциях распада многочисленных твердых растворов. Примесные элементы, вошедшие вначале в тот

или иной твердый раствор (оксидный, моносульфидный, промежуточный, хизлевудитовый, борнитовый, кубанитовый, галенитовый и другие), начинают переуравновешиваться, выделяться на межзерновых, межблочных границах или внутри зерен механизмами гомогенного и гетерогенного зарождения. Наиболее сложный ступенчатый распад характерен для оксидных твердых растворов, который контролируется не только первичным составом кубической и ромбоэдрической фаз, но и изменением окислительно-восстановительного потенциала в связи с понижением температуры. В нормальных долеритах происходит перераспределение титана между сосуществующими магнетитом и ильменитом. В щелочных разностях, где в оксидах содержится больше примесей алюминия, магния, марганца и выше концентрация кислорода, наблюдаются гематит-ильменитовые и ильменит-магнетитовые (титаномагнетитовые) сростания. В последних вторая генерация эксклюзионных частиц включает герцинит, частицы которого по механизму гетерогенного зарождения выделяются на ламелях ильменита. В ильмените позднее появляется рутил.

По экспериментальным данным разделение Ni, Cu, Co, Fe, Zn между сульфидными и силикатными расплавами в системе FeS–FeO–SiO₂ происходит при 1150°C, причем количество никеля и меди в сульфидном расплаве на несколько порядков выше, чем остальных металлов. Моносульфидный твердый раствор устойчив в интервале 980-840°C, а промежуточный – 900-820°C, что объясняет их пространственную разобщенность в разных по составу силикатных породах, а также распространение вкрапленных кубанит-халькопиритовых руд в лейкократовых долеритах. Магматогенные рудные минералы преобразуются в контактах с посткумулусными минералами – амфиболами, биотитами, хлоритами, а наиболее сильно видоизменяются в участках гидротермально-метасоматических процессов. Оксидные твердые растворы замещаются агрегатными титанит-рутил-гематитовыми псевдоморфозами, пирротин замещается марказитом и пиритом вместе с однородным магнетитом (известная реакция дисульфидизации).

В приустьевой части Подкаменной Тунгуски, где были найдены первые валуны медно-никелевых руд, поисково-разведочным бурением вскрыты залежи скарново-магнетитовых руд с медной минерализацией. Она представлена вкрапленностью пирротина, пирита и борнит-халькопиритовых твердых растворов с халькозином и ковеллином. В других участках скарнирования и пропилитизации траппов и вмещающих пород образованы магнетит, халькопирит, сфалерит, галенит, блеклые руды с сопутствующей серебряной и кобальто-арсенидной минерализацией. Таким образом, образующиеся при вторжении в осадочный чехол траппы давали начало рудно-магматическим системам, с которыми связан широкий спектр рудной минерализации. Он включает магматические титаномагнетитовые, ликвационные медно-никелевые, метасоматические магномагнетитовые, сульфидно-магнетитовые с медной, свинцовой, цинковой, сульфоарсенидной и арсенидной, золото-серебряной минерализацией и другими видами гидротермальных руд. Первые исследования рудных минеральных ассоциаций дают предпосылки целенаправленного поиска в регионе всех типов руд, свойственных базит-гипербазитовым трапповым комплексам и норильским месторождениям [Генкин и др., 1981; Спиридонов, Гриценко, 2009].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 09-05-00602 и № 12-05-00798.

Литература

Бронников А.П., Васильев Ю.Р. Золотухин В.В., Мазуров М.П., Цимбалист В.Г. О первой находке массивных сульфидных Cu-Ni-Pt-руд норильского типа в приустьевой части Подкаменной Тунгуски (Сибирская платформа) // Доклады Академии наук. 2000. Т. 375. № 3. С. 366-369.

Васильев Ю.Р., Мазуров М.П., Цимбалист В.Г., Шихова А.В. Парагенезисы рудных минералов в интрузивных траппах западного сектора Сибирской платформы // Доклады Академии наук. 2011. Т. 39. № 3. С. 594-507.

Васильев Ю.Р., Прусская С.Н., Мазуров М.П., Медведев А.Я., Альмухамедов А.И., Гора М.П. Онецкий интрузивный комплекс – новый структурный тип крупнообъемных проявлений интрузивного траппового магматизма на Сибирской платформе // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 5. С. 395-409.

Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. – М.: Наука, 1981. – 234 с.

Дунаев В.А. Магномагнетитовая формация Тунгусской синеклизы. – Белгород: Изд-во ВИОГЕМ, 1998. – 260 с.

Золотухин В.В. О новом районе распространения магнезиальных траппов норильского типа на Сибирской платформе // Доклады Академии наук СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 688-693.

Лебедев А.П. Трапповая формация низовьев бассейна р. Подкаменная Тунгуска / Петрография Восточной Сибири, т. 1. – М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 71-117.

Мазуров М.П., Бондаренко П.М. Структурно-генетическая модель рудообразующей системы ангаро-илимского типа // Геология и геофизика, 1997. Т. 38, № 10. С. 1584-1593.

Мазуров М.П., Васильев Ю.Р., Титов А.Т., Шихова А.В. Парагенезисы непрозрачных минералов в интрузивных траппах западной части Сибирской платформы как индикаторы динамики кристаллизации и газо-гидротермальных процессов / Вулканизм и геодинамика. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 2011, с. 553-556.

Павлов Н.В. Магномагнетитовые месторождения района Тунгусской синеклизы Сибирской платформы / Труды ИГЕМ, выпуск 52. – М.: «Наука», 1961. – 224 с.

Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д. Эпигенетический низкоградный метаморфизм и Cu-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле. – М.: Научный мир, 2009. – 218 с.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФИДНЫХ РУД УЛЬТРАБАЗИТОВ АЛХАДЫРСКОГО ТЕРРЕЙНА (ЮГ СИБИРИ)

Мехоношин^{1,2} А.С., Колотилина^{1,2} Т.Б., Дорошков¹ А.А., Бенедюк¹ Ю.П.

¹*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: mekhonos@igc.irk.ru*

²*НИУ ИргТУ, г. Иркутск*

Изучение геохимии редких элементов в магматических горных породах позволяет решать не только вопросы их типизации, геодинамических условий формирования, но и судить об их потенциальной рудоносности и закономерностях размещения в них полезных ископаемых [Таусон, 1977 и др.]. Появление новых тонких методов исследования вещества послужило дальнейшему развитию идей Льва Владимировича Таусона и способствовало, в частности, выяснению генетических аспектов образования и металлогенической специализации ультраосновных пород.

Проведенная ранее типизация базит-ультрабазитовых комплексов Восточного Саяна позволила установить, что в южном обрамлении Сибирского кратона сульфидные платиноидно-медно-никелевые руды связаны с ультрабазитами, производными пикритовых магм [Мехоношин и др., 2011].

Сульфиды представлены ассоциациями троилит-пентландит, пирротин-пентландит, пирротин-пентландит-халькопирит. Главной минералогической особенностью этих руд является резкое преобладание пентландита над пирротином и халькопиритом. Состав пентландита во всех массивах характеризуется широким диапазоном вариации величины коэффициента железистости ($K_{(Ni+Co)/Fe}$), максимальное значение которого составляет 1.3. Во многих массивах в сульфидных агрегатах обнаруживаются разнообразные сульфиды меди и никеля, образовавшиеся в результате распада твердых растворов. Состав сульфидного расплава, который определяется по гомогенным каплевидным включениям внутри зерен

хромшпинелида, характеризуется 23 % никеля и 8 % меди. Это позволяет предполагать возможность существования пентландит-халькопиритовых твердых растворов.

Минералы элементов платиновой группы разнообразны по составу: во всех массивах встречается сперрилит, сульфоарсениды платины, иридия и родия, висмутотеллуриды палладия и платины, диарсениды осмия и иридия [Мехоношин и др., 2008].

Изученные вкрапленные руды характеризуются высокими значениями величины Ni/Cu отношения, что объясняется значительным преобладанием высоконикелистого пентландита над халькопиритом в сульфидных ассоциациях. Им также присущ высокий уровень содержаний элементов платиновой группы и значительное преобладание платины над палладием, что отличает их от большинства известных месторождений [Налдретт, 2003]. Одной из геохимических особенностей сульфидных руд также являются высокие концентрации элементов платиновой группы при относительно низких концентрациях серы в породах.

Данные по распределению элементов платиновой группы в породах и рудах свидетельствуют о том, что для верлитов с вкрапленным оруденением из различных массивов характерен близкий уровень содержаний элементов платиновой группы (ЭПГ) и пологий наклон в сторону тугоплавких ЭПГ. Величина отношения $(Pt+Pd)/(Os+Ir+Ru+Rh)$ варьирует в пределах 10-15. Более высокий уровень содержаний ЭПГ в массивных рудах по сравнению с вкрапленными связан, вероятно, с их концентрированием в сульфидном расплаве. Появление в рудах платиновых минимумов объясняется процессами фракционирования последнего. Для безрудных верлитов характерен более крутой наклон кривой распределения ЭПГ с превышением в 50-500 раз уровня содержаний Pt над Os при величине отношения $(Pt+Pd)/(Os+Ir+Ru+Rh) > 3000$.

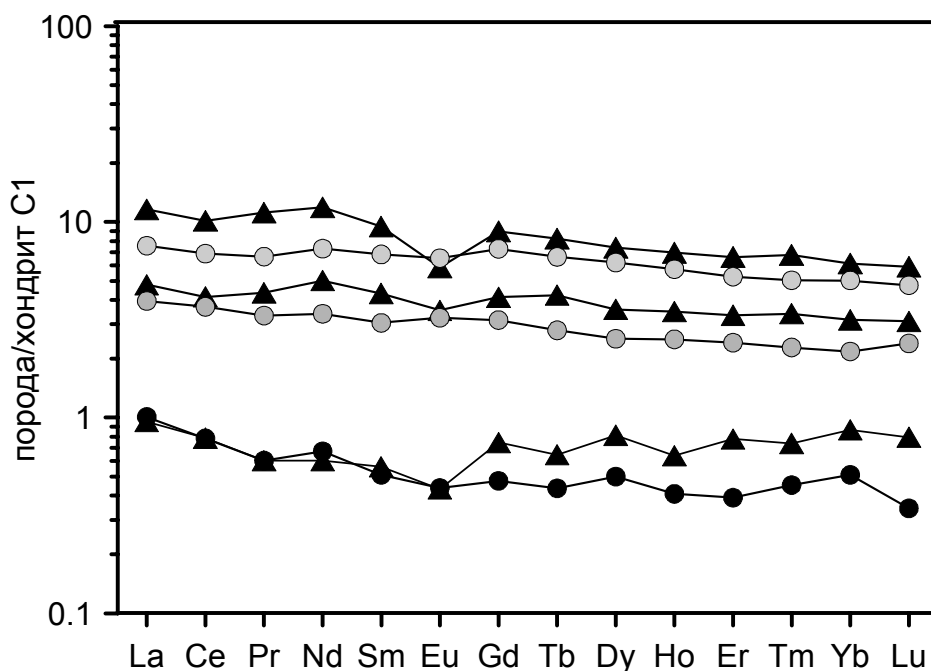


Рис. Распределение редкоземельных элементов в породах (заштрихованный треугольник), вкрапленных (серый круг) и массивных (черный круг) рудах различных массивов Алхадырского террейна.

По характеру спектра распределения РЗЭ, нормализованных по содержаниям в хондрите, ультрабазиты различных массивов демонстрируют согласное изменение и характеризуются 1-10 кратным обогащением легкими РЗЭ. Уровень содержаний редкоземельных элементов и характер их распределения в рудах существенно не отличается от таковых пород. Наиболее низкими содержаниями РЗЭ, сопоставимыми с концентрациями в оливиновых кумулатах, характеризуются массивные руды, во вкрапленных рудах уровень содержаний РЗЭ близок таковому верлитов (рисунок). Этот факт говорит о том, что

отделение сульфидной жидкости осуществлялось на ранних стадиях дифференциации первичной магмы.

Геохимические особенности рудоносных ультрабазитов свидетельствуют о том, что происхождение пород и руд изученных массивов не связано с коматиитовой магмой, как считалось ранее. Наблюдаемое соотношение редких компонентов вызвано дифференциацией сульфидной жидкости в процессе продвижения магмы к поверхности.

Литература

Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б., Дорошков А.А. Формационные типы и рудоносность ультрабазит-базитовых комплексов Алхадырского террейна // Известия Сиб. отд-ния секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2011. № 1 (38). С. 40-47.

Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б., Павлова Л.А. Первая находка минералов ЭПГ в сульфидных рудах ультрабазитов Ийско-Кукшерского прогиба // Доклады Академии наук. 2008. Т. 419. № 3. С. 384-386.

Налдретт А.Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометаллических руд. – СПб: СПбГУ, 2003. – 487 с.

Таусон Л. В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М.: Наука, 1977. – 280 с.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОГО ОРУДЕНЕНИЯ ЯНО-КОЛЫМСКОГО ПОЯСА

Михалицына Т.И.

*Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт
им. Н.А. Шило ДВО РАН, г. Магадан, e-mail: Mihalitsina@neisri.ru*

Пермские отложения, слагающие Аян-Юрхский антиклинорий, обладают уникальной золотоносностью. Здесь располагаются коренные месторождения золота (56), свыше 400 рудопроявлений и множество пунктов минерализации, сопровождаемых 1541 промышленными россыпными месторождениями [Буряк и др., 2001]. Наиболее крупные рудные месторождения золота (Наталка, Павлик, Дегдекан) локализованы в пермских породах, преобразованных в условиях регионального зеленосланцевого метаморфизма и последующими проявлениями динамотермального метаморфизма (рис. 1).

С целью выявления влияния метаморфизма, как благоприятного фактора для последующей локализации месторождений золота, проведено изучение поведения микроэлементов в верхнепермских породах атканской (P_{3at}) и омчакской свитах (P_{3om}). За эталон приняты осадочные породы (аргиллиты, алевролиты, песчаники, диамиктиты) разреза, удаленного от рудных полей и разрывных нарушений [Михалицына, 2005]. Опробование метаморфизованных пород проводилось из разреза (р. Кулу), расположенного в пределах зоны глубинного Тенькинского разлома.

Отличительными особенностями метаморфизованных пород являются: интенсивное рассланцевание; повсеместное присутствие карбонатного материала, нередко сидерит-магнезитового состава; отмечается преобладание хлорита над серицитом; характерны повышенные (до 10%) содержания калиевых полевых шпатов.

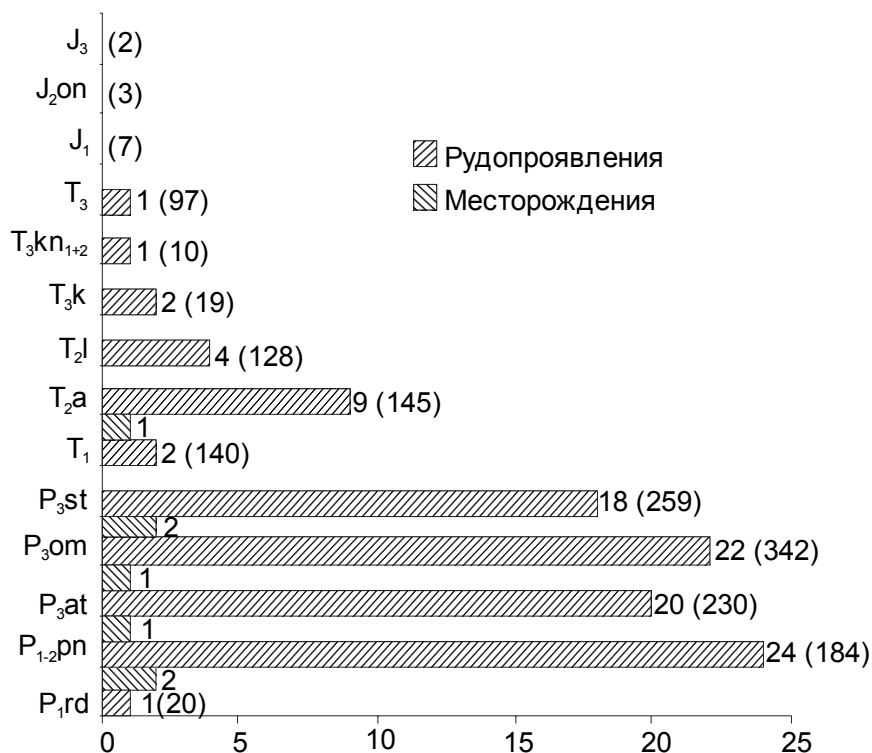


Рис.1. Стратиграфическая позиция точек минерализации (в скобках), рудопроявлений и месторождений в Аян-Юряхском антиклинории.

Главным сульфидным минералом в рассматриваемых верхнепермских отложениях является пирит. Наиболее обогащены пиритом отложения нижней части омчакской свиты, в атканской свите пиритизация отмечается в пачках переслаивания диамиктитов с тонкорассланцованными аргиллитами. Как правило, пирит образует тонкую рассеянную вкрапленность, редко встречаются стяжения неправильной формы, образующие конкреции. Среди вкрапленного пирита по составу выделяется мышьяковистый пирит, с примесью мышьяка от 0.3 до 4%. Содержание золота в пирите колеблется от 0.14 до 3 г/т (в среднем 0.57 г/т), в мышьяковистом пирите в среднем составляет 1.34 г/т. В верхнепермских породах Аян-Юряхского антиклинория среднее содержание золота в пирите 0.58 г/т [Степанов, 2001].

Химический состав. Анализ данных и изучение верхнепермских пород позволили выделить два геохимических типа: натриевый и калиевый с преобладанием первого. По составу отложения атканской свиты соответствуют грауваккам, породы омчакской свиты имеют смешанный состав. Верхнепермские отложения характеризуются высокими содержаниями SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Na₂O; из микроэлементов – Li, Zn, Pb, Ag, Au. По результатам корреляционного анализа микроэлементов в исходных породах атканской свиты выделяются две геохимические ассоциации: 1. Mo-Pb-Li-Fe-Zn-Ag, 2. Mn-Cr-Ca-Co-Mg; в отложениях омчакской свиты три – 1. Co-Ag-Cu, 2. Sn-Fe-Ni-Cr-Mg-Zn, 3. Ca-Mn (табл. 1). В метаморфизованных породах концентрации CaO и MgO значительно возрастают относительно исходных пород, наблюдается тесная корреляционная связь этих элементов с MnO. Отмечается рост содержаний Co, Ni, Cr, что связано с привнесением этих элементов. Для преобразованных пород атканской свиты характерны три геохимические ассоциации: 1. Zn-Ag-Sn-Pb, 2. Co-Fe-Li, 3. Ca-Mn; для породах омчакской свиты – четыре геохимические ассоциации: 1. Pb-Ag, 2. Fe-Co-Cr-Ni, 3. Mn-Ca-Mo, 4. Sn-Li-Zn.

Распределение РЗЭ. При изучении распределения редкоземельных элементов использовалась нормализация по хондриту [Тейлор, Мак-Леннан, 1988]. Изученные образцы исходных и метаморфизованных пород характеризуются слабо фракционированными

спектрами распределения РЗЭ, горизонтальным спектром тяжелых лантаноидов; отрицательной Eu аномалией ($Eu/Eu^*=0.57-0.87$).

Таблица 1.

Средние содержания петрогенных оксидов и рудогенных элементов в верхнепермских породах

Оксиды (% масс), элементы (г/т)	Исходные породы		Метаморфизованные породы	
	P _{3at}	P _{3om}	P _{3at}	P _{3om}
SiO ₂	65.86	64.87	60.22	60.24
TiO ₂	0.78	0.86	0.64	0.65
Al ₂ O ₃	15.74	16.10	13.74	14.68
Fe ₂ O ₃ общ.	5.81	5.62	4.82	5.24
MnO	0.10	0.06	0.10	0.10
MgO	1.99	1.67	2.90	2.93
CaO	0.53	0.64	4.30	3.43
Na ₂ O	3.60	3.27	2.91	2.55
K ₂ O	2.21	2.94	2.61	3.19
P ₂ O ₅	0.14	0.25	0.14	0.18
ппп	3.23	3.75	7.61	6.8
Сумма	99.99	100.00	99.99	99.99
Ag	0.31	0.46	0.30	0.32
Ni	23.71	26.73	30.55	36.00
Co	15.02	12.55	15.27	14.89
Zn	96.53	91.08	76.78	74.79
Cr	45.43	45.16	50.13	55.86
Cu	21.93	21.36	23.59	23.71
Pb	13.60	21.51	17.81	18.73
Sn	3.50	4.16	3.20	3.50
Li	78.82	65.33	66.96	70.69
W	0.79	1.14	0.92	1.02
n	12	31	71	31

Примечание: P_{3at} – атканская свита, P_{3om} – омчакская свита. Определение окислов выполнено рентгенофлуоресцентным анализом; микроэлементов – атомно-эмиссионным спектральным анализом (г. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН); n – количество проб.

Отношение La_N/Lu_N в исходных породах атканской свиты составляет 6.19-7.95, омчакской – 8.17-10.40, Σ РЗЭ 84.23 и 151.30 соответственно. В метаморфизованных отложениях атканской свиты La_N/Lu_N – 8.21-10.13, Σ РЗЭ 126.41, в породах омчакской свиты La_N/Lu_N составляет – 11.77-11.82, Σ РЗЭ 148.86. При сопоставлении спектров распределения лантаноидов отмечается существенный привнос РЗЭ в преобразованных породах атканской свиты (рис. 2).

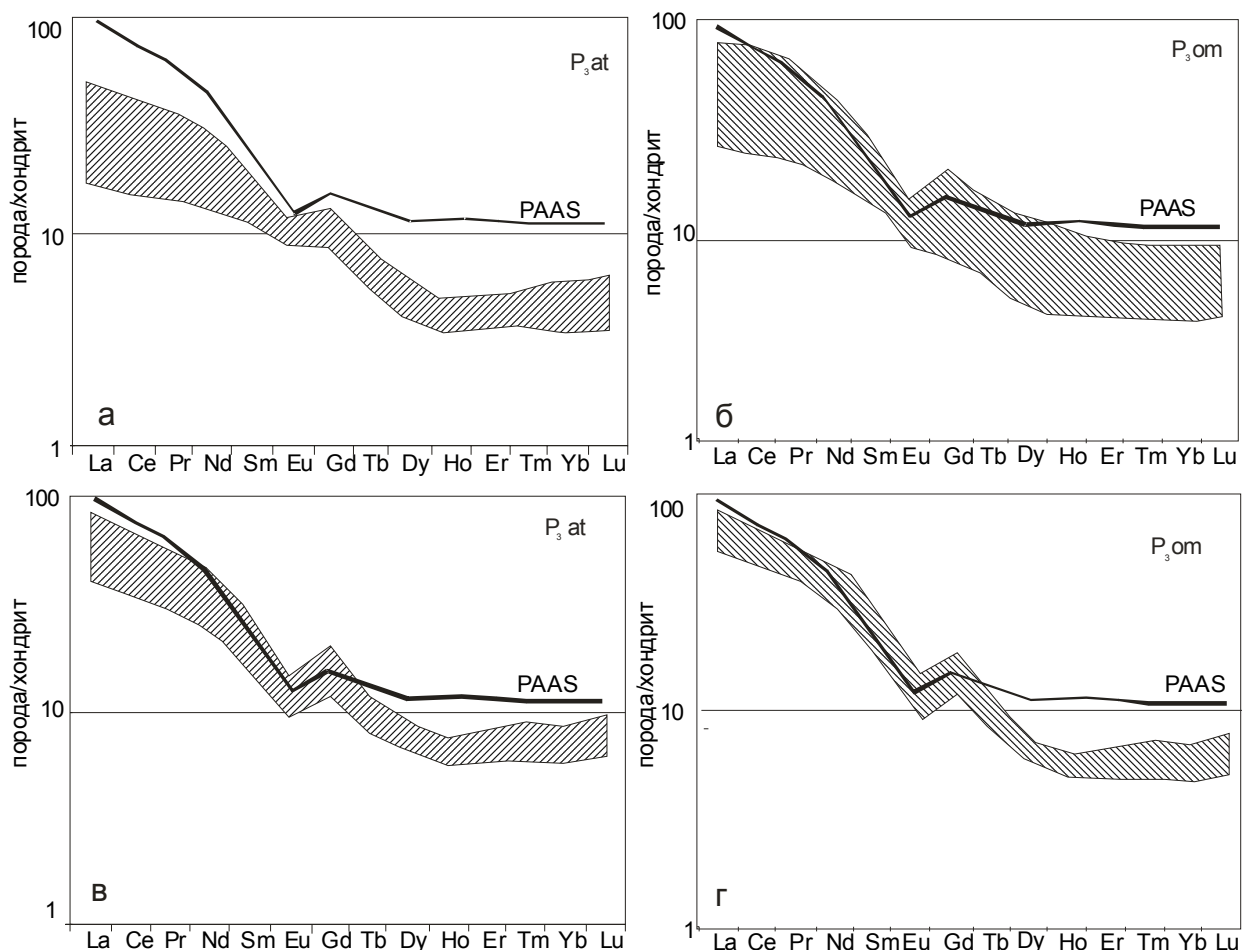


Рис.2. Спектры распределения РЗЭ в верхнепермских породах:
а, б – исходные породы; в, г – метаморфизованные породы. PASS –
постархейский глинистый сланец.

Распределение Au и элементов платиновой группы (ЭПГ). Региональный геохимический фон для пермских пород Аян-Юряхского антиклинория составляет в среднем 5.3 мг/т [Степанов, 2001]. По данным ICP MS концентрации золота существенно выше кларковых содержаний, максимальные концентрации Au и Pt отмечаются в преобразованных породах атканской свиты в участках проявления карбонатизации и хлоритизации, и в тонкопелитовых разностях, содержащих новообразования сульфидов. Происходит перераспределение элементов платиновой группы, концентрации Pt в дислокационно-метаморфизованных породах возрастают при снижении Pd (табл. 2).

Таблица 2
Средние содержания Au и ЭПГ в верхнепермских породах (мг/т)

Элемент	Исходные породы		Метаморфизованные породы	
	P _{3at}	P _{3om}	P _{3at}	P _{3om}
Au	25.87	11.90	30.94	24.04
Ru	0.19	0.05	0.26	0.19
Rh	4.07	1.62	0.46	1.73
Pd	20.20	78.16	5.51	12.16
Ir	0.09	0.01	0.01	0.10
Pt	14.82	0.86	45.94	12.06
n	8	14	16	12

Примечание: Определение Au и ЭПГ выполнено методом ICP MS (г. Хабаровск, ЦКП ИТиГ); n – количество проб

Выводы. В процессе дислокационного метаморфизма, сопровождавшегося карбонатным метасоматозом и хлоритизацией верхнепермских пород, происходит перераспределение золота, платиноидов и рудогенных компонентов (Ni, Cr, Pb, Cu), что позволяет видеть в этом дополнительный источник благородных металлов в ходе последующего формирования промышленных концентраций.

Литература

Буряк В.А., Горячев Н.А., Сидоров В.А., Цымбалюк, Н.В., Сорокин Е.И., Михалицына Т.И., Бяков А.С., Фридовский В.Ю. Основные литостратиграфические уровни юго-востока Яно-Колымского золотоносного пояса, благоприятные для локализации крупнообъемного оруденения // Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий: Материалы XI сессии Северо-Восточного отделения ВМО Билибинские чтения, Магадан, СВКНИИ ДВО РАН. 2001. Т.2. С.143.

Михалицына Т.И. Петрогеохимическая характеристика верхнепермских пород Аян-Юрхского антиклинория // Наука Северо-Востока России – начало века: материалы Всерос. науч. конф., посвящ. памяти акад. К.В. Симакова и в честь его 70-летия. – Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 2005. С. 119-120.

Степанов В.А. Зональность золото-кварцевого оруденения Центральной Колымы (Магаданская область, Россия). – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 70 с.

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

ПОПУТНАЯ ПЛАТИНОНОСНОСТЬ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ

Немеров В.К., Будяк А.Е., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Брюханова Н.Н.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: budyak@igc.irk.ru*

Проблема платиноносности месторождения Сухой Лог возникла в связи с планировавшимся его промышленным освоением в начале 90-х годов и появившимися некоторыми аналитическими данными, фиксирующими повышенные концентрации элементов платиновой группы (ЭПГ) в пробах золотосодержащих руд.

В конце 1994 года был разработан проект «Оценка платиноносности золоторудного месторождения Сухой Лог» на 1995-1996 гг., рекомендованный Роскомнедра к исполнению. Основные исполнители проекта: ВостСибНИИГГиМС, ИГЕМ РАН, ИГХ СО РАН, ТПУ, ИОНХ с участием других организаций. Этими работами впервые было выявлено наличие ультратонкой (от 0.1 до 10 мкр) платиновой минерализации. Обозначены интервалы с повышенными содержаниями платины. Подсчитаны ресурсы по категории Р₃.

Дальнейшие исследования платиноносности месторождения не носили систематического характера. В 2004 году в ИГХ СО РАН (г. Иркутск) при создании стандартного образца СЛг-1 получены новые данные по концентрациям платиноидов в рудах месторождения (принимали участие 18 лабораторий, в т.ч. зарубежные). Стандартный образец был аттестован на широкий круг элементов, включая золото и серебро, но ЭПГ не вошли в этот круг, поскольку выделялись крайне высокими вариациями содержаний при межлабораторном сопоставлении. Так, только в 10 % лабораторий концентрации Pt в образце достигали рудных значений (1.0 г/т и более). В 60 % лабораторий концентрации Pt определялись в значениях от 0.01 до 0.001 г/т и менее, при этом менее 0.001 г/т – в 40% лабораторий.

Сотрудниками ИГХ СО РАН под руководством Немерова В.К. при выполнении работ по Интеграционным проектам № 6.2.2. (2005 г.) и № 119 (2007 г.) установлено, что повышенные концентрации платины, а также выявленная платиновая ультратонкая минерализация тяготеют к над- и подзолоторудной зонам минерализации месторождения, абсолютно не коррелируя непосредственно с золоторудной минерализацией (рис.1; таблица).

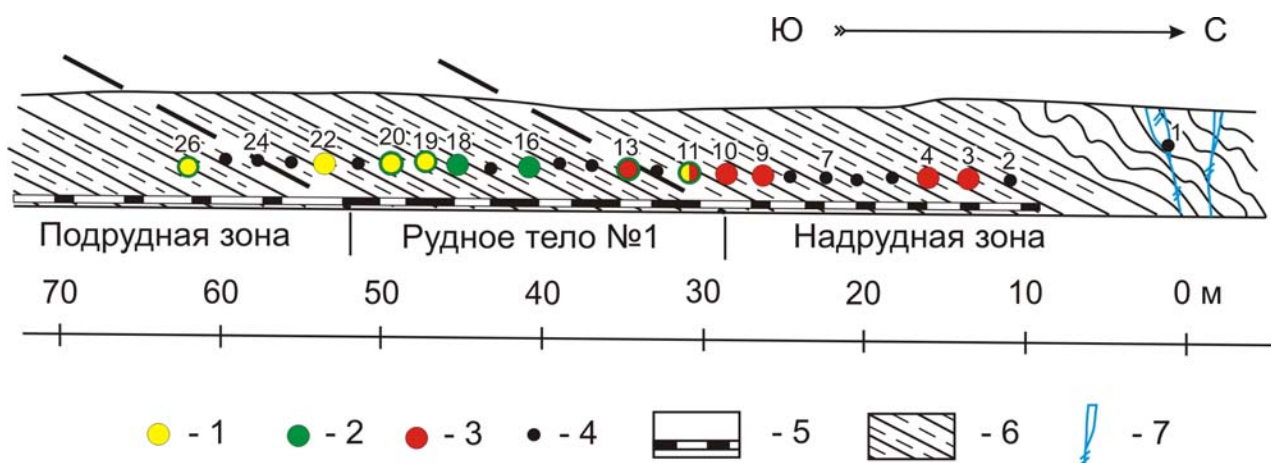


Рис. 1. Поперечный разрез месторождения Сухой Лог (участок «Западный»).
1-4 – точки отбора штучных проб: 1 – с рудными содержаниями Au, 2 – с аномальными содержаниями Ag, 3 – с аномальными содержаниями Pt, 4 – с низкими содержаниями Au, Ag, Pt; 5 – валовые пробы; 6 – рудовмещающие черные сланцы хомолхинской свиты; 7 – линзы и прожилки метаморфогенного кварца.

Таблица

Распределение концентраций благородных металлов (г/т) в разрезе месторождения Сухой Лог (участок «Западный»)

Проба	Au	Ag	Pt	Pd	Проба	Au	Ag	Pt	Pd
КЗ-1/07	0.005	0.2	0.08	н.о	КЗ-14/07	0.07	0.08	н.о	н.о
КЗ-2/07	0.17	0.076	н.о	н.о	КЗ-15/07	0.36	0.73	0.08	н.о
КЗ-3/07	0.28	0.068	0.14	н.о	КЗ-16/07	0.57	1.08	н.о	н.о
КЗ-4/07	0.65	0.31	0.12	н.о	КЗ-17/07	0.11	0.11	≤ 0.05	н.о
КЗ-5/07	0.016	0.025	≤ 0.05	н.о	КЗ-18/07	0.8	1.69	≤ 0.05	н.о
КЗ-6/07	0.024	0.1	≤ 0.05	н.о	КЗ-19/07	4.96	2.71	н.о	н.о
КЗ-7/07	0.11	0.16	н.о	н.о	КЗ-20/07	64.5	20	≤ 0.05	н.о
КЗ-8/07	0.68	2.04	0.08	н.о	КЗ-21/07	0.08	0.099	н.о	н.о
КЗ-9/07	0.048	0.15	0.1	н.о	КЗ-22/07	1.29	0.086	0.05	н.о
КЗ-10/07	0.02	0.099	0.64	н.о	КЗ-23/07	0.016	0.075	≤ 0.05	н.о
КЗ-11/07	1.25	0.98	0.12	н.о	КЗ-24/07	0.04	0.14	н.о	н.о
КЗ-12/07	0.69	0.2	н.о	н.о	КЗ-25/07	0.28	0.098	н.о	н.о
КЗ-13/07	0.8	2.27	0.16	н.о	КЗ-26/07	5.5	5.31	н.о	н.о

Примечание: н.о. – не обнаружено.

Содержания Pt варьируют от 0.1 до 1.7 г/т, при этом преобладают значения < 0.2 г/т. В среднем, содержание платины составляет 0.213 г/т (минимальный вариант расчета). Она не связана с пиритом, как золото, а большей частью входит в состав слюдисто-углеродистого агрегата, что объясняется формированием этой минерализации в углеродистой среде. Это подтверждается и экспериментальными исследованиями [Немеров и др., 2009], в результате которых было установлено, что при взаимодействии биополимеров (гемицеллюлоза) с катионными формами металлов (Au, Ag, ЭПГ) образуются наноконпиты и восстановленные формы металлов. Согласно этому выводу благородные металлы в

процессах рудообразования могли участвовать в виде природных металлоорганических наноконпозитов (рис. 2).

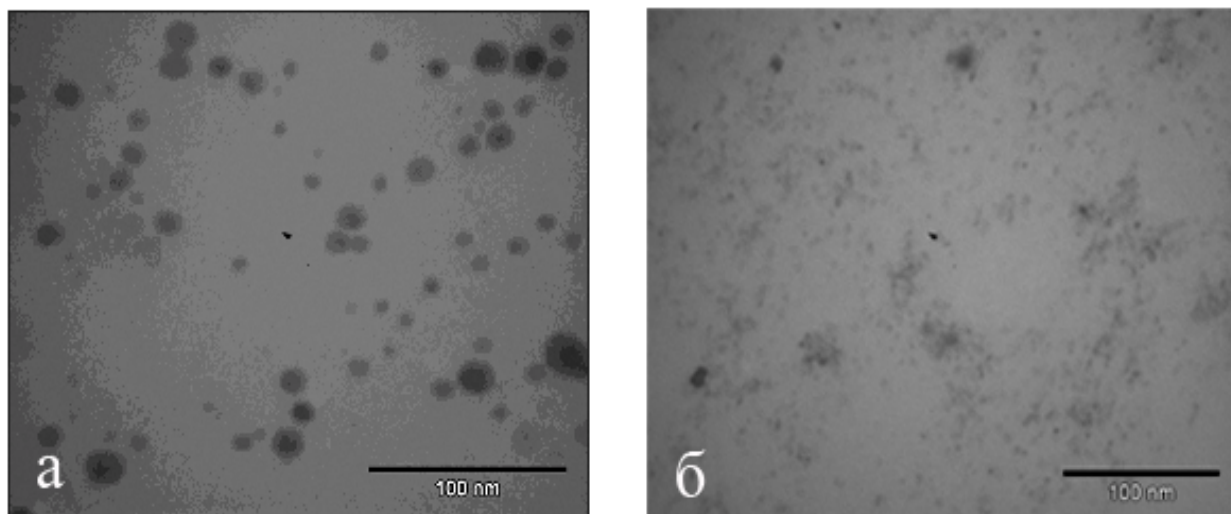


Рис. 2. Наночастицы золота (а) и платины (б) в растительной гемицеллюлозе [Немеров и др., 2009].

По характеру распределения платиновой минерализации с учетом последних данных, прогнозные ресурсы платины, по нашему мнению, в сумме (надрудный + подрудный контуры) не будут превышать 25-40 тонн металла (Pt). Следует особо отметить, что на аналогичном Сухому Логу гигантском месторождении золота Мурунтау (Узбекистан) попутно с золотом извлекается палладий. Содержание Pd в Au рудах на этом месторождении до 0.13 г/т и установлены преимущественно в бедных золотых рудах (меньше 1г/т Au). Важно отметить, что элементы платиновой группы месторождения Мурунтау, имея сходное распределение с распределением платиноидов месторождения Сухой Лог, также не проявляют корреляционной связи с Au.

В 2006-2007 г.г. ФГУП ЦНИГРИ выполнили глубокую переоценку золоторудного месторождения Сухой Лог с разработкой и утверждением новых кондиций и запасов по золоту. В результате изменены основные параметры рудных тел. В связи с этим интервалы с повышенной платиноносностью попадают в состав бедных (борт по золоту 0.5 г/т) и убогих (борт по золоту 0.2 г/т) руд. Следовательно, при промышленной отработке этих руд, при существующих технологиях, возможно попутное извлечение платины.

Однако остается открытым вопрос будет ли получена платина попутно в предусмотренной для золота технологии, поскольку: 1) остаются аналитические трудности точного и экспрессного определения ЭПГ в углеродсодержащих рудах; 2) не разработаны технологические схемы обогащения и извлечения платиноидов из этих руд; 3) платиновая минерализация характеризуется ультратонкой размерностью (менее 10 мкр) и большей частью находится в составе слюдисто-углеродистой массы бедных и убогих золотых руд.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00084-а и интеграционного проекта ИП-№31.

Литература

Немеров В.К., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Сухов Б.Г., академик Трофимов Б.А. Нанодисперсное состояние металлов и их миграция в углеводородных природных средах // Доклады Академии наук. 2009. Т.425. №2. С.233-236.

КОЛЛИЗИОННОЕ И ПОСТКОЛЛИЗИОННОЕ ЗОЛОТОЕ ОРУДЕНЕНИЕ В СТРУКТУРАХ ВОСТОЧНОГО ЗВЕНА МОНГОЛО-ОХОТСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ

Остапенко Н.С.

*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск,
e-mail: ostapenko_ns@mail.ru*

Рассматривается минерагения фрагмента территории Центрально-Азиатского подвижного пояса, размещающегося между Алдано-Становым (Сибирским) кратоном и Амурским композитным массивом. Он сложен дислоцированными и метаморфизованными палеозойскими и мезозойскими толщами терригенных пород, в составе которых присутствуют метавулканиды. Палеозойские толщи вмещают интрузии базит-гранитоидного ряда, крупные тела гранитоидов позднего палеозоя и серии мелких интрузий и даек мезозойского возраста. Вмещающими для распространенного здесь золотого оруденения являются как палеозойские терригенные и вулканотерригенные толщи пород, так и палеозойские гранитоидные интрузии [Остапенко, 2007].

В геодинамическом плане – это область формирования в раннем, среднем и позднем палеозое толщ океанических и морских осадков, а в последующем – область субдукции палеоокеанической плиты под жесткие структуры Сибирского кратона на севере и Амурского композитного геоблока на юге и коллизии жестких геоблоков в процессе закрытия палеоокеана с формированием складчато-надвиговой шовной структуры и метаморфизмом толщ [Тектоника..., 2004].

В тектоническом плане эта область характеризуется формированием крупных субширотных Южно- и Северо-Тукурингского лениаментов, конформных границ жестких структур, и систем оперяющих и пересекающих их поперечных и диагональных разломов, обусловивших делимость ее на блоки разного ранга с тектоническими границами [Тектоника..., 2004].

Следствием дислокационного метаморфизма осадочных толщ является высокая степень преобразования пород (будинаж, рассланцевание), примыкающих к северному и южному ограничивающим лениаментам, и в зонах отдельных поперечных (диагональных) разломов. Почти полное отсутствие в породах фаунистических остатков хорошей сохранности, фрагментарность их обнаружения, близость исходного литологического состава и неравномерный метаморфизм пород, отсутствие явно выраженных маркирующих горизонтов в толщах и высокая тектоническая нарушенность затрудняют стратификацию отложений, определение последовательности их формирования и мощностей. Именно поэтому на разных этапах изучения слагающие его осадочные комплексы относили условно то к докембрию, то к различным отделам палеозоя.

В отношении магматизма следует отметить разнообразие и разновозрастность его проявлений и неравномерность их распространения. Наиболее древние магматические породы – базальтоиды. Они сформировались на дне морей и океана и слагают горизонты в породах большей части свит разреза. В процессе метаморфизма толщ они были превращены в зеленые сланцы, пространственно тесно ассоциирующие с кремнистыми сланцами и кварцитами. В некоторых случаях исходный состав их соответствует андезибазальтам, андезитам и риолитам (С.Г. Агафоненко, 2002 г.). Аналогичные вулканиды более позднего времени в ограниченном количестве присутствуют в отложениях верхнего триаса. Раннемеловые вулканиды (андезиты, дациты, реже риолиты) несогласно перекрывают палеозойские отложения. Они обычно недислоцированы, и лишь у разломов отмечаются пологие изгибы слоистости. Эти породы образуют ряд вулканических зон, ассоциирующих с глубинными разломами.

Интрузивные комплексы также разновозрастны. Рассмотрим их на примере детально изученного нами Верхнеселемджинского золоторудного района Верхнего Приамурья. Самые

древние пластовые интрузии златоустовского комплекса имеют сложный состав – от базит-ультрабазитового до диорит-гранодиоритового и позднепалеозойский возраст, так как секут отложения свит нижней и средней частей палеозойского разреза, распространены фрагментарно, иногда тесно ассоциируют с палеобазальтами. Интрузии более молодых (251-254 млн лет, уран-свинцовое датирование, С.Г. Агафоненко и др., 2002 г) гранитоидов ингаглинского комплекса образуют крупные субизометричные в плане тела, секущие осадочно-метаморфическую толщу, в том числе осадки верхних свит палеозойских отложений.

Наиболее широко на рассматриваемой территории распространены интрузивные тела молодого (мелового) возраста. В приводораздельной части восточного фланга хребта Джагды закартированы довольно крупные тела (диаметр до 1-4 км) диоритов этого возраста, а на северном и южном его склонах – серии даек разнообразного состава: диоритовых и диабазовых порфиритов, плагиопорфиров, гранит-порфиров. Южнее, в полосе, прилегающей к долине р. Селемджи, распространены тела даек диабазовых и диоритовых порфиритов, штоков диоритов и плагиопорфиров, а также крупный Карауракский шток гранит-порфиров (риолитов). В среднем течении р. Б. Караурак нами обнаружен относительно локальный выход мезозойских среднезернистых гранодиоритов и порфиридных биотитовых гранитов, являющихся фрагментом предполагаемого по геофизическим данным [Рейнлиб, Романовский, 1975] под Токурским рудным полем мезозойского гранитоидного плутона с кровлей на глубинах 1.5-2 км.

На рассматриваемой территории распространена золоторудная минерализация, за счет денудации которой в долинах многих водотоков сформировались промышленные россыпи золота. С момента обнаружения Н.П. Аносовым в Приамурье первых промышленных россыпей (1860 год) началось выявление, изучение и оценка их коренных источников. В основном велись поиски богатых кварцево-жильных тел для старательской отработки. В результате был обнаружен ряд участков распространения таких жил. На наиболее крупных участках в начале и середине прошлого века велась приповерхностная разработка богатых жил (месторождения Харга, Ворошиловское, Поисковое, Ясненское, Сагур и другие) без детальной разведки их на глубину и фланги. Этот тип оруденения отнесен к малосульфидной золотокварцевой формации пирит-арсенопиритового минерального типа. Лишь в конце 60-х годов прошлого века было обращено внимание на возможность обнаружения промышленных тел с прожилково-вкрапленным оруденением на жильном месторождении Токур (1968 г., Н.С. Остапенко), на участке Маломыр (1970 г., В.Н. Лебедев), на Харгинском месторождении (Албынская зона, 1978 г., И.К. Билан) и началось их последующее изучение и оценка.

В 1985-90 годах в процессе изучения коренных источников россыпи по р. Угохан (северный склон хр. Джагды) нами было установлено в этом бассейне широкое распространение вкрапленной сульфидной (пиритовой) минерализации и более локально распространенной прожилково-вкрапленной золото-арсенопирит-кварцевой минерализации с выделениями свободного золота в гнездах арсенопирита. Наиболее богатые блоки дражной и старательской отработок россыпи р. Угохан совмещаются с местами распространения этого типа минерализации.

Выявленная вкрапленная и гнездово-вкрапленная пиритизация характерна для будин песчаников и алевролитов в пачках флишоидного переслаивания. Гнезда пирита ориентированы перпендикулярно удлинению будин и в аргиллиты не распространяются. В некоторых будинах и обломках пиритизированных метавулканитов количество пирита достигает 40%. Прожилковая пиритизация обычно наложена на более мощные пласты слабонерасчлененных песчаников и кварцитов. По данным проведенного штучного опробования для таких пород, а также для пирита, характерны повышенные содержания Pb, Zn, Cu, Ag, Se и As. Золото в таких породах присутствует в количествах 0.2-0.8 г/т, а в части штучков проб достигает 1-3.2 г/т. Арсенопирит-золото-кварцевая же минерализация Угохан-Баганджинского узла характеризуется иным геохимическим спектром – As, W, Pb, Au.

Наблюдения показали, что вкрапленная пиритизация в породах бассейна р. Угохан распространена от нижних отметок врезов гидросети (400-500 м) до отметок главного водораздела хр. Джагды (850-900 м), где она резко беднеет. Россыпи золота в водотоках узла берут начало с отметок рельефа 600-650 м и распространяются ниже до отметок вреза около 400 м. Они связаны с денудацией обоих типов минерализации и являются индикаторами ареала распространения минерализованных зон.

Генезис выделенной здесь гнездово-вкрапленной сульфидной минерализации до конца не ясен. Учитывая пространственную близость размещения обнаруженных сульфидоносных тел с линзовидными телами осадочных окисных железных руд с Mn и горизонтами базальтоидов (бассейны рек Угохан и Семертак), можно предположить гидротермально-осадочное формирование тех и других на дне океана, подобно современному формированию сульфидных и окисных руд у выходов флюидов в срединно-океанических хребтах или в островных дугах. В последующее время, в процессе стресса и динамометаморфизма на этапе коллизии жестких геоблоков (о чем свидетельствуют будинаж пачек переслаивания и перекристаллизация пород при рассланцевании), предположительно, произошли флюидная мобилизация и переотложение сульфидов в ослабленных зонах с концентрацией их в будинах, палеовулканитах и в трещинах среди компетентных пород. Часть сульфидов могла рассеяться в породах вышележащих уровней палеозойской толщи, а также в отложениях верхнего триаса, в которых тоже зафиксированы редкая вкрапленность пирита и прожилки кварца.

Проявления золото-арсенопирит-кварцевого жильного и жильно-прожилкового типа минерализации в этом и других рудных узлах Верхнеселемджинского рудного района пространственно совмещаются с ареалами даек и штоков мелового возраста. В работе [Остапенко, 2007] приведено детальное обоснование молодого возраста этой минерализации. Следует также отметить, что для жильных руд этого типа из месторождения Токур $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ изотопным методом установлен раннемеловой возраст адуляра из продуктивного парагенезиса основного рудного тела 121 ± 2 млн лет [Сорокин и др., 2011]. Таким образом, если первый тип минерализации можно считать предположительно гидротермально-метаморфогенным коллизионного этапа (PZ₃-MZ₁), то генезис широко распространенного второго – определенно считать магматогенно-гидротермальным позднемезозойским (раннемеловым) постколлизионным.

Литература

Остапенко Н.С. Основные факторы и механизм эндогенной концентрации золота (на примере месторождений Приамурья). Автореф. дисс. ...д.г.-м.н. Благовещенск, 2007. – 42 с.

Рейнлиб Э.Л., Романовский Н.П. Изучение купольно-магматических структур по геофизическим данным (на примере Верхнее-Селемджинского района) // Геология Дальнего Востока. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1975. С. 110-115.

Сорокин А.А., Остапенко Н.С., Пономарчук В.А., Травин А.В. Возраст адуляра из жил золоторудного месторождения Токур (Монголо-Охотский орогенный пояс, Россия): результаты датирования $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -методом. // Геология рудных месторождений. 2011. Т. 53. № 3. С. 297-304

Тектоника, глубинное строение и минерагения Приамурья и сопредельных территорий. Отв. ред. Шатков Г.А., Вольский А.С. – СПб: ВСЕГЕИ, 2004. – 190 с.

СВЯЗЬ ОРУДЕНЕНИЯ С МАГМАТИЗМОМ: НА ПРИМЕРЕ МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МОНГОЛИИ

Очир Гэрэл, Баяраа Батхишиг

Институт геологии и нефти, Монгольский государственный университет науки и технологии, Улаанбаатар, Монголия, e-mail: gerel@must.edu.mn

Связь медно-порфирового оруденения с магматизмом островных дуг и активных окраин континентов хорошо известна. Оруденелые штокверки и дайки ассоциируются с порфировыми гранитоидами. Важными металлогеническими параметрами этой связи являются: параметр A/CNK, согласно которому гранитоиды подразделяются на метаалюминиевые и пералюминиевые, степень окисленности (Redox индекс), тип гранитов (I, S, A), степень дифференцированности [Blevin, Chappel, 1992] и геохимические характеристики. Связь Cu-Mo и Cu-Au порфировых месторождений с гранитоидным магматизмом изучена на примере медно-молибденового месторождения Эрдэнэт и медно-золото-порфировых месторождений Шутээн и Оюу Толгой.

Геология и минерализация

Интрузии, с которыми ассоциируют с медно-порфировыми месторождениями, относятся согласно Л. В. Таусону к андезитовому геохимическому типу [Таусон, 1977]. Такие месторождения формируются в зонах субдукции. Эрдэнэтское медно-молибденовое месторождение находится в пределах Орхон-Селенгинского прогиба, выполненного вулканитами пермской Хануйской группы и мезозойскими вулканогенными и осадочными отложениями формаций Могод и Абзог. Вмещающими породами Эрдэнэтского месторождения являются амфибол-биотитовые граниты и гранодиориты триасового Селенгинского комплекса. Гранитоиды комплекса прорывают пермские вулканиты и в свою очередь прорываются порфировыми интрузиями, отнесенными к порфировой ассоциации [Коваль, Гэрэл, 1986]. Раннемезозойские вулканиты формации Могод близки по возрасту и составу порфировой ассоциации. Помимо Эрдэнэтского месторождения несколько рудных участков объединены в Эрдэнэтский рудный узел. Изменения представлены кварц-серицитовыми, реже преимущественно кварцевыми метасоматитами [Gerel, Munkhtsengel, 2005].

Месторождения Шутээн и Оюу Толгой находятся в Южной Монголии, в пределах Гурвансайханского островодужного терейна. Оруденелые зоны месторождения Шутээн связаны с вулcano-плутоническим карбоновым (321 ± 9 млн лет) комплексом кольцевой структуры. Восточная часть структуры представлена Шутээнским плутоном, сложенным диоритами, амфибол-биотитовыми гранодиоритами, гранитами и сиенитами, в западной части обнажаются андезиты и пирокласты, выделяемые в формацию Душин Овоо. Дайки, часто кольцевые, и мелкие штоки порфировых диоритов, монцодиоритов и гранодиоритов сосредоточены преимущественно в пределах Шутээнского плутона. Вмещающими породами являются нижнекарбоновые отложения формации Их шанх. Петрографические, геохимические и геохронологические характеристики свидетельствуют о близком времени формирования эффузивов и интрузивов Шутээнского комплекса. Медно-золото-порфировое оруденение локализуется в нескольких участках и сопровождается интенсивным гидротермальным окварцеванием вплоть до образования кварцевой шапки площадью до 20 км^2 . Оруденение относится к субвулканическому высокосульфидному типу с интенсивным выщелачиванием и представляет собой, по-видимому, верхнюю часть медно-порфирового месторождения [Bignall et al., 2005].

Месторождения Оюу Толгой объединяет несколько участков: Хьюго Даммет, Центральный, Южный и Юго-западный Оюу, Херуга и новые участки в зоне, вытянутой в северо-восточном направлении. Минерализация представлена медно-золото-порфировыми высокосульфидными системами. Позднедевонское (372 ± 1.2 млн лет) порфировое

оруденение сосредоточено в кварцевых монцодиоритах и связанных с ними базальтоидных вулканитах. Авгитовые базальты под главным надвигом вмещают порфировое оруденение в монцодиоритах. Изменения затрагивают вышележащие над надвигом алевролиты и далее базальты с экзотическим медным оруденением. Монцодиориты интродированы более поздними гранодиоритами. Вся система несогласно перекрывается нижнекарбонowymi осадочными отложениями и вулканитами. Аргиллизация развивается по авгитовым базальтам, дацитовым пепловым туфам и монцодиоритам [Kirwin et al., 2005].

Сравнительная характеристика металлогенических параметров

Сравнение основных металлогенических параметров гранитоидов месторождений порфирового типа показано на рисунках.

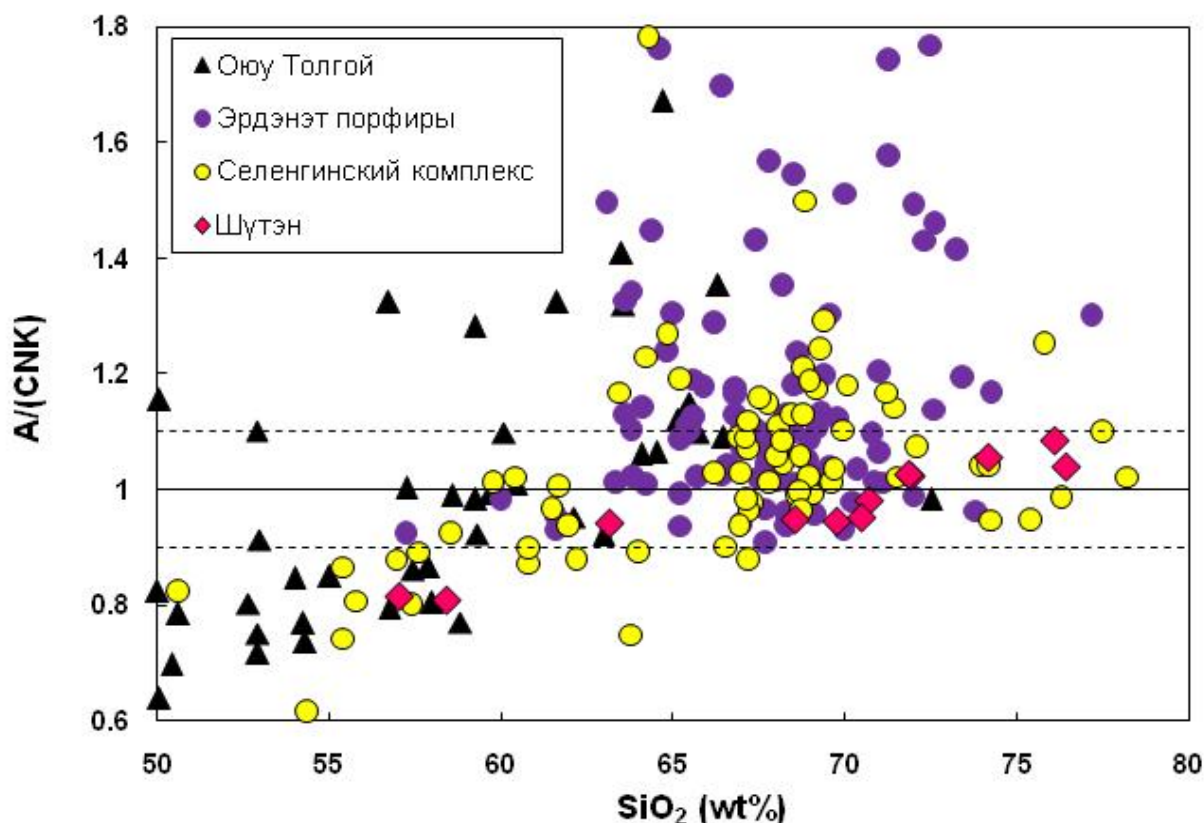


Рис. 1. Гранитоиды медно-порфировых месторождений на диаграмме A/(CNK) – SiO₂.

Гранитоиды Эрдэнэта, Шүтэна и Оюу Толгой метаалюминиевые и слабо пералюминиевые, и лишь измененные порфиры и базальты месторождения Оюу Толгой и порфиры Эрдэнэта характеризуются повышенными содержаниями алюминия и попадают в поле пералюминиевых составов (Рис.1)

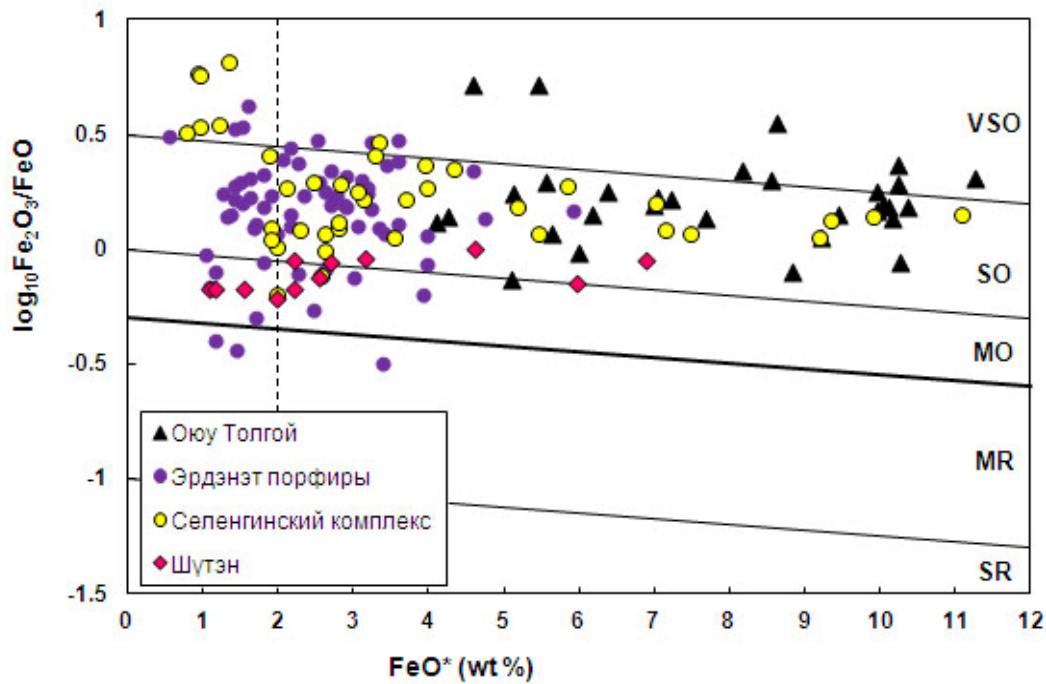


Рис. 2. Гранитоиды и вулканиты порфировых месторождений на REDOX диаграмме. Условные обозначения: SR – высоковосстановленные, MR – средневосстановленные, MO – среднеокисленные, SO – высокоокисленные, VSO – весьма высокоокисленные.

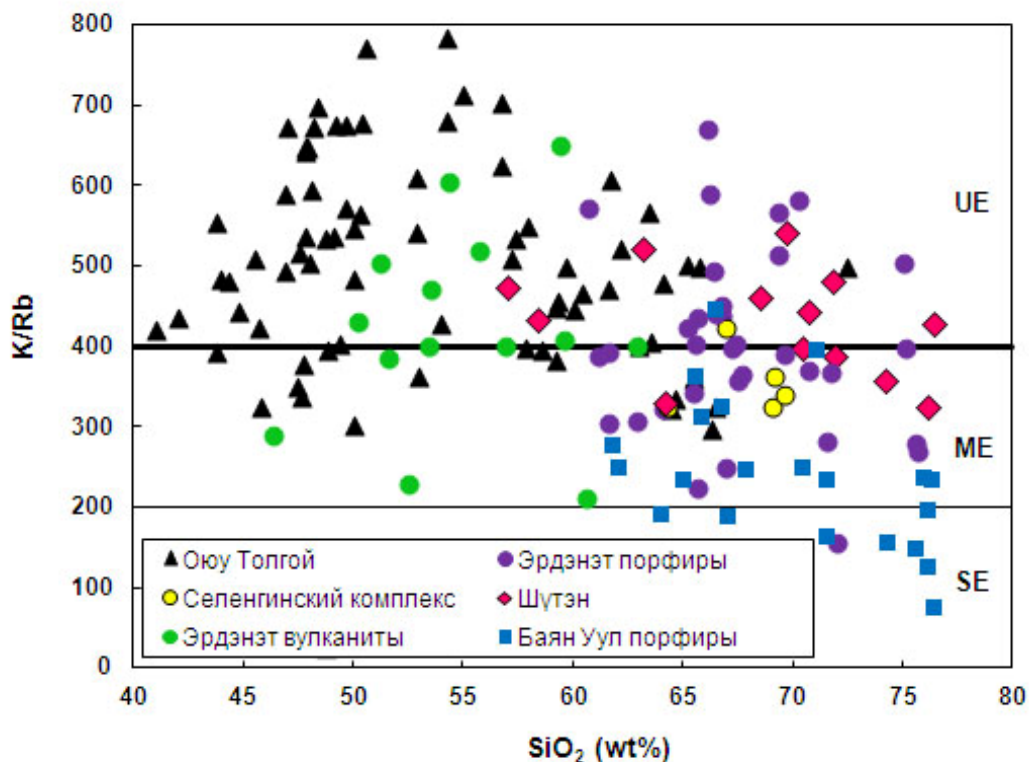


Рис. 3. Классификационная диаграмма K/Rb отношения и SiO₂. UE – недифференцированные, ME- среднедифференцированные, SE – глубоко-дифференцированные

Гранитоиды и вулканиты Cu-Au и Cu-Mo порфировых месторождений высокоокисленные и среднеокисленные, при этом гранитоиды крупных порфировых

месторождений Оюу Толгой и Эрдэнэт высокоокисленные, в то время, как гранодиориты и андезиты Шутэна среднеокисленные. Очень высокая степень окисленности характерна лишь для базальтов месторождения Оюу Толгой и габбро селенгинского комплекса (Рис. 2). Степень дифференциации также является весьма показательным критерием. Так, рудоносные породы Оюу Толгой, Эрдэнэта и Шутэна со значениями K/Rb отношения более 400 относительно слабо- дифференцированы, в то время, как порфиры близкого Эрдэнэту месторождения Баян Уул характеризуются большей степенью дифференцированности со значениями K/Rb отношения между 200 и 400 (Рис. 3).

Сравнительная характеристика металлогенических параметров показывает, что гранитоиды с медно-порфировым оруденением относятся к I типу, средне- и высококалиевых метаалюминиевых высоко- и среднеокисленных серий, формирующихся в субдукционных тектонических обстановках. При этом медно-золото-порфировые месторождения Оюу Толгой связаны с относительно слабодифференцированными, высокоокисленными, метаалюминиевыми сериями. Интрузии медно-молибденовых порфировых месторождений Эрдэнэта и Баян Уул представлены более дифференцированными, высоко- и среднеокисленными, слабо пералюминиевыми сериями. Гранодиориты Шутэнского медно-золото-порфирового месторождения также более дифференцированы по сравнению с монцодиоритами Оюу Толгой.

Литература

Коваль П. В., Гэрэл С. Вулканогенные ассоциации районов медно-порфирового оруденения Монголо Охотской внутриконтинентальной подвижной зоны // Геохимии вулканитов различных геодинамических обстановок. – Новосибирск: Наука, 1986. С. 69-93.

Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М.: Наука, 1977. – 280 с.

Bignall G., Batkhishig B., Tsuchiya N. Delgertsogt B. The Shuteen Cu-Au porphyry deposit. In: Geodynamics and Metallogeny of Mongolia with a special Emphasis on Copper and Gold Deposits. Seltmann, R., Gerel, O., & Kirwin, D (Eds). IAGOD Guidebook series 11, London. P. 216-221.

Blevin, P. L., and Chappell, B. W., 1992. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia. Trans. Roy. Soc. Edinburgh: Earth Sci., V. 83. P. 305-316.

Gerel O., Munkhtsengel B. Erdenetiin Ovoo Copper-Molybdenum Porphyry Deposit in Northern Mongolia. In: Porter, T.M. (Ed), - Super Porphyry Copper & Gold Deposits – A Global Perspective; PGC Publishing, Adelaide, 2005. V. 2. P. 525-543.
http://www.portergeo.com.au/publishing/superporphyry/supo_purchase.asp

Kirwin D.J., Forster I., Kavalieris I., et al. The Oyu Tolgoi copper-gold porphyry deposits8 South Gobi, Mongolia. Geodynamics and Metallogeny of Mongolia with a special Emphasis on Copper and Gold Deposits. Seltmann, R., Gerel, O., & Kirwin, D (Eds). IAGOD Guidebook series11, London, 155-168.

РАССЕЯННОЕ УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО ОСАДОЧНО-МЕТАМОРФИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССЕ МЕТАМОРФИЗМА (ПАТОМСКОЕ НАГОРЬЕ)

Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Будяк А.Е.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: budyk@igc.irk.ru*

В стратиграфических разрезах верхнего протерозоя Байкало-Патомского нагорья расположены пласты углеродсодержащих пород, включая метапелиты, с развитой метаморфической зональностью, относящейся к дистен-силиманитовой фациальной серии высоких давлений. Степень метаморфизма меняется от серицит-хлоритовой субфации зелёносланцевой фации до дистен-альмандиновой субфации зелёносланцевой фации [Петров, Макрыгина, 1975].

В центре Патомского нагорья опробованы и прослежены во всех метаморфических зонах метапелиты анангской свиты (группа «с») и метапелиты валюхтинской свиты (группа «в»), а также высокоуглеродистые и высококремнистые сланцы вачской свиты Жуинского безрудного горизонта, отобранные в обнажениях в районе р. Маракан из зон метаморфизма от зелёносланцевой до амфиболитовой фаций.

1. После исследования отобранного материала аналитическими методами установлено, что рассеянное углеродистое вещество (РУВ) метапелитов представлено нерастворимым углеродистым веществом (НУВ) и реликтами первичного органического вещества (битумоид), содержание которых в сланцах не превышало 0.00n %.

В процессе прогрессивного регионального метаморфизма происходит окисление углерода, что ведет за собой уменьшение содержаний валового углерода (C_{org}) в исходных сланцах к зонам высоких температур (амфиболитовая фация). Снижение содержаний углерода связано с восстановлением трёхвалентного железа: $C+2Fe_2O_3 \rightarrow CO_2+4FeO$. Вследствие чего в углеродсодержащих сланцах увеличивается отношение FeO/Fe_2O_3 в породах высоких фаций метаморфизма. Тем не менее, в высокоуглеродистых сланцах вачской свиты, обеднённых железом, валовое содержание углерода в метаморфических зонах изменяется незначительно.

2. Составы битумоидов (растворимая компонента РУВ сланцев) по данным ИКС в процессе метаморфизма аналогичны друг другу и представляют органические соединения класса углеводов сложных эфиров карбоновых кислот и спиртов, что свидетельствует о термоустойчивости соединений углерода в условиях метаморфизма.

3. В процессе идентификации органических соединений из битумоидов (хлороформенный экстракт) метапелитов, произведенной с помощью гидролитического расщепления эфиров и применения хроматографии (тонкослойная, газожидкостная), установлено, что компонентами всех фаций являются сложные эфиры карбоновых кислот, преобладающими среди которых являются пальмитиновая, стеариновая и олеиновая, что подтверждает бактериально-планктоногенное происхождение битумоидов как реликтов первичного органического вещества палеобассейнов докембрия.

4. В высокоуглеродистых сланцах вачской свиты содержания золота не превышают 0.00n г/т во всех зонах метаморфизма. Во фракциях асфальтенов хлороформенных битумоидов, экстрагированных из исходных сланцев, содержание золота по трём зонам метаморфизма варьирует в пределах 1.65-3.11 г/т. Вместе с тем, в концентратах НУВ, выделенных из сланцев вачской свиты, удалось обнаружить золото во всех зонах метаморфизма (2.38-3.28 г/т).

Очевидно, часть золота концентратов нерастворимого УВ (керогена) перешла во фракцию асфальтенов, которые являлись фрагментами керогенов в период диагенетических преобразований морских осадков.

5. В связи с низкими содержаниями сульфидов (пирита, пирротина) в сланцах вачской свиты удалось выделить беззольные концентраты НУВ из всех зон метаморфизма.

Высокоуглеродистые сланцы вачской свиты могут представлять эталонный объект для комплексного изучения нерастворимого УВ безрудных сланцев в процессе метаморфизма. В рамках этого направления была изучена сорбционная ёмкость беззольных концентратов НУВ по отношению к золоту, подтверждающая большую активность углерода в фации зелёных сланцев по сравнению с веществом из высокотемпературных зон метаморфизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-05-00084-а и Интеграционных проектов №31, №89, №2.7.2.

Литература

Петров Б.В., Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. – Новосибирск: Наука, 1975. – 342 с.

СООТНОШЕНИЕ ЗОЛОТОГО И СУРЬМЯНОГО ОРУДЕНЕНИЯ НА ОБЪЕКТАХ ЛУГОКАНСКОГО РУДНОГО УЗЛА, ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ

Редин Ю.О.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: redin.u@mail.ru*

Актуальной проблемой металлогении многих золоторудных районов является изучение пространственно-временных и генетических соотношений золотого и сурьмяного оруденения. Особенно это важно для районов, где широко проявлены золото-сульфидные, золото-сурьмяные и сурьмяно-ртутные месторождения (Енисейский кряж, Верхоянье, Восточный Казахстан и др.). Одним из таких типовых районов является и Восточное Забайкалье, где широко проявлены разной степени интенсивности золотая и сурьмяная минерализации. В настоящее время в Восточном Забайкалье насчитывается более 250 пунктов сурьмяной минерализации. Многие месторождения комплексные: помимо Au и Ag, ценными компонентами являются Sb, Cu, Pb, Zn и ряд других металлов. В Восточном Забайкалье сурьмяное оруденение развито в Урюмкан-Будюмканской структурно-формационной зоне (Газимурская зона сурьмяного оруденения). Она приурочена к области стыка полиметаллического, оловянно-вольфрамового и золото-молибденового металлогенических поясов С.С. Смирнова [1936]. Структурно-формационная зона и одноименный прогиб прослеживается в северо-восточном направлении на расстоянии около 200 км при ширине до 40 км [Васильев, 1995].

Лугоканский рудный узел расположен в Читинской области, в 180 км северо-восточнее с. Газимуровский Завод и, помимо собственного Лугоканского месторождения, включает в себя Солонеченское и Серебряное месторождения. На всех трех месторождениях проявлена в разной степени как сурьмяная, так и золотая минерализация. Сурьмяная минерализация представлена в одних случаях вкрапленностью, гнездами, минерализованными зонами антимонита в джаспероидах (Солонеченское месторождение), в других – прожилками и вкрапленностью сульфосолей свинца и сурьмы в песчаниках, алевролитах (Серебряное месторождение) и скарнах (Лугоканское месторождение). Проблема генезиса сурьмяной минерализации на этих месторождениях остается дискуссионной. Неясно, является ли она поздней, наложенной, не связанной с основным золоторудным процессом, или является заключительной стадией единого процесса формирования золото-сурьмяного оруденения.

Солонеченское месторождение локализовано в стратифицированном пласте джаспероидов и приурочено к Урюмкан-Будюмканскому глубинному разлому северо-восточного направления среди сланцево-карбонатных отложений быстринской свиты

нижнего кембрия. По плоскости разлома фиксируется пострудный надвиг гранитов на рудовмещающую сланцево-карбонатную толщу. Рудные тела имеют крутое падение и локализованы в брекчированных и окварцованных доломитах и джаспероидах. Минеральный состав сурьмяных руд следующий: главный рудный минерал – антимонит, второстепенные – пирит, арсенопирит, редкие – киноварь, аурипигмент, реальгар, сульфосоли свинца и сурьмы, блеклые руды и самородное золото.

Выделяются несколько минеральных разновидностей руд: антимонитовые, антимонит-кварцевые с тонкозернистым пиритом и арсенопиритом, флюорит-антимонит-кварцевые, пирит-арсенопирит-кварцевые с золотом. Наиболее ранними минеральными ассоциациями являются арсенопирит-пиритовая и кварц-карбонат-полиметаллическая с золотом. Отметим, что при минераграфических исследованиях аншлифов нами, как и предшественниками, самородное золото в антимоните не встречено. Но атомно-абсорбционным методом в монофракции антимонита золото установлено (табл. 1), наряду с серебром. Там, где происходит наложение сурьмяной минерализации на ранние сульфидные золотосодержащие руды, формируются золото-сурьмяные рудные тела.

Таблица 1.

Результаты атомно-абсорбционного анализа антимонитов Солонеченского месторождения (анализы выполнены в ИГМ СО РАН В.Г. Цымбалист, В.Н. Ильиной)

Номер пробы	Содержание Au в г/т	Содержание Ag в г/т
Сол-В-1	0.046	0.21
Сол-В-7	0.061	2.7
Сол-3-4	0.15	1.7
Сол-3-5	0.05	1.1

В геологическом строении *Серебряного месторождения* принимают участие песчаники, алевропесчаники и алевролиты с линзами известняков яковлевской свиты (D₂₋₃jak), смятые в антиклинальную складку, осложняющую Черенскую брахисинклиналь. Ось складки проходит в субширотном направлении, и в ее ядерной части вскрываются нижние отложения яковлевской свиты – алевролиты с прослоями песчаников и известняков. Осадочная толща прорвана дайками кислого и среднего состава, относящимися к шахтаминскому комплексу средне-верхнеюрского возраста. Дайки внедрились преимущественно согласно слоистости пород, в центральной части имеют пологое залегание с падением на юг в южном крыле антиклинальной складки и на север – в северном крыле. Большинство даек имеет зональное строение: краевые части сложены диоритовыми порфиритами, центральная же часть представлена гранодиорит-порфирами и плагиогранит-порфирами [Козлова и др., 2010].

Минералы сурьмы представлены в основном буланжеритом, джемсонитом, бурнонитом, менегинитом, редко ульманитом, робинсонитом и антимонитом. Буланжерит, джемсонит и бурнонит являются вторыми по распространённости среди рудных минералов. Слагают, как правило, ксеноморфные зерна и минеральные агрегаты, которые цементируют катаклазированные зерна пирита, арсенопирита, сфалерита, галенита и самородного золота. В целом они характеризуются достаточно «чистым» химическим составом в отношении элементов-примесей. В сульфосолях атомно-абсорбционным методом установлены повышенные содержания серебра (табл. 2) и меньшие концентрации золота. Золото в сульфосолях присутствует, видимо, в виде механической примеси.

Следует отметить, что в большинстве случаев наиболее богатое золотое оруденение приурочено к зонам трещиноватости, брекчирования и катаклаза. Выделяются две ассоциации: 1) золото-висмут-теллуридная и 2) золото-полисульфидная. Сурьмяная минерализация на месторождении Серебряное является наиболее поздней, проявленной на рудном этапе, низкотемпературной, серебряносодержащей, наложенной на ранние сульфидные золотосодержащие руды.

Результаты атомно-абсорбционного анализа сульфосолей Серебряного месторождения
(анализы выполнены в ИГМ СО РАН В.Г. Цымбалист, В.Н. Ильиной)

Номер пробы	Содержание Au в г/т	Содержание Ag в г/т
La537/72.5 джемсонит	0.51	47
La539/140 буланжерит	0.31	148
La539/141.8 буланжерит	1.0	78

Лугоканское месторождение имеет длительную историю формирования, наблюдается неоднократное переотложение рудного вещества, связанное с наложением относительно низкотемпературных и поздних ассоциаций на более высокотемпературные и ранние. Первоначально месторождение было отнесено к скарновой формации [Кормилицын, Иванова, 1968; Скурский, 1996]. По мнению других исследователей [Сизых, Сизых, 2001; Бессонов, 2009] Лугоканское месторождение является типичным представителем медно-порфировой формации. Руды Лугоканского месторождения характеризуются разнообразным минеральным составом. В рудах установлено более 40 рудных минералов, в том числе 30 гипогенных. К числу главных рудообразующих минералов принадлежат пирит, халькопирит, к второстепенным относятся арсенопирит, магнетит, гематит, марказит, блёкляя руда, менее распространены молибденит, галенит, сфалерит, висмутин, пирротин, борнит, буланжерит, джемсонит, редко встречаются самородные золото, серебро и висмут, тетрадимит, теллуrowисмутит, антимонит, графит и другие. Антимонит установлен предшественниками в штуфе, отобранном из отвалов шурфа. Он представлен крупнокристаллическим агрегатом в окварцованном доломите.

Проведенные исследования подтверждают, что сурьмяная минерализация объектов Лугоканского рудного узла является наиболее поздней низкотемпературной, проявленной на рудном этапе, она наложена (структурный фактор) на ранние сульфидные золотосодержащие руды.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №10-05-00677 и неоценимой помощи руководства и геологов ООО «Востокгеология».

Литература

Бессонов Н.Н. Выделение молибден-медно-порфирового типа оруденения на территории Юго-Восточного Забайкалья // Вестник Читинского государственного университета, 2009, №1 (52). С. 12-19.

Васильев В.Г. Сурьмяные месторождения // Месторождения Забайкалья / Под ред. акад. Н.П. Лаверова (в 2 кн.). – М: Геоинформмарк, 1995. – т. I, кн. II. С. 67-75.

Козлова В.М., Федорова А.А., Чернышева Н.Е. Особенности метасоматоза и вещественный состав руд рудопроявления Серебряное (Лугоканский рудный узел, Восточное Забайкалье) // Геология и минерагения Забайкалья: сборник докладов и статей к научно-практической конференции, посвященной 60-летию ФГУГП «Читагеолсъемка». – Чита: ЗабГГПУ, 2010. С.192-200.

Кормилицын В.С., Иванова А.А. Полиметаллические месторождения Широкинского рудного поля и некоторые вопросы металлогении Восточного Забайкалья. – М: Недра, 1968. – 176 с.

Сизых В.И., Сизых В.И. Рудоносность постколлизонных структур Забайкалья // Тезисы докладов международной научной конференции. (VII Чтения А. Н. Заварицкого): Постколлизонная эволюция подвижных поясов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. http://www.igg.uran.ru/Publications/ZAV_2001/fr_top.htm

Скурский М.Д. Недра Забайкалья. – Чита: ЧитГТУ, 1996. – 692 с.

Смирнов С.С. Схема металлогении Восточного Забайкалья // Проблемы Советской геологии. 1936. Т. 4. № 10. С. 846-864.

ПОТОК РАССЕЙНИЯ В КООРДИНАТАХ ПРОСТРАНСТВА-ВРЕМЕНИ

Романов В.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: romanov@igc.irk.ru

Окружающий нас мир содержит три пространственных измерения – длину, ширину и высоту, т.е. объем ($V=m^3$). Потоки рассеяния представляют нам уникальную возможность в геологической науке использовать **четвертое измерение** – время ($T = 1\text{год} = 31.536 \cdot 10^6 \text{сек}$) и перейти к новой единице – стоку отдельно взятого элемента в размерности **г/сек**.

Отбор проб по потокам рассеяния осуществляется обычно согласно инструкции [1983]. В ней единый по своей сути поток [Романов, 2002] разделен на два самостоятельных вида: литогеохимический (механический перенос вещества в виде взвешенного в воде материала или вещества, транспортируемого водотоком по дну, т.е., для краткости, донки) и гидрогеохимический (отбор проб воды, т.е. переносимого в виде раствора вещества). При таком отборе не учитываются такие важные для дальнейших количественных расчетов показатели гидрологического режима опробуемых рек, как **время** и динамика поверхностного водного потока (модули стока взвесей и воды, соответственно, $Ro = \text{кг/сек}$ и $v = \text{л/сек с } 1 \text{ км}^2$). Сведения об этих параметрах необходимы для определения величины ежегодного слоя денудации картируемой по потокам рассеяния территории – $\Delta h = \text{мм/год}$. При ее определении вводится четвертое измерение и объемная размерность, которая характеризует переход от площади денудированного речного бассейна к кубометрам выносимого при стоке с суши вещества: как известно, прогнозные ресурсы любого металла (полезного ископаемого) рассчитываются не на площадь, а на объем. Следовательно, количество выносимого потоком рассеяния элемента можно рассчитать, исходя из минимального объема «стекающего» вещества – $1 \text{ м}^3/\text{год}$. Один кубический метр выносимого вещества следует представить в виде площади в 1 км^2 , денудированной водным потоком на 1 мкм/год ($1 \text{ м}^3/\text{год} = 1 \text{ км}^2 \times 1 \text{ мкм/год} = 1 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \times 1 \cdot 10^{-6} \text{ м/год}$).

При определении величины прогнозных ресурсов металлов на практике используются приближенно-количественные аналитические данные по содержаниям элементов в потоке рассеяния. По ним рассчитываются *специфические* (определяются для **фракции** [Соловов, 1990]) фоновые концентрации элементов, т.е. они искусственно выделены на основе проведенных опытно-методических работ. При фракционировании мы получаем усиление полезного сигнала для одних элементов и его ослабление – для других. Но нам нужен не расчетный фон, а природные содержания элементов, обусловленные разрушенными коренными породами, т.к. они обеспечивают минимальные содержания элементов в потоке рассеяния.

Перед нами стоит задача построить модель по фактическим данным, соответствующим действительному потоку рассеяния. Иногда проверка построенных моделей не всегда возможна, особенно в тех случаях, когда получение фактических данных затруднено или невозможно. Для нашей модели потока рассеяния получение фактических данных затруднений не вызывает, следует только провести полевое опробование по предложенной ранее методике [Романов, 2008].

Если мы за основу принимаем, что поток рассеяния образуется в результате процесса выветривания, главную роль в котором играют вода и климат, и вода же транспортирует в конечные бассейны денудации разрушенный в зоне гипергенеза исходный материал коренных пород, то деление на два поисковых метода, гидро- и литогеохимический, абсурдно: вода транспортирует разрушенный материал пород в виде раствора, взвесей и волочения по дну, т.е. это – одно целое. Следовательно, отбирать 3 фазы единого целого следует в одной точке водотока с проведением замеров его гидрологических параметров.

При таком отборе проб исчезают проблемы, характерные для методики, закрепленной в Инструкции: методика отбора исходного материала проб едина (исчезает

фракционирование), а количественная оценка аномальной площади проводится по трем фазам потока рассеяния, отобранным в одной точке водотока. Анализ проб следует проводить количественными методами, т.к. возрастает значимость каждой отдельной пробы.

При построении модели выделяются основные, доминирующие факторы, а второстепенные отбрасываются. На их основе строится алгоритм, программа, использование которой позволит в дальнейшем сделать нужную корректировку для получения объективного знания об изучаемом объекте. Для потоков рассеяния такая модель будет не статичной, а динамичной: в течение года изменяются циклы стока воды – межени, весеннее половодье, дождевые паводки. Однако из года в год они повторяются, поэтому за единицу для расчетов и принимается один год.

Исходные для расчетов по предлагаемой методике основные данные можно разделить на три вида:

1. Полевые – отбор проб из трех фаз потока по объему: 1.0 л отфильтрованной воды; для представительности пробы взвесей следует фильтровать не менее 3-5л воды; 0.1 дм³ влекомого по дну материала, т.е. донку. В точке отбора проб обязательно замеряются: количество транспортируемых водой взвесей, площадь сечения водотока и скорость течения воды. Эти параметры необходимы для определения **расчетных величин**: модулей стока воды, взвесей и ежегодного слоя денудации, а также коэффициентов водной миграции элементов (K_3 =%), стока элементов в размерности г/сек, и, в конечном счете, величины прогнозных ресурсов (P_3 = т).

2. Аналитические – данные **количественных** определений содержаний элементов в воде, взвесах и донке. Необходимо также определение количества вещества, выносимого водой в растворе, что делается методом выпаривания в лабораторных условиях.

3. Литературные – на первом этапе исследований к таким данным могут быть отнесены: величины кларковых содержаний элементов в разновидностях пород, слагающих исследуемую территорию, и их плотность [Справочник, 1990]; содержания элементов в речных водах [Ветров, Кузнецова, 1997]; плотность донных отложений [Овчинников, Карнаухова, 1985].

Расчеты начинаем с определения величин ежегодного слоя денудации и коэффициентов стока элементов во взвесах и растворе. Затем выделяем аномальные содержания элементов в трех фазах потока рассеяния и по ним проводим расчеты с целью определения величин прогнозных ресурсов категории P_3 . Вклад вмещающих пород при этом исключается.

Формулы для расчетов. Ежегодный слой денудации. $\Delta h = Q/S \times d$, где: Δh – ежегодный слой денудации, мм/год; Q – величина стока вещества в целом, т; S – площадь, дренируемая водотоком, м²; d – плотность вещества в потоке (принимается равной 1,6 т/м³ [Овчинников, Карнаухова, 1985]). **Определение величины Q .** $Q_p = S \times v \times T \times p$, где: Q_p – величина стока вещества в растворе, т; S – денудированная площадь, км²; v – модуль стока воды, л/сек с 1 км²; T – 1 год времени, 31,536·10⁶ сек; p – вес сухого остатка, г/л. $Q_b = R_0 \times T$, где: Q_b – величина стока вещества во взвесах, т; R_0 – модуль стока взвесей, кг/л (или г/л); T – см. выше. Q_d – величина стока вещества, транспортируемого водотоком по дну, т, принимается равной 1/10 стока вещества во взвесах [Лопатин, 1952]. $Q = Q_p + Q_b + Q_d$ – суммарная величина стока вещества за год, т. **Определение величин коэффициентов водной миграции элементов.** $K_3 = Q_{3p} \times 100/Q_3$, где: K_3 – коэффициент водной миграции, т.е. стока элемента в растворе, %; Q_{3p} – годовой вынос элемента в растворе, г/год; Q_3 – годовой вынос элемента в растворе и во взвесах, г/год. Величина стока элемента определяется умножением его содержания в воде (г/л) на ее годовой сток (л/год); аналогично и по взвесям – содержание элемента в них (г/т) умножаются на годовой вынос вещества во взвесах (г/год). Их сумма дает величину годового стока рассчитываемого элемента и по пропорции (Q_3 – 100%, Q_{3p} – x . $x = Q_{3p} \cdot 100/Q_3$, где x – это K_3) определяется коэффициент его водной миграции. При расчетах следует учитывать сток воды по месяцам. *Количественная оценка и изображение результатов количественной оценки оруденения в координатах пространства – времени.* При таких расчетах, в которых

учитывается четвертая координата и вклад коренных пород, определяемый для содержаний элементов в каждой фазе потока рассеяния, дополнительных формул не требуется (см. ниже). Перспективная на оруденение площадь на основе ГИС-технологий изображается в формате 3D, а в ее центре ставится величина прогнозных ресурсов, рассчитанная на глубину в 1 м с использованием четвертой координаты.

Методика количественных расчетов.

Исходные данные: допустим, что исследователем в пределах опоискованной территории выделен «аномальный» водоток, дренирующий бассейн водосбора в 10 км^2 , сложенный породами среднего состава – андезитами. Отбор проб проводился в августе месяце, когда сток воды составляет 22% (выше среднемесячного в 2.64 раза). Проведены замеры гидрологических параметров водотока. Получены аналитические данные содержаний элементов в воде и взвесах, а также лабораторные данные по величине сухого остатка. Из анализа геолого-структурного строения исследуемой территории и ее металлогении предполагается наличие в ее пределах полиметаллического оруденения, т.е. используются данные по содержанию цинка и свинца.

Исходные для дальнейших расчетов лабораторные данные **количественных** анализов и данные полевых исследований: $d_{\text{пр}}=1.6 \text{ т/м}^3$ [Овчинников, Карнаухова, 1985]; $d_{\text{анд}}=2.8 \text{ т/м}^3$ [Справочник, 1990]; $Zn_p=9.2 \text{ мкг/л}$; $Pb_p=0.92 \text{ мкг/л}$; $Zn_v=132 \text{ г/т}$; $Pb_v=73.4 \text{ г/т}$; **вес сухого остатка – $p=35 \text{ мг/л}$; $S=10 \text{ км}^2$; $v=10 \text{ л/сек с } 1 \text{ км}^2$; $R_0=10 \text{ г/сек}$.**

В качестве исходных данных для выделения аномальных содержаний элементов принимаются кларковые величины концентраций цинка и свинца в породах среднего состава. Они равны: для **Zn – 72 г/т**, для **Pb – 15 г/т**, [Справочник, 1990]. На первом этапе исследований для выделения аномалий можно также ориентироваться на средние содержания элементов в речных водах [Ветров, Кузнецова, 1997]: для **Zn** они равны **2 мкг/л**, для **Pb – 1 мкг/л**.

Сравнение полученных нами аналитических данных с литературными данными показывает, что в рассматриваемом потоке рассеяния аномальными являются содержания цинка в воде (превышение в 4,6 раза), а свинца – во взвесах (превышение в 4,9 раза).

Проведем расчеты по приведенным выше формулам.

В растворе вещества за год будет вынесено: $Q_p = S \times v \times T \times p = (10 \text{ км}^2 \times 10 \text{ л/сек с } 1 \text{ км}^2) \times 31.536 \cdot 10^6 \text{ сек} \times 35 \text{ мг/л} = 31.536 \cdot 10^8 \text{ л} \times 35 \text{ мг/л} = 110.4 \cdot 10^9 \text{ мг/год} = \mathbf{110.4 \text{ т/год}}$. Во взвесах эта величина будет равна: $Q_v = R_0 \times T = 10 \text{ г/сек} \times 31.536 \cdot 10^6 \text{ сек} = 315.4 \cdot 10^6 \text{ г/год} = \mathbf{315.4 \text{ т/год}}$. Волочение по дну обычно составляет 0,1 от количества вещества, переносимого во взвесах [Лопатин, 1952]: $Q_b = \mathbf{31.5 \text{ т/год}}$. Следовательно, в целом водотоком будет вынесено вещества за 1 год $Q = Q_p + Q_v + Q_b = 110.4 \text{ т/год} + 315.4 \text{ т/год} + 31.5 \text{ т/год} = \mathbf{457.3 \text{ т/год}}$.

Таким образом, величина ежегодного слоя денудации для рассматриваемого речного бассейна, площадь которого переведена в размерность м^2 ($1 \text{ км}^2 = 1 \cdot 10^6 \text{ м}^2$), будет равна: $\Delta h = Q/S \cdot d = 457.3 \text{ т/год} : (10 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \times 1.6 \text{ т/м}^3) = 28.6 \cdot 10^{-6} \text{ м/год} = \mathbf{28.6 \text{ мкм/год}}$.

Далее определим коэффициенты водной миграции цинка: $K_z = Q_{zp} \times 100 / Q_z$. Вначале определим его количество, стекаемое в воде и взвесах за год: $Q_{zn} = (9.2 \text{ мкг/л} \times 100 \text{ л/сек}) \times 31.536 \cdot 10^6 \text{ сек} = 29013.1 \cdot 10^6 \text{ мкг/год} = 29.013 \text{ кг/год}$; $Q_{zn} = 132 \text{ г/т} \times 315.4 \text{ т/год} = 41632.8 \text{ г/год} = 41.633 \text{ кг/год}$. Таким образом, за год поток рассеяния вынесет в транспортируемом по дну материале **2.268 кг/год** цинка ($Q_{zn} = 72 \text{ г/т} \times 31.5 \text{ т/год} = 2.268 \text{ кг/год}$), а его годовой вынос в целом составит **72.914 кг/год**. Следовательно, коэффициент водной миграции **цинка** составит **39.8%**: $K_{zn} = (29.013 \text{ кг/год} \times 100\%) : 72.914 \text{ кг/год} = 39.8\%$. Для взвесей коэффициент будет равен 57.1%: $K_{zn} = (41.633 \text{ кг/год} \times 100\%) : 72.914 \text{ кг} = \mathbf{57.1\%}$.

Проведем аналогичные расчеты для свинца. $Q_{pb} = (0.92 \text{ мкг/л} \times 100 \text{ л/сек}) \times 31.536 \cdot 10^6 \text{ сек} = 2.901 \text{ кг/год}$; $Q_{pb} = 73.4 \text{ г/т} \times 315.4 \text{ т/год} = 23.15 \text{ кг/год}$; $Q_{pb} = 15 \text{ г/т} \times 31.5 \text{ т/год} = 0.47 \text{ кг/год}$, а в целом – **26.52 кг/год**. Следовательно, его коэффициент водной миграции будет равен **10.9%**: ($K_{pb} = (2.901 \text{ кг/год} \times 100\%) : 26.52 \text{ кг/год} = 10.9\%$), а для взвесей - **87.3%**: ($K_{pb} = (23.15 \text{ кг/год} \times 100\%) : 26.52 \text{ кг/год} = 87.3\%$).

Расчет величины прогнозных ресурсов будем определять для минимального объема предполагаемого рудного тела - 1м^3 . Вначале надо рассчитать количество свинца и цинка, поступающее в поток рассеяния в первую очередь из вмещающих пород и только затем - из предполагаемого рудного тела. Для площади речного бассейна в 10 км^2 **объем андезитов**, разрушенных на $\Delta h = 28.6\text{ мкм/год}$ и занимающих 9 км^2 (1 км^2 – предполагаемое рудное тело), составит **$257.4\text{ м}^3/\text{год}$** , а предполагаемого **рудного тела – $28.6\text{ м}^3/\text{год}$** .

Рассмотрим наиболее *простой вариант* количественной оценки, при котором расчет проводится на сток элемента не за 1 секунду, а за 1 год. При определении коэффициентов водной миграции мы рассчитали величины годового фактического выноса рассматриваемых элементов. Они равны: для цинка – 72914 г/год , для свинца – 26560 г/год . Вынос же этих элементов из вмещающих пород, андезитов, составляет, соответственно (суммарно по 3 фазам потока), 52550 г/год и 11086 г/год . Следовательно, содержание цинка в 1 кубометре предполагаемого рудного тела будет равно 712 г/м^3 : $[(72914\text{ г/год} - 52550\text{ г/год}) : 28.6\text{ м}^3/\text{год} = 712\text{ г/м}^3]$, или с учетом стока воды по месяцам – 270 г/м^3 , что составит **270т** на 1м углубки (умножаем на 10^6 , т.к. $1\text{ км}^2 \times 1\text{ м} = 1 \times 10^6\text{ м}^3$); для свинца эти величины будут, соответственно, равны 541 г/м^3 или **541т** на 1м углубки.

Например. Полученные нами данные расчетов несколько меньше запасов этих элементов на таком полиметаллическом месторождении, как ново-широкинское, где на глубину в 1м они составляют: для цинка – 295т (по потоку – 270т), для свинца – 667т (по потоку – 541т) [АИФ, №42 от 14 октября 2010 г.]. Его площадь мы приравняли к 1 км^2 , что сопоставимо с таким известным месторождением как брокен-хилл (австралия), площадь которого составляет 1.8 км^2 ($7300\text{ м} \times 250\text{ м}$, [Горная энциклопедия, стр. 290-291]).

Разработка представленной в данной работе методики количественной оценки оруденения по потокам рассеяния стала возможна только при использовании **четвертой координаты – времени**. Размерность г/сек является расчетной величиной и не зависит от времени отбора проб. Она зависит только от скорости стекания вещества и заложена в таких гидрохимических параметрах, как модули стока воды, взвесей и ежегодного слоя денудации речного бассейна. Использование четвертой координаты в геологии (в данном случае – для потоков рассеяния) является инновационным. По мере использования программы в расчет могут быть введены и другие параметры – климат, транспирация, ландшафт и т.д.

Основной вывод: существующую Инструкцию по геохимическому методу поисков месторождений полезных ископаемых по потокам рассеяния необходимо менять.

Литература

Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. - Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГИМ, 1997. – 234 с.

Горная энциклопедия / Гл. ред. Козловский Е.А. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1989, Т. 1. – 560 с.

Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений / М-во геологии СССР. – М.: Недра, 1983. – 191 с.

Лопатин Г.В. Наносы рек СССР - М.: Географгиз, 1952. – 368 с.

Овчинников А.А., Карнаухова Г.А. Прибрежные наносы и донные отложения Братского водохранилища. – Новосибирск: Наука, 1985.– 132 с.

Романов В.А. Потоки рассеяния: сток вещества с суши и водная миграция элементов // Отечественная геология. 2002. № 5-6, С. 46-50.

Романов В.А. Потоки рассеяния: теория, методика и практика. Пути дальнейшего развития // Отечественная геология. 2008. № 1. С. 78-82.

Соловов А.П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. – М.: Недра, 1990. – 294 с.

Справочник по геохимии / Войткевич Г. В. и др. – М.: Недра, 1990. – 480с.

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА В РАССЕЯННОМ УГЛЕРОДИСТОМ ВЕЩЕСТВЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ

Романова А. С., Развозжаева Э.А.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск,
e-mail: asr@lenta.ru*

Одной из проблем органической геохимии является изучение роли углеродистого вещества (УВ) черносланцевых толщ в процессах рудообразования.

Рассеянное углеродистое вещество (РУВ) состоит из растворимой компоненты – битумоида и нерастворимого углеродистого вещества (НУВ) – керогена. Кероген – основной компонент РУВ углистых сланцев, равномерно распределенный по всему объему. Нерастворимое углеродистое вещество представляет собой разупорядоченные неструктурированные формы углерода. Битумоид присутствует в незначительных количествах (0.00n %) и является реликтами первичного УВ осадков.

Целью представленной работы является выявления закономерности распределения микроэлементов в углеродистом веществе черносланцевых пород. Объектом исследования было выбрано детально изученное месторождение Сухой Лог.

Месторождение Сухой Лог расположено в пределах Байкало-Патомского нагорья Бодайбинского рудного района. Локализовано в углеродистых карбонатно-терригенных породах хомолхинской свиты средне-верхнерифейского возраста, метаморфизованных в условиях зеленосланцевой фации регионального метаморфизма.

Исследование углеродистого вещества проводилось на образцах отобранных из керна скважин 51р и 109р месторождения Сухой Лог [Евсеев и др., 2008]. В процессе исследований было выделено и проанализировано углеродистое вещество (растворимая и нерастворимая части) сланцев подрудной (ПР), подрудной минерализованной (ПРМ), рудной (Р), надрудной минерализованной (НРМ) и надрудной (НР) зон месторождения.

Экстракция битумоидов и групповой состав осуществлялись по классической схеме, принятой в органической геохимии. Выделение нерастворимого углеродистого вещества производилось с помощью метода флотации с петролейным эфиром.

Определение концентраций элементов (Au, Ag, V, Cu, Zn, Ni) осуществлялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ВостСибНИИГГиМС) Полученные данные по распределению элементов по фракциям битумоидов: асфальтогеновые кислоты (АК), асфальтены (АСФ), углеводороды (УВ), бензолные смолы (БС) и спиртобензолные смолы (СБС), показывают, что концентрации металлов варьируют в очень широких пределах [Евсеев и др., 2008]. Наибольшие концентрации рудных и сопутствующих компонентов связаны с фракциями асфальтогеновых кислот и асфальтенов [Развозжаева и др., 2011]. Предполагается, что эти связи являются реликтовыми и отражают первичное соотношение металлов и битумоидов в УВ черных сланцев [Немеров, Развозжаева, 1987].

В приведенном ряду одним из наименее изученных элементов, несмотря на свою информативность, является Zn. Содержания металла в битумоидах варьируют от 0.4 до 2800 г/т (табл.). Наибольшие концентрации металла, как и предполагалось, обнаружены в асфальтогеновых фракциях, так как асфальтены в наибольшей степени предрасположены к концентрированию микроэлементов. Они являются высокомолекулярными полимерами, в составе которых содержатся гетероэлементы (S, N, O), которые могут образовывать связи с металлами.

Одной из основных задач, поставленных в работе, было изучение нерастворимого углеродистого вещества. Проведенные исследования показали, что наибольшее содержание цинка (метод атомно-эмиссионной спектроскопии) регистрируется в надрудной (14000 г/т) и в подрудной (11000 г/т) зонах, то есть в породах претерпевших наименьшие изменения, связанные с рудным процессом. В рудной зоне месторождения, содержания цинка в керогене имеет наименьшую концентрацию (110 г/т). Эти данные представляют особый интерес,

ввиду того, что фоновые содержания цинка в объеме пород в целом на месторождении, независимо от зоны метасоматических преобразований, имеют абсолютно равномерное распределение (рис.).

Таблица
Содержание цинка во фракциях битумоидов, г/т.

Зона	Фракции битумоидов				
	УВ	БС	СБС	АК	АСФ
Надрудная	6.0	3.0	20	130	320
Надрудная минерализованная	0.6	1.0	35	40	2800
Рудная	0.4	4.0	20	730	240
Подрудная минерализованная	2.5	120	150	220	960
Подрудная	3.0	1.5	120	310	830

Примечание: УВ – углеводороды, БС – бензольные смолы, СБС – спиртобензольные смолы, АК – асфальтогеновые кислоты, АСФ – асфальтены.

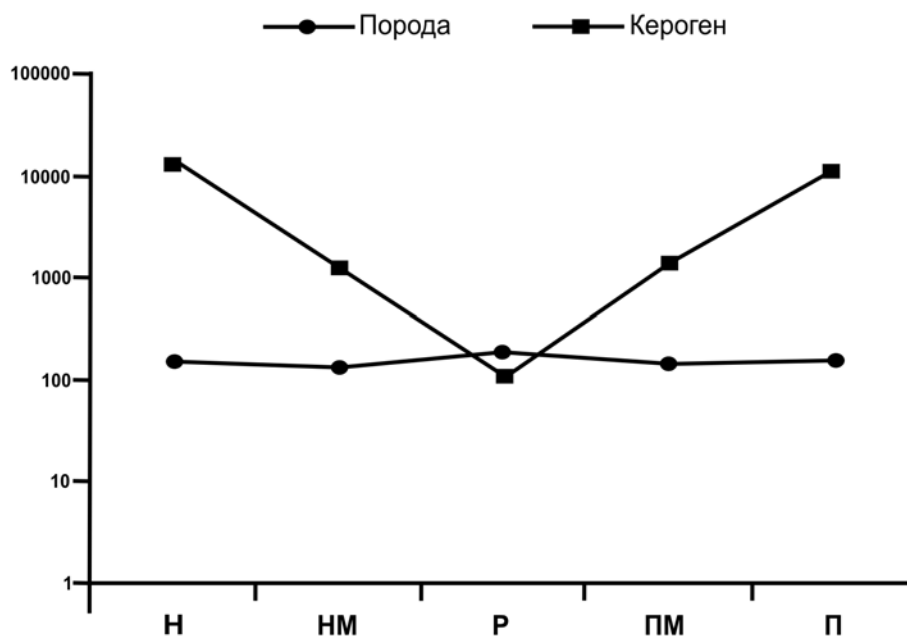


Рис. Распределение цинка в керогене и породе, г/т.
Зоны: н – надрудная, нм – надрудная минерализационная, р – рудная, пм – подрудная минерализованная, п – подрудная.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) Битумоид выполняет транспортную функцию для металлов (в т.ч. Zn) и участвует в процессе формирования геохимической специализации черносланцевой толщи.

2) Усиление термодинамического градиента (региональный метаморфизм зеленосланцевой фации) приводит к деструкции органического вещества катагенного флюида. Обогащение металлами керогена вмещающих пород месторождения происходит благодаря сорбционной активности последнего.

3) Резкое снижение концентрации цинка в рудной зоне, вероятно, связано с изменением структуры керогена и последующим его отторжением. Кислый флюид, с которым связан рудный метасоматоз в пределах месторождения, возможно, приводит к

перераспределению рудного вещества с последующим осаждением на поверхности сульфидных минералов в пределах зоны рудогенеза, а также слюд (серицит, мусковит, парагонит), которые характеризуются высокой сорбционной способностью.

4) Факт отсутствия роста содержаний Zn в керогене рудной зоны месторождения свидетельствует также о перераспределении вещества в рудном процессе непосредственно внутри черносланцевого горизонта, вмещающего оруденение, без участия ювенильного источника.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11-05-00084-а и интеграционного проекта ИП-№31.

Литература

Евсеев В.В., Немеров В.К., Серебренникова О.В. Особенности состава органического вещества и распределения редких металлов в древних черносланцевых формациях Сибири // Нефтегазовое дело, 2008. http://www.ogbus.ru/authors/Evseev/Evseev_1.pdf

Немеров В.К., Развозжаева Э.А. Геохимическая характеристика позднедокембрийских черносланцевых толщ Байкало-Патомского нагорья // Геохимия, минералогия и литология черных сланцев, Сыктывкар, 1987. С. 26-27

Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Таусон В.Л., Будяк А.Е. Формы золота в геополимерах углеродистых сланцев (Патомское нагорье, Восточная Сибирь) // Геохимия. 2011. №9. С. 998-1004.

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ РТУТИ В СОВРЕМЕННЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ ГАЗО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

Рычагов¹ С.Н., Нуждаев¹ А.А., Степанов² И.И.

¹*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский,
e-mail: rychnsn@kscnet.ru, envi@kscnet.ru*

²*ОАО «Александровская опытно-методическая экспедиция», г. Александров,
e-mail: stepanovvi@mail.ru*

Изучение поведения ртути в геологических структурах связывают с решением задач в области геодинамики зоны перехода океан-континент и районов тектоно-магматической активизации, совершенствования геохимических методов поисков различных рудных и нефтегазовых месторождений, картирования флюидопроводящих разломов, выявления участков техногенного заражения в районах мегаполисов и оценки воздействия этих новообразованных геохимических аномалий на гидрогеологические и др. природные системы. Всестороннее исследование современных гидротермальных систем и геотермальных месторождений вулканических регионов показало, что они отличаются от других геологических структур Земли высокой динамикой металлоносных газо-гидротермальных флюидов и, соответственно, большой подвижностью многих химических элементов, в т.ч. ртути и ее соединений [Трухин и др., 1986; Озерова, 1986; Рычагов, Степанов, 1994]. Работы авторов настоящего сообщения обращают внимание на различный характер распределения и миграции ртути в гидротермальных (гидротермально-магматических) системах, находящихся на разных этапах развития [Рычагов, 2003]. Детальное изучение поведения ртути во всех типах пород зоны гипергенеза геотермальных месторождений показало, что ртуть создает как аномалии высоких (до $n \times 10^{-2}$ %) концентраций, так и практически стерильные области, в зависимости от положения аномалий в геологической структуре, химического и минерального состава новообразований,

Р-Т и физико-химических условий разгрузки газов и парогидротерм [Нуждаев и др., 2009; Рычагов и др., 2009]. Продолжение исследования поведения ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений позволит создать новую модель миграции (геохимического цикла) ртути в длительноживущих рудообразующих гидротермально-магматических системах вулканических островных дуг.

Исследования выполнены на примере Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального (рудного) района, который отождествляется с длительноживущим вулканическим центром и входит в состав Южно-Камчатской геотермальной провинции [Сутробов, 1979]. Положение источников тепла и рудного вещества, гидродинамику и формирование отдельных геотермальных аномалий (месторождений) определяют три геологические структуры: Паужетская гидротермально-магматическая система, Камбальный вулканический хребет (тектоно-магматическое поднятие) и Кошелевский вулканический массив (рис. 1). Каждая структура включает современные гидротермальные системы, в пределах которых преобладает скрытая и проявляется локальная приповерхностная (на отдельных термальных полях) разгрузка геотермальных газов и парогидротерм. Распространены вулканогенно-осадочные, вулканические и интрузивные породы, в основном, среднего состава.

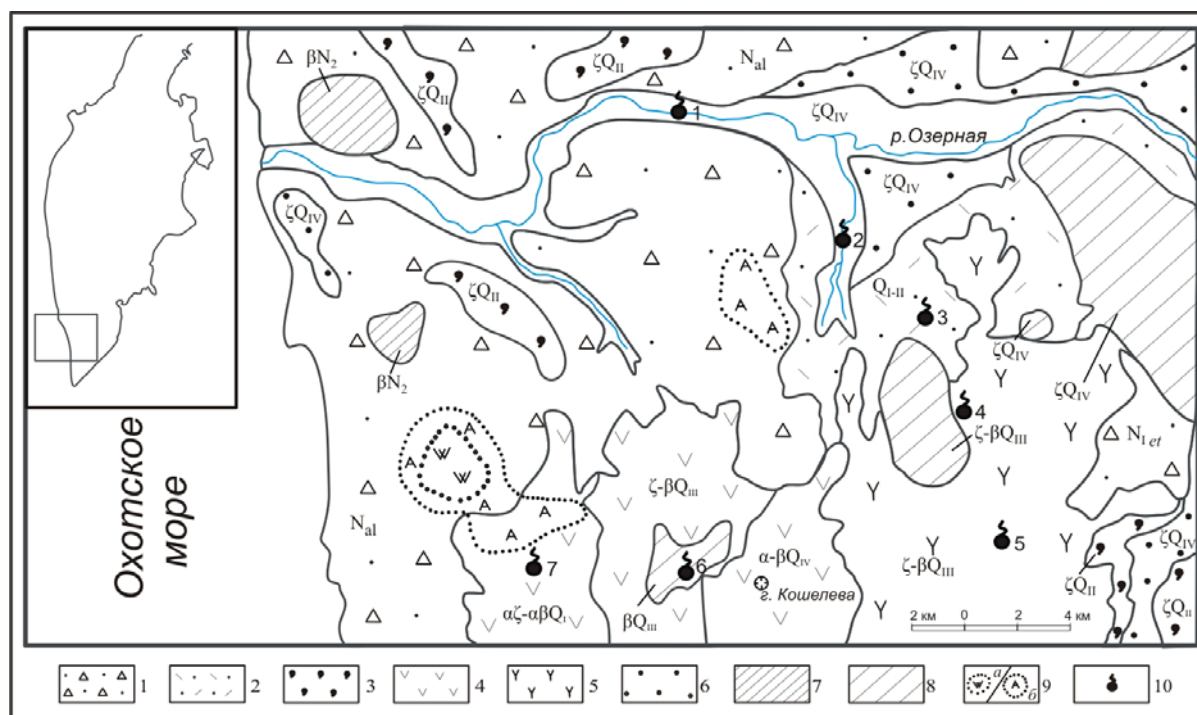


Рис. 1. Геологическая схема Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального (рудного) района. 1 – лаво-пирокластические нерасчлененные отложения фундамента неогенового возраста; 2 – вулканогенно-осадочные отложения паужетской свиты; 3 – игнимбриты; 4 – лавовые комплексы Кошелевского вулканического массива; 5 – вулканисты Камбального хребта; 6 – пемзовые отложения дацитов; 7 – субвулканические и экструзивные тела базальтов и андезитов; 8 – экструзивно-субвулканические тела контрастного состава; 9 – поля гидротермально измененных пород: а – вторичных кварцитов, б – аргиллизитов; 10 – основные современные термоаномалии района: 1 – Первые Горячие Ключи, 2 – Паужетское месторождение, 3 – Северо-Камбальная, 4 – Центрально-Камбальная, 5 – Южно-Камбальная, 6 – Верхне-Кошелевская, 7 – Нижне-Кошелевская.

Систематически опробовались: геологические разрезы и керн глубоких геотермальных скважин, послонные разрезы шурфов и картировочных скважин на термальных полях, почвенно-пирокластические отложения, кремнистые осадки («гейзериты») естественного происхождения (образующиеся при разгрузке источников) и искусственные (образующиеся на изливе термальных вод и пароконденсата из скважин), солевые выпоты сульфатного и

более сложного состава, монофракции отдельных минералов. Масса пробы составляла, в среднем, 1 кг. Пробоподготовка выполнена стандартным способом [Рычагов, Степанов, 1994]. Аналитические исследования проведены в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и в ИВиС ДВО РАН атомно-флюоресцентным методом с диффузионным разделением. Погрешность определений обоими методами составила, в среднем, 10-30%; количество проб – более 500.

Горные породы, не затронутые гидротермально-метасоматическими изменениями, характеризуются низким (фоновым) уровнем содержаний Hg (в пределах $(1.0-3.8) \times 10^{-6} \%$) [Леорова, 1979]. Расчеты показывают, что даже при минимальном объеме 100 км^3 ($10 \times 10 \times 1 \text{ км}$ – для таких крупных систем, как Кошелевская) и самом низком значении содержания Hg в породах ($1.0 \times 10^{-6} \%$), этот объем пород содержит 2000 тонн Hg. Экстрагирование из них только десятой части ртути обеспечит накопление отмеченного количества Hg в пределах геотермального месторождения, в частности, Паужетского или Горячий Пляж (о-в Кунашир), по которым приводятся соответствующие цифры в литературе [Трухин и др., 1986]. Наши расчеты по объему накопленной ртути в чехле гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии (при среднем содержании Hg = $1.0 \times 10^{-3} \%$ и минимальном объеме глин $200 \times 250 \times 2 \text{ м} = 100000 \text{ м}^3$) дают цифру 2 т. Таким образом, вмещающие неизменные горные породы могут служить базовым источником Hg, поступающей в гидротермальные системы и геотермальные месторождения, при наличии соответствующих механизмов извлечения ртути из пород; источником Hg для гидротермальных глин могут быть гидротермально-метасоматические породы геотермального месторождения.

Все гидротермально-метасоматические образования (пропилиты, вторичные кварциты, гидротермальные глины, отдельные минералы, солевые отложения) характеризуются повышенными концентрациями Hg – до $n \times 10^2 \%$. По-видимому, современный гидротермальный процесс является мощным фактором привноса и распределения ртути в газо-гидротермальных системах. Количество Hg, которой обогащены измененные породы и гидротермально-метасоматические новообразования в верхних горизонтах геотермальных месторождений (при площади несколько кв. км и до глубины 500-1000 м), может составлять сотни тонн. Высокой сорбционной емкостью Hg обладают гидротермальные глины, пирит (возможно, и другие сульфиды), а также кремнистые отложения и соли смешанного состава. Изучение распределения и особенностей миграции ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений имеет также большое экологическое значение в связи с образованием повышенных концентраций ртути в органическом веществе.

Распределения ртути в различных типах новообразований на геотермальных месторождениях, отличающихся условиями и продолжительностью формирования, свидетельствует о высокой динамике процессов миграции Hg в пределах гидротермально-магматических систем. На высокотемпературном прогрессивном этапе развития систем происходит интенсивный привнос, накопление и перераспределение Hg в пределах геотермальных месторождений и термоаномалий. Особую роль в этом играет зона гипергенеза геотермальных месторождений. На регрессивном этапе происходит дальнейшая отгонка Hg из недр термоаномалий, но, в основном, – накопление ее в близповерхностном горизонте гидротермальных глин на субквальному (сульфидному) геохимическому барьере и постепенная (?) миграция ртути за пределы термальных полей.

Установлено, что агентами, транспортирующими Hg, служат гидротермальные высокотемпературные растворы и парогазовая смесь. На геотермальных месторождениях водного типа (Паужетском) Hg поступает к дневной поверхности в составе гидротерм из нижнего водоносного горизонта. На пародоминирующих месторождениях (Нижне-Кошелевском) Hg переносится перегретой («сухой») парогазовой смесью от кровли остывающего субинтрузивного тела диоритовых порфиритов в близповерхностные горизонты, трассируя восходящий конвективный тепловой поток. Таким образом, Hg обладает свойствами повышенной «летучести» в геотермальных системах, что было отмечено еще в работах А.А. Саукова с коллегами [1972]. Это имеет принципиальное

значение для изучения положения источников тепла, фазового состояния теплоносителя, динамики флюидов.

Изучение почвенно-пирокластических отложений на площади геотермальных месторождений показало, что с увеличением степени аргиллизации субстрата постепенно растут концентрации Hg – до обычных значений в типичных гидротермальных глинах (до $n \times 10^{-3}\%$). Переход глин в коренные породы основания почвенно-пирокластического чехла сопровождается резким уменьшением содержаний Hg в скальных грунтах до фоновых значений. Все это позволяет говорить об аргиллизации, как о процессе, определяющем миграцию и концентрирование Hg в обломочных отложениях зоны гипергенеза геотермальных месторождений. По-видимому, глинистые минералы обладают наиболее высокой сорбционной емкостью на ртуть, и поэтому аргиллизированные породы в значительной мере контролируют миграцию и перераспределение ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений.

Характер распределения и динамика процессов миграции Hg в гидротермальных глинах отражают относительный возраст (зрелость) гидротермальных глин и термальных полей. Так, гидротермальные глины термальных полей Кошелевского вулканического массива содержат Hg в высоких концентрациях по всему разрезу толщи глин. Тенденция увеличения содержаний Hg в верхних слоях глин лишь намечается. Известно, что Кошелевская гидротермально-магматическая система находится на прогрессивном этапе развития. Соответственно, термоаномалии массива характеризуются высокими Р-Т параметрами и динамикой теплоносителя. Гидротермальные глины Паужетского месторождения обогащены Hg только на приповерхностном сульфидном геохимическом барьере, основная толща глин обеднена ртутью. Паужетская гидротермально-магматическая система в настоящее время переживает регрессивный этап [Структура..., 1993]. Таким образом, Hg, привнесенная в чехол гидротермальных глин на высокодинамичном прогрессивном этапе, с течением времени при охлаждении гидротермальной системы выносится не только в целом из недр системы, но и отгоняется в пределах толщи гидротермальных глин от ее подошвы к поверхности, что позволяет говорить об определенной цикличности в миграции ртути в гидротермально-магматической системе.

В свете изложенного, представляется следующая концептуальная геолого-геохимическая модель транспорта (геохимического цикла) ртути в структуре гидротермально-магматической системы. Hg транспортируется из нижних высокотемпературных горизонтов системы в составе гидротермальных растворов и перегретой паро-газовой смеси. Hg экстрагируется также из вмещающих гидротермально-метасоматических пород за счет циркуляции трещинно-поровых гидротермальных растворов и постепенно (?) отгоняется из недр гидротермально-магматических систем в зону гипергенеза. Зона гипергенеза на прогрессивном этапе развития высокотемпературных гидротермальных систем служит эффективным геохимическим барьером ртути. Здесь происходит накопление Hg в течение прогрессивного («кошелевского») и, вероятно, экстремального («мутновского») этапов. При остывании системы Hg отгоняется из ее недр и из нижних слоев приповерхностной толщи гидротермальных глин – вплоть до фоновых значений («паужетский» этап). Происходит «вымывание» Hg из глин, кремнистых и др. осадков и транспорт ее за пределы термоаномалий глубинными, смешанными и метеорными водами. Далее, определенная часть ртути поступает с инфильтрационными водами в недра гидротермальной системы. Образуется конвективная саморегулирующаяся система, в которой Hg служит элементом-индикатором температуры, динамики, физико-химических свойств теплоносителя и относительного возраста (зрелости) гидротермально-магматической системы, геотермального месторождения и термальных полей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-05-00009а, № 12-05-31210 (мол_а)) и Президиума ДВО РАН (проекты 12-I-П27-05, 12-III-A-08-174, 12- III-B-08-172).

Литература

Леонова Л.Л. Геохимия четвертичных и современных вулканических пород Курильских островов и Камчатки // Геохимия. 1979. № 2. С. 179-197.

Нуждаев А.А., Рычагов С.Н., Степанов И.И. Ртуть как индикатор температурных и геохимических барьеров в современных рудообразующих гидротермально-магматических системах // Вулканизм и геодинамика: Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2009. Т. 2. С. 781-785.

Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. – М.: Наука, 1986. – 232 с.

Рычагов С.Н. Эволюция гидротермально-магматических систем островных дуг // Автореф. дис. докт. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 2003. – 50 с.

Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Поведение ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений (Южная Камчатка) // Геохимия. 2009. № 5. С. 533-542.

Рычагов С.Н., Степанов И.И. Гидротермальная система вулкана Баранского, о-в Итуруп: особенности поведения ртути в недрах // Вулканология и сейсмология. 1994. № 2. С. 41-52.

Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. – М.: Наука, 1972. – 336с.

Структура гидротермальной системы. – М.: Наука, 1993. – 298 с.

Сугробов В.М. Геотермальные ресурсы Камчатки, классификация и прогнозная оценка // Изучение и использование геотермальных ресурсов в вулканических областях. – М.: Наука, 1979. С. 26-35.

Трухин Ю.П., Степанов И.И., Шувалов Р.А. Ртуть в современном гидротермальном процессе. – М.: Наука, 1986. – 199 с.

СОСТАВ МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД МАССИВА МЕДЕК (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)

**Симонов¹ В.А., Мехоношин^{2,3} А.С., Колотилина^{2,3} Т.Б., Бенедюк² Ю.П.,
Ступаков¹ С.И.**

¹Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: simonov@uigm.nsc.ru

²Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: mekhonos@igc.irk.ru

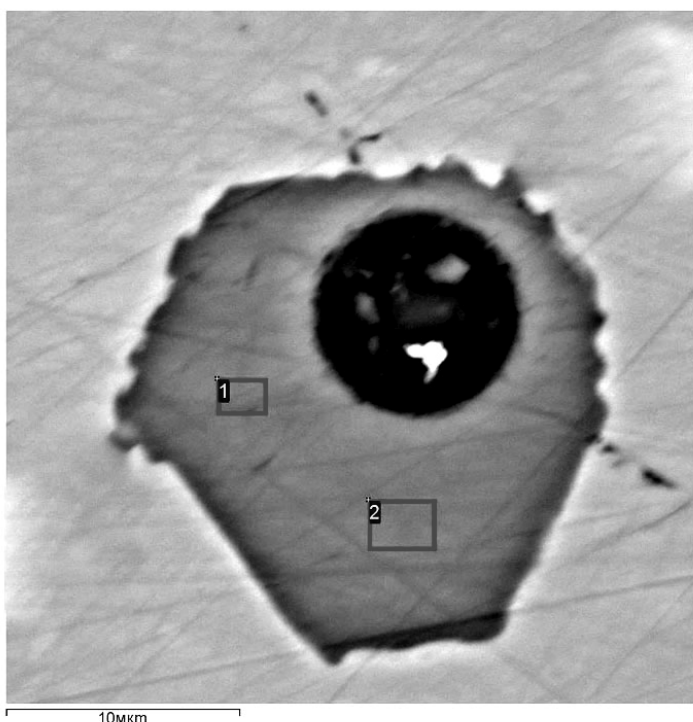
³НИУ ИргТУ, г. Иркутск

Доказательство магматогенного происхождения ультрабазитов позволяет рассмотреть закономерности распределения благородных металлов в расплавах, опираясь на имеющиеся экспериментальные данные. Как показали предыдущие исследования базит-ультрабазитовых массивов Сибири и Урала, перспективным путем получения прямой информации о генетических процессах является анализ расплавных включений в хромшпинелидах [Симонов и др., 2008, 2011]. Особый интерес представляют результаты исследования расплавных включений в хромшпинелидах из платиноносных массивов, свидетельствующие об активном участии ультраосновных (пикритовых) щелочных магматических систем в процессе формирования ультрабазитов [Симонов и др., 2011].

Нами изучены расплавные включения в хромшпинелидах массива Медек (Восточный Саян), вмещающего платиноидно-медно-никелевое месторождение [Мехоношин, Колотилина, 2009]. Было установлено, что по внешним признакам и довольно устойчивому многофазному содержанию данных включений, они не являются случайным скоплением кристалликов, а представляют собой раскристаллизованные микропорции расплавов, захваченные растущим хромитом.

Судя по облику вскрытых прогретых включений, их первичное многофазное содержимое было расплавлено и в закаленных включениях наблюдалось преимущественно

стекло и округлый газовый пузырек, сферическая форма которого свидетельствует о его формировании в равновесной системе газ–жидкость (расплав) (рисунок). Стекла двухфазовых первичных расплавных включений вполне вероятно могут представлять реальные расплавы, формирующие магматические системы, при участии которых росли изученные хромшпинелиды.



С помощью сканирующего электронного микроскопа было выяснено, что стекло по своему составу близко к относительно низкотитанистым и низкокалиевым пикробазальтовым расплавам (SiO_2 45.2 мас.%, TiO_2 0.8 мас.%, Al_2O_3 13.4 мас.%, FeO 10.4 мас.%, MgO 11.0 мас.%, CaO 16.1 мас.%, Na_2O 1.3 мас.%, K_2O 0.3 мас.%). По большинству основных петрохимических компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O) они соответствуют данным по стеклам одной из групп

Рис. Двухфазные расплавные включения второго типа после высокотемпературных экспериментов и закалки. Сканирующий микроскоп. Отмечены участки анализов.

расплавных включений в хромитах из Кондерского платиноносного массива [Симонов и др., 2011], отличаясь существенно более низкими содержаниями калия, и обладает нормальной щелочностью. По этим характеристикам на диаграммах $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ они совпадают со значительной частью данных для расплавных включений в хромшпинелидах из базит-ультрабазитовых пород Срединно-Атлантического хребта и Карашатского массива (офиолиты Южной Тувы).

На диаграмме $\text{CaO}-\text{MgO}$, показывающей реальную и расчетную эволюцию составов пород, включения в хромитах трассируют путь последовательной внутрикамерной кристаллизации расплавов, характеризуя процессы дифференциации в магматической камере.

По соотношению Al_2O_3 и FeO/MgO рассмотренные включения располагаются рядом с трендом оливиновых кумулятов, ассоциируя с данными по низкожелезистым включениям, содержащим расплавы, ответственные за формирование базит-ультрабазитовых интрузивных комплексов из современной океанической коры, офиолитов и платиноносных массивов.

Моделирование с помощью программы PETROLOG [Danyushevsky, Plechov, 2011] позволило получить информацию о температурах формирования верлитов. Расчеты параметров кристаллизации проводились на основе составов стекол расплавных включений с максимальными содержаниями MgO (около 11.5-13.4 мас.%) при давлениях 4 кбар. Как было показано выше, значительные размеры газовых пузырьков по отношению к объему включений говорят о существенном содержании летучих компонентов в магматических системах. В связи с этим в расчетные системы было добавлено некоторое количество воды (до 0.5 мас.%). Было выяснено, что оливины кристаллизовались в интервале температур от 1275 до 1240°C, хромшпинелиды формировались при 1260-1240°C, а кристаллизация клинопироксенов происходила в диапазоне температур 1235-1220°C.

Таким образом, исследования стекол фактически гомогенизированных (после опытов двухфазных – гомогенное стекло и газовый пузырек) расплавных включений показали, что кристаллизация хромшпинелидов из верлитов массива Медек могла происходить из пикробазальтовых расплавов нормальной щелочности.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН - ОНЗ 2.1.

Литература

Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б. Сульфидное платиноидно-медно-никелевое оруденение массивов Гутаро-Удинской металлогенической зоны (юг Сибири) // Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения. Екатеринбург. 2009. Т.2. С. 49-51.

Симонов В.А., Шарков Е.В., Ковязин С.В., Бортников Н.С. Расплавные включения в хромшпинелидах из Fe-Ti интрузивных комплексов Центральной Атлантики: ключ к познанию физико-химических параметров гидротермально-магматических систем медленно-спрединговых океанических хребтов // Доклады Академии наук. 2008. Т. 418. № 5. С. 679-682.

Симонов В.А., Приходько В.С., Ковязин С.В. Условия формирования платиноносных ультраосновных массивов Юго-Востока Сибирской платформы // Петрология. 2011. Т. 19. № 6. С. 579-598.

Danyushevsky L., Plechov P. Petrolog. 2011. V. 3.1.1.2. [http: //petrolog.web.ru](http://petrolog.web.ru)

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ U-V-БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНОГО ОРУДЕНЕНИЯ ОНЕЖСКОГО РУДНОГО РАЙОНА

Соколов С.В., Макарова Ю.В.

Всероссийский научно-исследовательский геологический институт имени А.П. Карпинского, г. Санкт-Петербург, e-mail: Sergey_Sokolov@vsegei.ru, Yuliya_Makarova@vsegei.ru

Рудно-метасоматическая формация, проявленная на месторождениях Онежского рудного района, по геолого-структурным, минералого-геохимическим и возрастным характеристикам относится к формации щелочных метасоматитов зон глубинных разломов [Леденева, Пакульнис, 1997]. Рудообразующий гидротермально-метасоматический процесс в районе протекал в четыре стадии с последовательным образованием дорудных натровых метасоматитов, прерудных калиевых метасоматитов с хром-ванадиевой специализацией, рудных жил с телескопированными ассоциациями: гематит-кварц-доломит-слюдистой с сульфидами, урановорудной и сульфо-селенидной с благородными металлами и пострудной кварц-карбонат-флюоритовой.

Многостадийность образования гидротермально-метасоматической системы, широко проявленные явления телескопирования в пространстве рудных образований различных стадий определили большое разнообразие геохимической специализации продуктивных минеральных ассоциаций и, соответственно, природных типов онежских руд, а также наличие сложных взаимопереходов между отдельными типами. В этой связи геохимическая типизация рудной минерализации месторождений Онежского рудного района возможна только на количественной основе с использованием характеристик химического состава и количественных соотношений содержаний главных и типоморфных компонентов руд.

Для изучения химического состава комплексного U-V-благороднометалльного оруденения Онежского рудного района были отобраны дубликаты 174 проб из керна скважин

месторождений Космозерское, Средняя и Верхняя Падма. Пробы были проанализированы в Центральной лаборатории ФГУП ВСЕГЕИ количественными методами – масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ICP MS) на MgO, K₂O, TiO₂, V, Cr, MnO, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, W, Pb, Bi, U, Re и атомно-абсорбционным анализом на Au, Pt, Pd. Для каждой пробы определялись кларки концентрации (КК) вышеуказанных элементов, далее строились ранжированные геохимические ряды по значениям КК и рассчитывались геохимические коэффициенты – индикаторы различных типов минерализации. В качестве таких коэффициентов использовались следующие: U/V, Cu+Pb+Zn+Bi+Mo (ΣS), Cr/V.

По уран-ванадиевому отношению (в КК) минерализация в районе разделилась на два типа: уран-ванадиевую (U/V > 2) и собственно ванадиевую (U/V < 2). По коэффициенту сульфидности (ΣS), как суммы КК сульфидообразующих элементов, по классификации Н.В. Петровской выделяются три группы: $\Sigma S < 20$ – убогосульфидные, $\Sigma S = 20-200$ – малосульфидные и $\Sigma S > 200$ – сульфидные руды. Критические значения для обозначенных выше групп по сульфидности оценены на основе изучения распределения значений коэффициента ΣS по его интервалам с построением соответствующей гистограммы [Соколов, 1998]. Как видно из рисунка, гистограмма этого коэффициента имеет полимодальный облик, где минимумы значений ΣS являются граничными между выделенными группами сульфидности руд (20, 200).

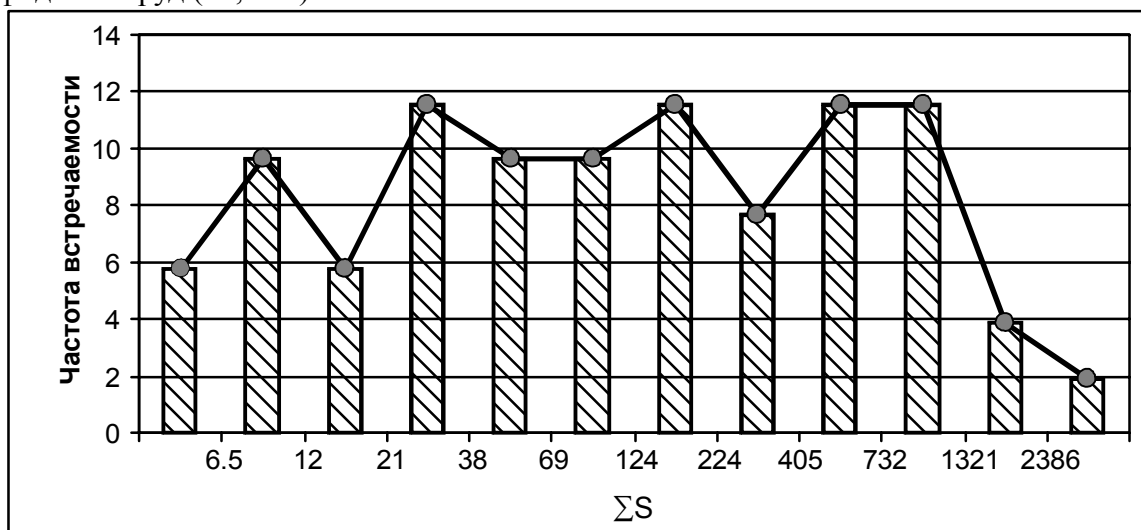


Рис. Распределение значений коэффициента сульфидности Cu+Pb+Zn+Bi+Mo (ΣS)

По этим данным с использованием ранжированных геохимических рядов химических элементов и вышеуказанных геохимических коэффициентов выделены 7 однородных по составу геохимических выборок и соответствующих им геохимических типов – геохимических эквивалентов минеральных ассоциаций (подтипов минерализации) (таблица). Эти подтипы минерализации объединены в 3 типа: **уран-ванадиевый**, собственно **ванадиевый** с подчиненным значением урана и **сульфидный** с невысокими содержаниями как урана, так и ванадия.

1. Уран-ванадиевый тип минерализации характеризуется высокими содержаниями как урана, так и ванадия, их отношением больше 1, повышенными содержаниями висмута и серебра, а также свинца, переменными содержаниями благородных и сульфидообразующих элементов. По уровню содержаний и составу последних выделяются три подтипа уран-ванадиевой минерализации.

Уран-ванадиевый малосульфидный подтип минерализации в карбонат-кварц-альбитовых, слюдисто-альбитовых метасоматитах (уран-ванадиевый геохимический тип). Подтип характеризуется невысокими содержаниями сульфидообразующих элементов и значениями ΣS , соответствующими мало- и убогосульфидной минерализации. Среди этих

элементов повышенными содержаниями характеризуются висмут, свинец и никель при субфоновых – меди и молибдена.

Уран-ванадий-благороднометалльный сульфидный подтип минерализации в кварц-роскоэлитовых метасоматитах с карбонат-настуран-роскоэлитовыми прожилками (уран-ванадий-благороднометалльно-полиметаллический геохимический тип). Эта минерализация характеризуется совместным накоплением урана, ванадия, палладия, свинца, висмута и хрома с переменным количеством золота. Типоморфными элементами, отличающими в рассматриваемом типе эту минерализацию от других, являются высокие, вплоть до промышленных, содержания палладия и золота. Сумма кларков концентрации сульфидообразующих элементов $Cu+Pb+Zn+Bi+Mo$ наиболее высока и соответствует сульфидной минерализации. Эта комплексная минерализация в Онежском рудном районе является наиболее продуктивной и промышленно значимой.

Медно-урановый сульфидный подтип минерализации в карбонатных прожилках с сульфидами (медно-молибден-урановый геохимический тип). Для этой минерализации в отличие от двух предыдущих типов характерны резко повышенные содержания меди, относительно невысокие урана и ванадия, переменные, но в целом высокие – молибдена, а также высокие марганца и кальция.

2. Ванадиевый тип минерализации характеризуется высокими содержаниями ванадия, повышенными урана, их отношением меньше 1, в переменных повышенных содержаниях отмечаются хром, цинк, висмут, медь и серебро. По уровню содержаний и составу последних выделяются три подтипа ванадиевой минерализации.

Ванадиевый сульфидный подтип минерализации в кварц-слюдистых метасоматитах с сульфидами (ванадий-полиметаллический геохимический тип). Для этого типа характерны, в первую очередь, высокие коэффициенты концентрации ванадия, меди и цинка, а также повышенные – висмута, серебра, в меньшей степени, хрома, свинца и никеля. Сумма кларков концентрации сульфидообразующих элементов (среднегеометрическое – 240) соответствует сульфидной минерализации.

Ванадиевый убогосульфидный подтип минерализации в слудистых метасоматитах (ванадиевый геохимический тип). Эта минерализация характеризуется близким к выше рассмотренному подтипу уровнем концентрации ванадия и значениями уран-ванадиевого отношения, но отличается крайне низкими значениями коэффициента сульфидности (среднегеометрическое – 12). Фактически этот тип является убогосульфидным аналогом предыдущего типа.

Хром-ванадиевый малосульфидный подтип минерализации в хром-фенгит-роскоэлитовых калиевых метасоматитах (хром-ванадиевый геохимический тип). Для этого подтипа характерны, в первую очередь, высокие коэффициенты концентрации хрома и ванадия, их отношение больше 2, а также повышенные содержания в сравнении с другими типами калия, железа и титана.

3. Сульфидный тип медный подтип минерализации в альбит-карбонат-кварцевых метасоматитах с сульфидами характеризуется высокими концентрациями меди при слабоповышенных содержаниях урана и ванадия. Типоморфными элементами этой минерализации являются медь, кальций и марганец.

Таким образом, по результатам изучения геохимической специализации рудных объектов в Онежском рудном районе выделены ассоциации химических элементов, соответствующие им геохимические и минеральные типы рудной минерализации. Эта информация будет являться ключевой при изучении природы геохимических аномалий, выделенных при планируемых геохимических работах по вторичным наложенным ореолам и потокам рассеяния на Заонежской площади.

Таблица

Геохимическая типизация U-V-благороднометалльного оруденения Онежского рудного района

Минерализация		Рудоносные образования	Геохимический тип	Типоморфные элементы	Ранжированный ряд элементов (КК≥1)	Индикаторные значения коэффициентов (в знаменателе – среднегеометрическое)		
Тип	Подтип минерализации					U/V	ΣS*	Cr/V
Уран-ванадиевый	Уран-ванадиевый, малосульфидный	Карбонат-кварц-альбитовые, слюдисто-альбитовые метасоматиты	U-V	U, V(Ti, Bi, Ag)	$\frac{U}{1007} \frac{V}{189} \frac{Bi}{18} \frac{Ag}{14} \frac{Pb}{6.7} \frac{Cr}{5.8} \frac{Ni}{5.3} \frac{Au}{3.9} \frac{Zn}{3.1} \frac{Ca}{2.2}$ $\frac{Co}{2.2} \frac{Ti}{1.3} \frac{Pd}{1.2} \frac{S}{1.2} \frac{Cu}{1.2} \frac{Mo}{1.1} \frac{Pt}{1.0} \frac{Mn}{1.0}$	$\frac{1-70}{6.3}$	$\frac{5-70}{30}$	$\frac{<2}{0.03}$
	Уран-ванадий-благороднометалльный сульфидный	Кварц-роскоэлитовые метасоматиты с карбонат-настуран-роскоэлитовыми прожилками	U-V-Pd-Au-Pm	U, V, Pd, Au, Ag, Pb, Bi, Cr	$\frac{U}{3156} \frac{Ag}{536} \frac{Pd}{390} \frac{V}{327} \frac{Bi}{251} \frac{Pb}{174} \frac{Au}{95} \frac{Cr}{54} \frac{Cu}{15} \frac{Mo}{10}$ $\frac{S}{9.3} \frac{Zn}{8.8} \frac{Ni}{7.2} \frac{Pt}{6.6} \frac{Sb}{2.6} \frac{Re}{2.4} \frac{Co}{2.1} \frac{Ca}{2.1} \frac{Ti}{1.1} \frac{Fe}{1.0}$	$\frac{1-2000}{10}$	$\frac{400-3800}{460}$	$\frac{<2}{0.2}$
	Медно-урановый сульфидный	Карбонатные прожилки с сульфидами	Cu-Mo-U	Cu, U, Mo(Ca, Mn, Ag, V, Bi)	$\frac{Cu}{443} \frac{U}{345} \frac{Ag}{42} \frac{V}{37} \frac{Bi}{14} \frac{S}{9.8} \frac{Mo}{8.9} \frac{Ca}{8.9} \frac{Mn}{7.4} \frac{Pb}{6.4}$ $\frac{Au}{5.1} \frac{Co}{2.7} \frac{Cr}{2.1} \frac{Zn}{2.0} \frac{Ni}{1.8} \frac{Pd}{1.2} \frac{Pt}{1.0}$	$\frac{2-50}{9.1}$	$\frac{120-2500}{475}$	$\frac{<2}{0.06}$
Ванадиевый	Ванадиевый, сульфидный	Кварц-слюдистые метасоматиты с сульфидами	V-Pm	V, Cu, Zn (Bi, Ag)	$\frac{V}{479} \frac{Cu}{124} \frac{Zn}{68} \frac{Bi}{35} \frac{U}{29} \frac{Ag}{28} \frac{Cr}{10} \frac{Pb}{10} \frac{Ni}{8.9} \frac{Au}{7.3}$ $\frac{Pd}{7.1} \frac{S}{3.3} \frac{Co}{2.3} \frac{Mo}{1.4} \frac{Ti}{1.1} \frac{Pt}{1.0}$	$\frac{0.01-0.5}{0.1}$	$\frac{200-1000}{240}$	$\frac{<2}{0.02}$
	Ванадиевый, убогосульфидный	Слюдистые метасоматиты	V	V(U, Cr)	$\frac{V}{345} \frac{U}{22} \frac{Cr}{12} \frac{Cu}{4.0} \frac{Ag}{3.7} \frac{Zn}{3.1} \frac{Bi}{2.9} \frac{Ni}{2.8} \frac{Ca}{1.7} \frac{Pb}{1.7}$ $\frac{Co}{1.3} \frac{Pd}{1.2} \frac{S}{1.2} \frac{Pt}{1.0}$	$\frac{0.01-1}{0.1}$	$\frac{4-100}{12}$	$\frac{<2}{0.04}$
	Хром-ванадиевый, малосульфидный	Хром-фенгит-роскоэлитовые калиевые метасоматиты	Cr-V	Cr, V(K, Fe, U, Ti)	$\frac{Cr}{2884} \frac{V}{422} \frac{U}{120} \frac{Zn}{14} \frac{Pd}{13} \frac{Bi}{13} \frac{Ni}{6.7} \frac{Co}{4.1} \frac{Ag}{3.4}$ $\frac{Pb}{3.3} \frac{Cu}{2.1} \frac{Sb}{1.8} \frac{Ti}{1.8} \frac{Au}{1.6} \frac{Fe}{1.4} \frac{K}{1.4} \frac{Pt}{1.0}$	$\frac{0.04-2}{0.3}$	$\frac{10-534}{33}$	$\frac{2-30}{7}$
Сульфидный	Медный, малосульфидный - сульфидный	Альбит-карбонат-кварцевые метасоматиты с сульфидами	Cu	Cu(Ca, Mg)	$\frac{Cu}{207} \frac{S}{23} \frac{Ca}{7.2} \frac{V}{3.7} \frac{Mn}{2.9} \frac{Bi}{2.8} \frac{Ag}{2.8} \frac{Zn}{2.1} \frac{Cr}{2.1} \frac{U}{1.7}$ $\frac{Ni}{1.7} \frac{Co}{1.4} \frac{Mo}{1.3} \frac{Ba}{1.1} \frac{Au}{1.0} \frac{Pt}{1.0} \frac{Pd}{1.0}$	не рассчитывалось	$\frac{5-800}{214}$	$\frac{<2}{0.6}$

* ΣS – сумма кларков концентраций сульфидообразующих элементов Cu, Pb, Zn, Bi, Mo.

Литература

Леденева Н.В., Пакульнис Г.В. Минералогия и условия образования уран-ванадиевых месторождений Онежской впадины // Геология рудных месторождений. 1997. Т. 39, № 3. С. 258-268.

Соколов С.В. Структуры аномальных геохимических полей и прогноз оруденения. – СПб.: Наука, 1998. – 154 с.

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ (БОБРУЙСКАЯ КОЛЬЦЕВАЯ СТРУКТУРА, РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ)

Солодилова¹ В.В., Завадич¹ Н.С., Левицкий² В. И., Павлова² Л. А.

¹Белорусский научно-исследовательский геологоразведочный институт, г. Минск,
e-mail: solodilova.vera2011@yandex.by

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: vlevit@jgc.irk.ru

Бобруйская кольцевая структура (Республика Беларусь) является неосвященным примером рудно-магматических систем с редчайшими минералами, включающими ряд самородных элементов и интерметаллических соединений [Солодилова и др., 2012], которые традиционно рассматриваются как индикаторы восстановительного режима петрогенезиса и рудообразования.

Геология. Структура расположена в центральной части нижнепротерозойского Осницко-Микашевичского вулcano-плутонического пояса [Аксаментова, 2003] и вскрыта несколькими скважинами, пробуренными по ее внешнему контуру. В ее геологическом строении участвуют интрузивные тела габбро-долеритовой и субвулканические риодацит-риолитовой формаций, внедрение которых связано с формированием кольцевых и радиальных разломов. Фундаментом служат гранитоиды микашевичского комплекса. Депрессии, возникшие при остывании и обрушении кратерной зоны, выполнены кварцито-песчаниками и кварцитами платформенного чехла. Риодацит-риолитовая формация вулканитов тесно ассоциирует в пространстве и во времени с габбро-долеритовой, участвуя в строении кольцевой структуры, что позволяет рассматривать эти формации единой бимодальной ассоциацией магматитов, характерных для завершающих этапов развития магматических областей.

Петрографические характеристики. Вулканиты кислого состава, участвующие в строении кольцевой структуры, относятся к лучковской свите нижнего рифея и являются сохранившимися фрагментами квазиплатформенного структурного этажа [Махнач и др., 2001]. Для них характерны порфиновые структуры с крупными фенокристаллами кварца и полевых шпатов, реже и меньшего размера – амфиболов и пироксенов. Породы из разных скважин, а также из отдельных интервалов одной скважины, различаются по количеству, размеру и минеральному составу вкрапленников при близком петрохимическом составе. Выделяются разновидности с мелкозернистой, хорошо раскристаллизованной основной массой, содержащие, кроме вкрапленников, их гломеропорфиновые сростки. Чаше наблюдаются вулканиты с признаками менее глубинных образований, для которых характерна фельзитовая основная масса, порфирокласты кварца и плагиоклаза, флюидальная текстура. В ослабленных тектонических зонах вулканиты подверглись метасоматическим преобразованиям, проявленным, главным образом, в развитии серицит- и эпидотсодержащих метасоматитов с амфиболами, вторичным биотитом, гранатом, хлоритом, мусковитом, карбонатом, флюоритом. Именно к этим измененным вулканитам приурочена минерализация с самородными элементами и интерметаллическими соединениями.

Геохимические особенности. Вулканиды варьируют по кремнекислотности от риодацитов до риолитов, а по щелочности приближаются к субщелочным разновидностям при доминировании калия над натрием. Они имеют высокую железистость ($F_{\text{общ}} \sim 80\%$) при преобладании окисного железа над закисным. Риодацитовые и трахириодацитовые порфиры содержат повышенные относительно кларков кислых пород [Виноградов, 1962] концентрации (г/т) Ba (до 2000), Sr (до 1000), Nb (до 40), Cr (200), Ni (30), Cu (до 70), Pb (до 5000), Ag (0.64), Pt (0.04), Zn (до 160), В (до 58) и пониженные – Ti, Y, Yb, Be. В субщелочных разновидностях вулканидов фиксируются повышенные количества Ce, La, Nd. Породы риодацит-риолитовой формации вулканидов тесно ассоциирующие в пространстве и во времени с габбро-долеритовой, в обоих случаях характеризуются повышенной железистостью и щелочнометалльностью, близкими повышенными концентрациями элементов группы железа, халькофильных, подтверждая тем самым их формирование из одного источника.

Минералогические особенности. В породах кольцевой структуры выделяются минералы вулканидов риолит-риодацитовой формации и минералы наложенных на них метасоматических ассоциаций – в основном алюмосиликаты, а также окислы, гидроокислы, самородные элементы и интерметаллические соединения. Одной из морфологических особенностей минералов, прежде всего железистых, является то, что во многих случаях в одних и тех же выделениях фиксируются переходы от ранних исходных минералов вулканидов до явно поздних более низкотемпературных минеральных видов. Поэтому иногда довольно трудно конкретно их отнести или к минералам вулканидов, или к новообразованиям.

Породообразующие минералы вулканидов представлены кварцем, плагиоклазом, микроклином, высокотитанистым и высокомагнезиальным биотитом, щелочными амфиболами с очень высокими содержаниями K_2O (1.3-2.7%), пироксенами. Последние относятся к очень редко встречаемому ряду фассаит – эгирин-диопсид – эгирин-геденбергит – омфацит. Для него характерны пониженные содержания (%) SiO_2 (40.02-46.0), CaO (9.82-11.36) и повышенные – Al_2O_3 (7.76 -12.85), Na_2O (0.98-2.99) и K_2O (0.6-1.62) при проявлении схемы изоморфизма $Ca(Mg,Fe)-NaK(Fe^{3+})$ [Минералы, 1981, с. 391]. Пироксены такого состава известны в щелочных интрузивных породах, но встречаются в игнимбритах и миаскитовых трахитах, т.е. породах, имеющих глубинный и явно мантийный источник. Темноцветным минералам вулканидов присуща довольно высокая железистость – $f = 75-92$.

Акцессорные минералы вулканидов – сфен, рутил, апатит, циркон. Среди них велика доля железистых видов. Их состав колеблется как в разных типах пород, так и генерациях минералов, что отражает изменение температурных условий минералообразования. Ильменит обогащен MgO (0.55-2.4%) и CaO (0.4-2.01%). Магнетит представлен несколькими химическими разновидностями - близкими к стехиометрическому составу с низкими содержаниями практически всех элементов, за исключением Cr (0.09-0.22%), титаномagnetитами (TiO_2 – 5-9%; $MnO = 1.38$ %), алюмомagnetитами (1.42-4.3%) и хроммагнетитами (19.3-30.1%) для которых характерны повышенные концентрации SiO_2 (3.04-10.3%) и пониженные TiO_2 (0.3-2.1%).

Минералы метасоматических пород представлены амфиболами актинолит-тремолитового ряда, низкотитанистым и высокожелезистым биотитом, гранатом спессартин-пироп-альмандинового ряда, графитом, хлоритом, серицитом (с переходами к мусковиту), эпидотом, карбонатами, флюоритом. Судя по набору минералов, они формировались в неравновесных условиях в широком интервале температур.

Наложенные (вторичные) метасоматические железорудные минералы – гематит, лепидокрокит, маггемит, иоцит (вюстит). Они являются как продуктами замещения минералов вулканидов (содержат их реликты), так и новообразованиями. Это подтверждает микрозондовое изучение. Установлено, что среди вновь возникших существуют как однородные выделения, так и варьирующие по составу обособления с реликтами ранних минералов, в основном магнетита. Вокруг его ядра обычно отмечаются маггемит,

лепидокрокит с повышенными содержаниями SiO_2 , иоцит с повышенными концентрациями SiO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO . При микрозондовом анализе наиболее часто фиксируются в одних зернах переходы от магнетита к иоциту, отражающие развитие последнего по первому. Кроме того, иоцит встречается в виде шарикоподобных округлых выделений серого и черного цветов с алмазным и жирным блеском. Он распространен довольно широко. Его размер достигает 0,2 мм.

Из сульфидных минералов доминируют пирит (обогащен Pb – 0.09-0.2 %), пирротин, реже встречается галенит ($\text{Fe} = 0.19\text{-}5.51\%$, $\text{Cu} = 0.1\text{-}0.22\%$), халькопирит с высокими содержаниями Pb (3.21%) и совсем редко – бетехтениит $[(\text{Pb}_2(\text{Cu},\text{Fe})_{21}\text{S}_{15})]$. Последний иногда обогащен цинком (4.36%), а может совсем не содержать меди. Пирит отмечен во всех пробах, присутствуя в широко варьирующих количествах в виде ксеноморфных выделений и идиоморфных кристаллов. Пирротин встречается в пластинках и таблитчатых зернах.

В метасоматитах, обогащенных сульфидами, обнаружены близкие к изометричным выделения коричнево-черного цвета муассанита размером до 0.5 мм. Его присутствие подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Самородные металлы (Sn, Pb, Zn, Cu, Fe) и интерметаллические соединения (Cu_3Zn , SnPb , ZnCuSn , CuSn) сосредоточены в участках метасоматических преобразований вулканитов. Большая их часть присутствует в тонких пластинчатых и проволочковидных выделениях серебристого и красноватого цветов часто с сульфидами и муассанитом. Пластинки серебристого цвета, имеют размер не больше 1×0.3 мм, красноватого цвета – максимально 0.1×0.3 мм, проволочковидные – до 0.7×3 мм.

В пластинках серебристого цвета представлены самородные элементы почти монометалльных составов (%) – самородное олово ($\text{Sn} = 89.3\text{-}98.7$; $\text{Pb} = 0.5\text{-}10.65$, $\text{Zn} = 0\text{-}0.09$; $\text{Cu} = 0\text{-}0.46$), самородный свинец ($\text{Pb} = 95.83\text{-}98.59$; $\text{Sn} = 1.05\text{-}3.32$; $\text{Cu} = 0\text{-}0.52$); самородный цинк ($\text{Zn} = 94.65\text{-}98.99$; $\text{Pb} = 0\text{-}1.64$; $\text{Y} = 0\text{-}0.12$). В литературе известно изоморфное вхождение Pb (до 11 %) в самородное олово [Минералы, 1961].

В пластинках и проволочках красноватого цвета доминируют интерметаллические соединения Cu с Zn и Sn , встречается самородный Pb . Судя по макроскопическим определениям, в образцах присутствует и самородная медь, которая обычно не содержит изоморфных примесей элементов в больших количествах, но при микрозондовых исследованиях ее не обнаружили. Минералы из этих выделений содержат варьирующие количества Cu , Pb , Sn , Zn . Они представлены (%): интерметаллическими соединениями Cu_3Zn – «брасс» – природная латунь, жёлтая медь ($\text{Cu} = 76.38\text{-}83.89$, $\text{Zn} = 15.73\text{-}20.79$, $\text{Pb} = 0.11\text{-}0.14$, $\text{Ag} = 0\text{-}0.1$), самородным Pb ($\text{Pb} = 88.05$; $\text{Sn} = 11.01$); SnPb – отмечен в ряде электронных баз [<http://www.mindat.org>], но не идентифицирован как новый минерал ($\text{Sn} = 34.85$, $\text{Pb} = 60.34$); ZnCuSn – бронза ($\text{Zn} = 2.16$, $\text{Cu} = 38.49$, $\text{Sn} = 58.76$); CuSn – бронза ($\text{Cu} = 39.18$, $\text{Sn} = 60.35$, $\text{Pb} = 0.12$). Судя по парагенезисам минералов, в пробах возможно также присутствие самородного серебра.

Самородное железо (подтверждено рентгеноструктурными исследованиями) образует уплощенные сильномагнитные выделения, варьирующие по толщине, с обохренной поверхностью, с зазубренными краями зерен размером 0.2-1.5 мм. Оно приурочено к участкам широкого распространения железорудных минералов. Содержание изоморфных примесей элементов в самородном Fe ($\text{Fe} = 99.3\text{-}100.43\%$) крайне незначительно – $\text{Mn} = 0.21\text{-}0.41\%$, $\text{Cr} = 0.04\text{-}0.22\%$.

В изученном материале пока не удалось установить присутствие самородных элементов и интерметаллических соединений размером хотя бы в 0.1 мм. В них эти минералы имеют крайне малые размеры (8-45 мкм), установленные при микрозондовых исследованиях и по этим признакам могут быть отнесены к наноструктурам. Т.е. в макроскопически гомогенных пластинках серебристого и красноватого цветов проявляется гетерогенное строение, где каждая гомогенная минеральная фаза представлена наноразмерными кластерами минералов, содержащих в разных случаях и соотношениях Cu ,

Pb, Sn, Zn. В то же время в железорудных фазах присутствуют более крупные выделения самородного Fe.

Вещественная специфика Бобруйской кольцевой структуры обусловлена общими характеристиками пород габбро-долеритовой и субвулканической риодацит-риолитовой формаций и сформированных по ним метасоматических пород. Породам ранней группы присущи повышенная железистость и щелочнометалльность (при доминировании K над Na) пород, присутствие алюмосиликатных минералов – амфиболов, пироксенов, с высокими содержаниями K, Ti, Al, Cr, широкое развитие железорудных фаз, обогащенных Cr. Наложённые метасоматические ассоциации, развитые по вулканитам характеризуются необычайно большим, редко наблюдаемым в природе кругом минералов, формирование которых традиционно связывается с восстановительным флюидным режимом – муассанит, самородные элементы и интерметаллические соединения Cu, Pb, Sn, Zn в сульфидных образованиях и алюмосиликатных породах, иоцит, самородное железо в железорудных фазах. При этом совместное нахождение в одних зернах иоцита, маггемита и магнетита говорит о последовательном формировании минералов в одном процессе. В совокупности такой масштабный восстановительный режим указывает на принадлежность рудно-магматической системы как к мантийной по генетической природе, так и к восстановительной по флюидному режиму. При этом обращает на себя внимание тот факт, что самородные элементы и интерметаллические соединения Cu, Pb, Sn, Zn являются наноминералами и пока не установлены в макроскопически видимых выделениях. Хотя концентрации этих элементов в изученных вулканитах являются вышекларковыми, но в них не встречено аномально высоких содержаний, причиной которых мог бы быть их привнос из внешних источников. Возможно, восстановительные флюиды экстрагировали эти элементы из вулканитов, с последующим их переотложением в виде кластерных наноструктур самородных и интерметаллических минералов.

С формацией кислых вулканитов в областях фанерозойского континентального вулканизма парагенетически связаны малоглубинные гидротермальные месторождения касситерит-серебро-полиметаллической рудной формации. Основным рудоконтролирующим фактором при их формировании являются ослабленные тектонические зоны метасоматоза. На территории Бобруйской кольцевой структуры имеются признаки минерализации этого типа, представленные зонами серицитизации с повышенными концентрациями Pb, Bi, Sn и Ag, и полученные данные свидетельствуют о перспективности поисков рудной минерализации в её пределах, особенно в тектонически ослабленных зонах метасоматоза.

Изученная минерализация, установленная впервые, имеет важное практическое значение для выявления рудоносности этой и других подобных структур погруженного кристаллического фундамента на территории Республики Беларусь. Научная значимость для геохимии и минералогии также несомненна, ибо это уникальное проявление в мире редких по составу и количеству самородных элементов и интерметаллических соединений. Большая часть из них относится к наноминералам. Однозначным является и то, что Бобруйская кольцевая структура является уникальным объектом природы для познания флюидного режима глубинных зон Земли. Их исследование только начато, а приведенные данные являются предварительными.

Литература

Аксаментова Н.В. Риолит-гранитная вулкано-плутоническая ассоциация кристаллического фундамента Бобруйского погребенного выступа // Литосфера. 2003. № 1(18). С.144-146.

Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571

Махнач А.С., Веретенников Н.В., Шкуратов В.И. Стратиграфия и литология верхнего протерозоя // Геология Беларуси. 2001. Гл. 4. С. 76-87.

Солодилова В.В., Завадич Н.С., Левицкий В.И., Павлова Л.А.. Первые данные о самородных элементах и интерметаллических соединениях в кислых вулканитах Бобруйской кольцевой структуры // Доклады НАН Беларуси. 2012. Т.56. № 2. С. 110-115.

Минералы. – М.: Изд-во АН СССР. Т. 1. 1960. С. 58-60.

Минералы. – М.: Наука. Т. 3. 1981. Вып. 2. С. 391.

<http://www.mindat.org/chemsearch.php.Minerals>.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЯ – ОСНОВА ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОИСКОВ

Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Романов В.А.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: sam@igc.irk.ru

Геохимические методы поисков полезных ископаемых зародились и развивались на основе изучения первичных (эндогенных) и вторичных (экзогенных) ореолов. Использование первичных ореолов в поисковых целях основано на твердо установленных фактах существования во вмещающих рудные тела породах повышенных или пониженных содержаний рудных и сопутствующих элементов. Однако при изучении геохимических особенностей рудных районов объектом прикладных исследований являются не только околорудные породы (ореолы в узком смысле), а большие площади с аномалиями первоначально неясной природы и с неопределенными на оруденение перспективами. Поэтому при анализе условий распределения содержаний элементов в земной коре более целесообразно пользоваться термином «геохимическое поле», предложенным А.Е.Ферсманом [1940] и получившим широкую известность в связи с разработанной Л.В.Таусоном [1976; 1979; 1981; 1983] теорией геохимических полей.

В 95-тую годовщину со дня рождения Льва Владимировича Таусона мы, его ученики и последователи, на практике при исследовании многих рудных районов подтвердившие правомерность его теоретических разработок, считаем своим долгом акцентировать основные положения разработанной Львом Владимировичем теории геохимических полей.

Объединяя генетический и морфологический подходы к классификации геохимических аномалий, эта теория основана на том, что естественным состоянием элементов в земной коре является рассеяние (закон Кларка-Вернадского), тогда, как их концентрирование, – явление аномальное, обычно связанное с процессами скопления минерального вещества. **Под геохимическим полем (ГХП) понимается «геологически однородное горное пространство (имеются в виду геологически однородные образования – уточнение авторов тезисов), характеризующееся близкими физико-химическими условиями образования минеральных ассоциаций, имеющих сходные парагенезисы и уровни содержания химических элементов» [Таусон, 1983, стр.9].**

Среди геохимических полей, которые подразделяются на эндогенные и экзогенные, выделяются: геохимические поля рассеяния (ГПР), геохимические поля концентрирования (ГПК) и геохимические поля выноса (ГПВ). Под геохимическими полями рассеяния следует понимать участки земной коры, концентрация элементов в которых обусловлена законом Кларка-Вернадского. Они представляют интерес с точки зрения познания закономерностей распределения вещества в земной коре в целом. Геохимические поля концентрирования – участки земной коры, характеризующиеся аномальной концентрацией элемента или элементов, возникшей в результате эволюции рудно-магматической или другой природной системы. Именно ГПК имеют важное значение при установлении закономерностей размещения месторождений полезных ископаемых и для их поисков. Геохимические поля выноса характеризуют участки с аномально уменьшенными (относительно геохимических полей рассеяния) содержаниями элементов, образовавшиеся в результате выноса или перераспределения элементов. С геохимическими полями концентрирования они находятся

во взаимосвязи, образуя на рудоносных площадях единую систему, когда поля концентрирования одних элементов могут быть полями выноса других.

Эндогенные геохимические поля рассеяния по классификации Л.В. Таусона [1983] подразделяются на магматогенные, метаморфогенные и осадочно-метаморфогенного генезиса. При характеристике магматогенных ГПР следует учитывать геохимический тип магматических пород и морфологический тип магматических тел [Таусон, 1977]. В зависимости от типа магматических пород их геохимические поля могут содержать повышенные содержания ряда редких элементов, не связанные с рудообразованием.

Среди эндогенных геохимических полей следует различать связанные с магматическими очагами (магматогенные), с деятельностью интрателлурических эманаций (интрателлурические) и вадозо-термальных растворов (гидротермально-метаморфогенные).

В основу классификации магматогенных геохимических полей по [Таусон, 1983] заложен принцип стадийности процесса дегазации продуктивной интрузии. В зависимости от этого магматогенные ГХП подразделяются на три группы – магматического, пневматолитового и гидротермального этапов. Среди ГХП магматического и пневматолитового этапов можно выделить: 1) ГХП в апикальных частях интрузий, образованные в результате эманационного привноса рудных и редких элементов при становлении и кристаллизации интрузий; 2) ГХП, образующиеся при процессах ликвации магм; 3) эманационные ореолы интрузий во вмещающих породах; 4) минерализованные брекчированные зоны; 5) поля эманационного предрудного привноса в ослабленные проницаемые зоны; 6) зоны предрудных метасоматитов во вмещающих породах.

Изучение разнотипных геохимических полей [Таусон и др., 1985, 1987; Спиридонов и др., 2006, 2008 и мн. др.] свидетельствует о их полигенном характере и сопряженности с развитием рудно-магматических систем. Геохимические поля рудных узлов и рудных полей являются результатом поздне- и постмагматических процессов (они включают также ГХП вмещающих пород, в том числе и претерпевших изменения на дорудном этапе развития природной системы). Эти поля не всегда связаны непосредственно с рудообразованием, хотя на их фоне и нередко частично за счет их вещества в дальнейшем происходит формирование оруденения месторождений.

На рудных объектах геохимические поля концентрирования являются интегральным выражением привноса и перераспределения элементов на протяжении всех стадий процесса рудообразования (гидротермальный этап), соответствуя формированию рудных тел, предрудных и синрудных метасоматитов. По степени концентрирования геохимические поля подразделяются на три группы: ГХП слабого концентрирования (коэффициент контрастности – КК, нормированный по фону, до 10), среднего (КК 10-100) и интенсивного (КК >> 100). В случае относительно простого строения рудных объектов геохимические поля интенсивного концентрирования совпадают с контурами промышленных залежей и соответствуют рудным телам, поля среднего уровня отвечают их ореолам, а низкого – ореолам месторождений или рудных полей [Таусон, 1983]. На телескопированных месторождениях вокруг рудных тел зачастую фиксируются гетерогенные аномалии с уровнями концентрирования от 10 до 1000 раз выше фоновых, и указанные соответствия геохимических полей и ореолов не всегда соблюдаются.

К настоящему времени, наряду с другими научными исследованиями, широкое распространение получило геолого-геохимическое моделирование природных эндогенных систем. Переход от изучения ореолов рудных тел и месторождений по отдельным сечениям или опорным профилям к объемному изучению структуры эндогенного геохимического поля (геохимические поля рассеяния – ГПР, выноса – ГПВ и концентрирования – ГПК) рудных объектов и рудно-магматических систем (РМС) в целом позволяет выйти на качественно новый уровень обобщения фактического материала. Применение объемного анализа развития РМС дает возможность увязать закономерности, выявленные в структуре аномального геохимического поля, с наблюдаемыми природными явлениями (геолого-структурной позицией объекта, особенностями пространственного распределения

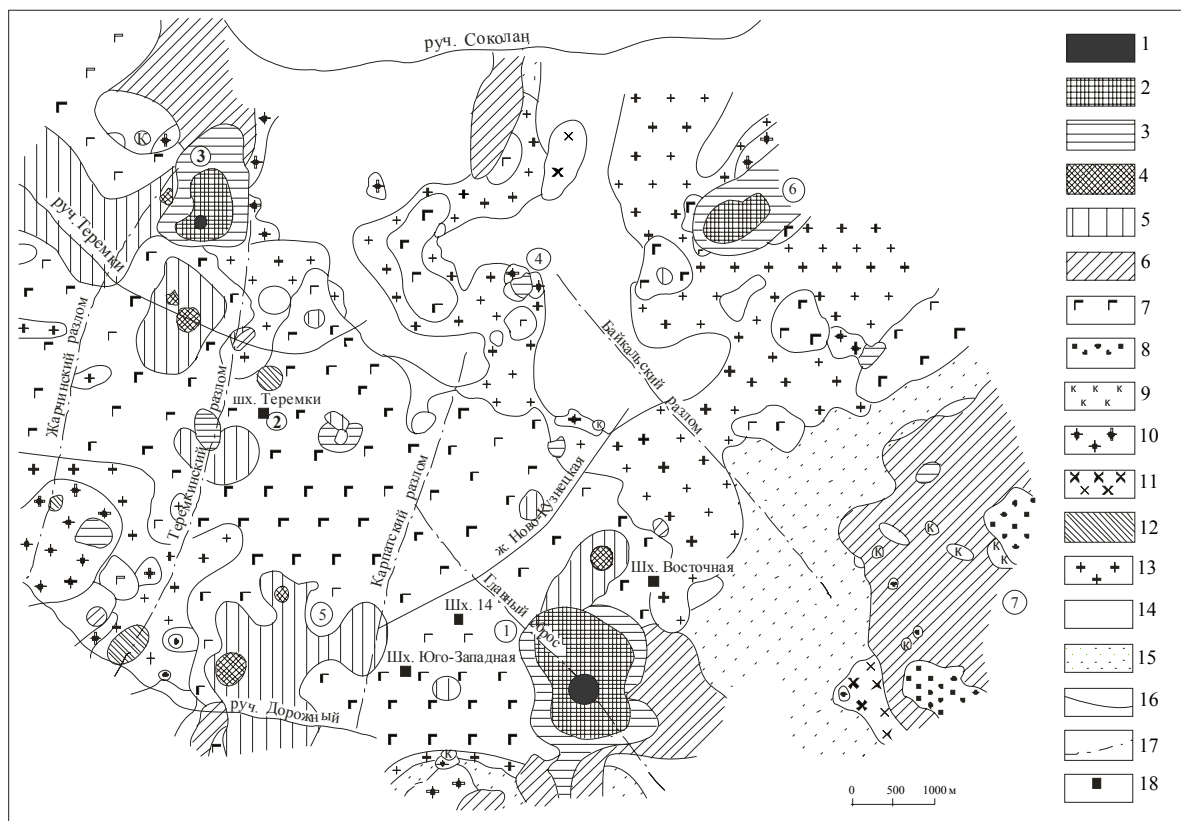


Рис. Геохимические поля Дарасунского золоторудного узла (в квадратных скобках коэффициент контрастности КК)

1-3 – геохимические поля и их КК над месторождениями и рудопроявлениями:

1 – Au[175] - Ag[21] - Cu[5] - Pb[1.5] - Mo[3] - (Sn, Li, Sc, Ce, Gd)[2] - Be[1.5] - Ba, Cr[4];

2 – Au[36] - (Ag, Pb, В, Mo, Ba)[2] - (Be, Cr)[5] - Gd[1.5]; **3** – Au[12] - (Ag, Cu, Pb, Ba, Sc)[2] - Hf[1.5];

4 – Cr[38] - Au[8] - Cu[4] - Sc[6] - Sr[3] - (Ba, Ce, La, Gd)[2] – ГХП ультраосновных пород кручининского комплекса (PZ₁);

5 – Cr[14] - Sc[9] - (Au, Cu)[4] - В[3] - (Ag, Gd, Ba, Sr)[2] – ГПК в габброидах кручининского комплекса;

6 – Au[4] - (Ag, В, Li)[3] - Pb[2] - Ce[1.5] – ГПК в гранитоидах крестовского комплекса;

7 – Cr[5] - Sc[4] - (Cu, Ba)[3] - (Au, В, Mo, Ce, La, Gd, Hf)[2] - Zn[1.5] – ГХП центрального тела слабогранитизированных габброидов кручининского комплекса, вмещающих Дарасунское и Теремкинское месторождения;

8-10 – локальные ГПК в гранитоидах:

8 – (Au, Ag)[3] - Pb[2] - (Mo, Ba)[1.5]; **9** – Au[3] - (Ag, Pb)[2]; **10** – Au[3] - (Ba, Ce)[2] - La[1.5];

11 – Sc[9] - Cr[8] - В[6] - (Ag, Cu, Sn)[4] - (Au, Mo, Ba)[2] - (Pb, Li)[1.5] – локальное ГПК в гранитизированных габброидах;

12 – Hf[8] - Gd[7] - (В, Ce, La)[6] - (Sn, Y, Yb)[5] - (Au, Mo)[4] - (Zn, Be, Nb)[3] - (Pb, Ba, Cr)[2] – ГХП лиственитов;

13 – Gd[3] - (Cu, Cr, Ba, Sc, Ce, La, Hf, Y, Yb)[2] - Sn[1.5] – ГХП гранитоидов крестовского комплекса (PZ₂);

14 – Ba[3] - Pb[2] - Ce[1.5] – ГХП гранитоидов олекминского комплекса (PZ₃ - MZ₁);

15 – Ba[3] - (В, Li)[2] - Sr[1.5] – ГХП гранитизированных габброидов;

16 – жилы; **17** – тектонические нарушения; **18** – шахты.

Месторождения и рудопроявления (номера в кружочках): **1**– Дарасунское, **2** – Теремкинское, **3** – Усть-Теремкинское, **4** – Соколанское; **5-7** – вновь выявленные аномалии.

минеральных парагенезисов и их зональным отложением, процессами площадного и околожильного метасоматоза и гидротермального изменения вмещающих пород и т.п.) и на этой основе разработать геохимические критерии поисков и оценки рудных объектов. Такой подход позволяет отойти от принятой оценки каждого ореольного обособления и дает возможность рассматривать эндогенное геохимическое поле как целостную дифференцированную в пространстве и времени систему со своими особенностями и закономерностями внутреннего строения.

Каждый геологический объект характеризуется свойственными ему геохимическими полями. При формировании РМС образуются ГХП разных иерархических уровней [Таусон и др., 1987]. Интенсивность ГХП последовательно возрастает на иерархической ступени «вмещающая порода – предрудный метасоматит – синрудный гидротермалит – рудное тело – рудный столб». В целом, на площадях рудных узлов и месторождений наблюдается пестрая картина геохимических полей рассеяния, выноса и концентрирования. Первые, как правило, характеризуют вмещающие породы, вторые и третьи могут иметь разную природу. Примером может служить карта геохимических полей Дарасунского золоторудного узла, построенная на основе результатов геохимического картирования по коренным породам в масштабе 1:25000 с привлечением геохимических съемок более крупных масштабов (1:10000, 1:2000, 1:1000) по участкам месторождений и рудопроявлений (рис.).

Общей особенностью рудных узлов является образование площадных полиэлементных ГХП вмещающих пород с повышенными содержаниями отдельных элементов, отражающих, с одной стороны, геохимическую специфику этих пород, с другой – влияние гидротермального рудного процесса. На фоне площадных четко выделяются ГХП месторождений и рудопроявлений, а также локальные аномалии той или иной группы элементов, соответствующие составу оруденения (как правило, с невысокими коэффициентами контрастности – КК) и имеющие концентрически-зональное строение. На месторождениях, наряду с ГПР вмещающих пород, выделяются ГХП предрудных метасоматитов слабого концентрирования ($КК \leq 10$), синрудных гидротермалитов ($КК = 10-100$) и рудных тел ($КК \gg 100$).

Полистадийный и телескопированный характер минерализации обуславливает многокомпонентный состав ГПК. При этом многокомпонентный состав геохимических полей отвечает составу разнообразной рудной минерализации объекта и примесям, содержащимся в рудных минералах.

Литература

Спиридонов А. М., Зорина Л. Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2006. – 291 с.

Спиридонов А. М., Романов В. А., Зорина Л. Д. Геохимические поля – основа геохимических методов поисков // Сборник Четвертого Международного совещания «Геохимия биосферы». – Новороссийск, 2008. С. 201-214.

Таусон Л. В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М.: Наука, 1977. – 280 с.

Таусон Л. В. Магматогенные геохимические поля рассеяния и концентрирования // Геохимические методы поисков рудных месторождений. – Новосибирск: Наука, 1981. С. 30-37.

Таусон Л. В. Научные основы геохимических методов поисков глубокозалегающих месторождений // Methods of geochemical prospecting (MGP). – Praga, 1979. P. 17-20.

Таусон Л. В. Проблемы поисковой геохимии // Проблемы эндогенного рудообразования и металлогении. – Новосибирск: Наука, 1976. С. 229-238.

Таусон Л. В. Теория геохимических полей концентрирования и геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых // Проблемы прикладной геохимии. – Новосибирск: Наука, 1983. С. 5-18.

Таусон Л. В., Баумштейн В. И., Зорина Л. Д. Геохимические поля Быстринского рудного узла // Геология рудных месторождений. 1985. № 5. С. 34-44.

Таусон Л. В., Гундобин Г. М., Зорина Л. Д. Геохимические поля рудно-магматических систем. – Новосибирск: Наука, 1987. – 202 с.

Таусон Л. В., Петровская С. Г., Спиридонов А. М., Гнилуша В.А., Кочеткова Л.Ф. Закономерности размещения геохимических полей концентрирования в кольцевых структурах с латитовым магматизмом // Доклады АН СССР. 1985. Т. 282. № 3. С. 697-701.

Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. – М.: Изд-во АН СССР, 1940. – 446 с.

РУДОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ШИРОКИНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Стремецкая Е.О., Барабашева Е.Е.

Забайкальский государственный университет, г. Чита,

e-mail: barabasheva@mail.ru

Широкинское рудное поле расположено на юго-востоке Забайкальского края и по данным [Дудин и др., 1963; Кормилицын, Иванова, 1968] представляет собой грабен с внутренним блоковым строением. Размеры структуры достигают 11 км в длину и 3-4 км в ширину при общем северо-восточном простирании.

В строении грабена принимают участие породы трех структурных ярусов. Северо-западная часть грабена сложена прослоями углисто-глинистых и кремнисто-углисто-глинистых сланцев, кварцитов и карбонатов быстринской и алтачинской свит нижнего-среднего кембрия, определяющих нижний структурный ярус, юго-восточная часть – конгломератами, песчаниками и алевролитами калганской и верхнегазимурской свит нижней-средней юры среднего структурного яруса, центральная часть грабена выполнена терригенными прослоями, туфами андезито-базальтов и андезитами шадоронской серии средне-позднеюрского возраста верхнего структурного яруса.

Самыми древними являются мраморизованные доломиты быстринской свиты нижнего кембрия, выходящие в виде тектонического блока среди нижнеюрских морских отложений. Карбонатные породы содержат перекристаллизованные остатки цианобактериальных матов (строматолиты, онколиты). Выше залегают углисто-глинистые сланцы, аркозовые песчаники и доломиты, местами содержащие перекристаллизованные онколиты алтачинской свиты среднего кембрия, имеющие тектонический контакт с осадочными и эффузивно-туфогенными отложениями юрского возраста.

Нижнеюрские отложения несогласно перекрывают палеозойские, имея в основании базальный горизонт конгломератов, в гальках которых встречены лейкократовые граниты, доломиты быстринской свиты, реже углисто-глинистые сланцы, содержащие многочисленные органические остатки флоры. Выше расположена пачка перемежаемости песчаников и углисто-глинистых алевролитов с многочисленными остатками флоры.

Наиболее широко на территории грабена распространены средне-верхнеюрские осадочные и вулканогенно-осадочные образования, перемежающиеся с эффузивами андезито-базальтового состава. Эффузивы значительно изменены процессами метасоматоза и наложенной гидротермальной деятельностью.

Магматические породы Широкинского рудного поля, кроме юрских стратифицированных эффузивов и субвулканических тел андезито-базальтов, представлены разнообразными приповерхностными и гипабиссальными дайками и штоками диоритовых порфиритов, гранодиоритов, лампрофиров и трахидолеритов раннепалеозойского газимурского комплекса, а также среднерифейскими габброидами Аргунской зоны. Последние представлены мощными пластовыми телами (до 20-40 км²) и дайками основного, реже ультраосновного состава.

В результате обильных разрывных нарушений поле имеет сложное блоковое строение. Практически все рудные тела приурочены к зонам дробления.

Наиболее распространенными рудными минералами являются галенит, сфалерит, пирит, блеклые руды, халькопирит, антимонит и самородное золото. Реже присутствуют арсенопирит, сидерит и гематит и др. Оруденение распределено неравномерно в виде линз, жил, прожилко-вкрапленной минерализации.

Практически не всех рудных проявления Широкинского рудного поля в составе вмещающих пород присутствует осадочно-метаморфическая матрица карбонатов, а рудные проявления приурочены к тектонически ослабленным зонам.

С точки зрения комплексного моделирования можно предположить, что конец протерозоя-начало фанерозоя, согласно расчетным временам попадания Солнечной системы в струйные потоки и спиральные рукава Галактики, явился этапом роста тектономагматической активности (рис.1), эпохой массового вымирания цианобактериальной и мягкотелой биоты и революционным всплеском скелетной органики (в табл. 1 приведены времена вымирания организмов по наблюдениям и данным расчета Дж. Сепкоски [Баренбаум, 2002]).

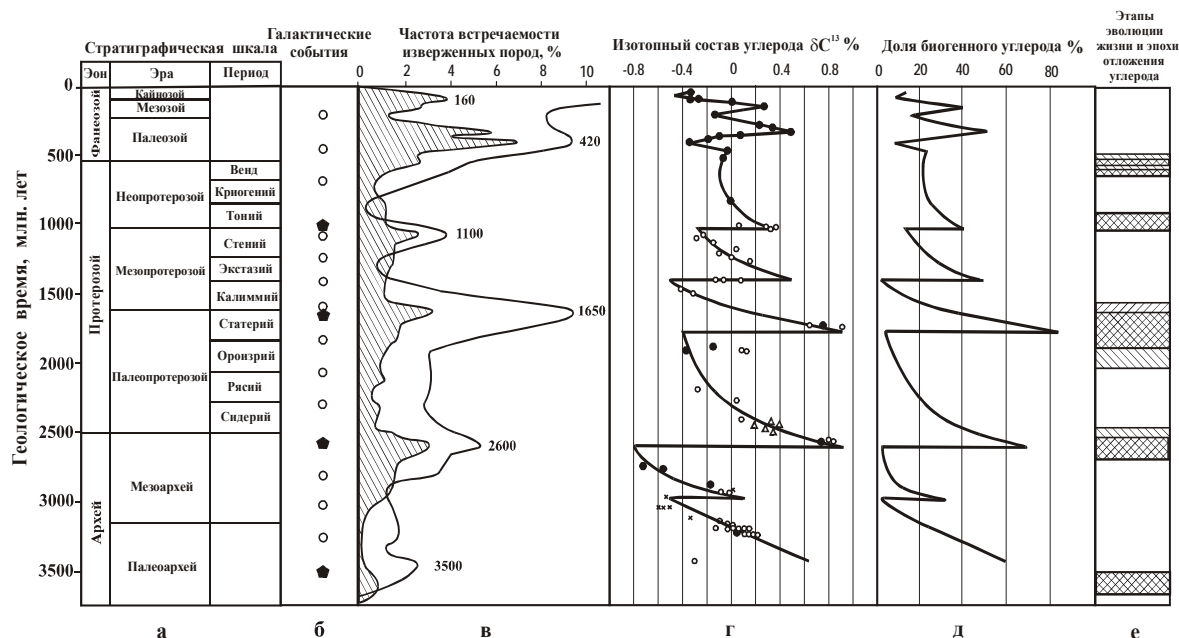


Рис. 1. Сопоставление времен важнейших событий в истории Земли по геологическим данным [Баренбаум, 2002]. а) международная стратиграфическая шкала докембрия и фанерозоя; б) моменты взаимодействия Солнечной системы со звездами (пятиугольники) и галактическими кометами (кружки); в) мегациклы процессов рудообразования (без штриховки) и тектономагматической активности (заштриховано); г) изменения изотопного состава углерода карбонатных пород; д) доля органического вещества в составе углерода осадочных пород; е) важнейшие этапы эволюции живых организмов и главные эпохи развития углеродсодержащих формаций.

Среднерифейский магматический очаг, расположенный на территории Аргунской зоны, явился основным источником гидротермальных потоков, приносящим рудное вещество на территорию всего Южного Приаргунья. Основными элементами, приносимыми флюидами, явились свинец, цинк, железо, медь, возможно золото, серебро и уран.

Присутствие метаморфизованных фаций, а также сернистых эманаций (повсеместная пиритизация) в карбонатных осадках матрицы может свидетельствовать о вулканизме в рифейско-раннепалеозойское время на территории Южного Приаргунья. Так как отложений, свидетельствующих о присутствии вулканизма на территории Широкинского бассейна в рифейско-раннепалеозойское время не обнаружено, предполагается наличие подводного вулканизма.

Далее происходило гипергирование магматических образований с участием бактериальной биоты и сопутствующий снос в существующие мелководные бассейны.

В результате спонтанных биологических процессов, таких, как реакции выветривания (в том числе гальмиролиза), цикличного диагенеза, сорбции и биосорбции, где основными участниками являлись микроорганизмы или продуцируемые ими не клеточные вещества, происходили биотические трансформации минералов в окислительно-восстановительных условиях.

В раннем палеозое отложения доломитов на территории Широкинского палеобассейна, включали многочисленные цианобактериальные или строматолитовые сообщества. В нижних карбонатных слоях анаэробной зоны Широкинского бассейна некоторые группы бактерий в цианобактериальных матах создавали различные геохимические барьеры (окислительно-восстановительные, щелочные, сероводородные), которые осаждали привносимые металлы. Сульфатредукция из гидротерм, поступавших в виде подводного вулканизма, обуславливала отложение сульфидов железа, свинца, цинка в виде пирита, халькопирита, галенита, сфалерита и др.

Таблица 1.

№	Стратиграфическое положение эпохи массового вымирания	Уровень вымирания	Геологический возраст границ веков по шкале.	Расчетное время, млн лет
1	Плиоцен	В	5.3-1.8	3
2	Олигоцен – миоцен	В	23.8	22
3	Ср.эоцен – приабонский век	В	37.0	43
4	Маастрихт – даний	МВ	65.0±0.1	67
5	Сеноман – турон	В	93.5±0.2	90
6	Баррем – апт	В	121.0±1.4	116
7	Киммеридж – титон	В	150.7±3.0	147
8	Плинсбах – тоар	В	189.6±4.1	183
9	Норий – рэт	МВ	209.6±4.1	213
10	Анизин – ладин	В	234.3±4.6	234
11	Татарский – грисбахский века	МВ	248.2±4.8	253
12	Сакмарский-артинский века	В	269	272
13	Степанская эпоха	В	303-290	293
14	Серпухов – башкир	В	323	317
15	Турне – визе	МВ	342	340
16	Фран – фамен	МВ	364	366
17	Лудловская эпоха	В	423-419	397
18	Ашгилл – лландовер	МВ	443	433
19	Лланвирн – лландейло	В	464	463
20	Тремадок – арениг	В	485	484
21	Дресбахский век	В	505-495	503
22	Ботомский век	В	524-518	522
23	Томмотский век	В	534-530	543
24	Начало фанерозоя	МВ	570±15	567

МВ – массовое вымирание, В – вымирание в обычном режиме.

Свинец и цинк, в больших количествах присутствующие в гидротермах, переходили в карбонатные толщи. Древние бактерии в процессе гипергенеза способствовали растворению, переводу в подвижную форму и накоплению свинца, цинка, железа, как основных рудных составляющих. При этом бактерии не являлись элементоспецифическими, а способствовали накоплению рудных элементов как катализаторы или фильтры.

Формы миграции рудного вещества осуществлялись посредством растворов в виде карбонатов, гидрокарбонатов, сульфатов, окислов, гидроокислов (для свинца, цинка, железа, меди) и тиосульфатов (для золота и серебра), которые локализовались в неглубокие седиментационные бассейны, представленные лагунами и прибрежным мелководьем. Восстановительными условиями обладали зоны скопления органики в виде

цианобактериальных матов, текстур микробиального происхождения и скоплений перегнившей скелетной фауны. Причем, свинец, цинк, железо сорбировались в основном в цианобактериальных матах в виде сульфидов, а золото и серебро накапливались и трансформировались в перегнившей органической составляющей в виде органо-металлических комплексов.

В результате тектоно-магматической активности в юрский период образуются многочисленные разрывные нарушения, приводящие к блоковому строению Широкинского грабена. Немногочисленные гидротермальные флюиды, образующиеся за счет возникновения раннеюрских даек различного состава, проходя через раздробленную карбонатную матрицу, начинают трансформировать и переотлагать накопленный рудный потенциал.

Однако доминирующую роль в этот период, вероятно, играли процессы твердофазной и жидкофазной миграции. В зонах повышенных тектонических напряжений сорбция рудных элементов продуктами трансформации органического вещества и, в первую очередь, керогеном, образующимся из многочисленных перегнивших остатков флоры, осуществлялась как в жидкой, так и в твердой фазах.

Процессы твердофазной и жидкофазной миграции осуществлялись с участием продуктов диссоциации микротрещинных, капиллярных и связанных вод, а также продуктов трансформации органического вещества в областях медленно растущих тектонических напряжений. Органическое вещество при этом выполняло функции продуцента лигандов для органо-металлических комплексов и их сорбента.

Окончательное формирование протяженных рудосодержащих зон Широкинского рудного поля связано с эпизодами внутриплитной магматической активности, которая интенсивно проявилась в средне-позднеюрский период в виде андезито-базальтового вулканизма шадоронской серии и пространственно связанными с ним гранодиорит-порфировых средне-позднеюрских субвулканических интрузий и субщелочных габброидов, монзонитов, диоритов и гранодиоритов акатуевского и шахтаминского интрузивных комплексов. В результате перерастворения рудоносных осадков протерозойско-раннепалеозойской карбонатной матрицы юрскими гидротермами происходила трансформация и переотложение накопленного рудного потенциала.

Таким образом, механизм формирования руд Широкинского поля, в соответствии с представленной моделью, сводится к следующим этапам: 1) раннекембрийскому седиментационно-диагенетическому этапу образования руд в результате сноса поверхностными водотоками гипергированных продуктов протерозойских магматогенных комплексов; 2) раннекембрийскому биогеохимическому этапу сорбции и биосорбции поступающих рудных компонентов цианобактериальными матами и другой микробиотой; 3) ранне-среднекембрийскому этапу сульфатредукции цианобактериальными матами элементов гидротерм в качестве сульфидов Pb, Zn, Fe, а также трансформации Au и Ag в виде органо-металлических комплексов; 4) раннеюрскому эпигенетическому этапу тектонофизической трансформации, формированию оруденения и появлению первых жильных минералов в процессе твердофазной и жидкофазной миграции; 5) средне-позднеюрскому этапу рудного минерогенеза в результате трансформации и переотложения ранее накопленного рудного потенциала с участием гидротерм базальтового вулканизма.

Литература

Баренбаум А.А. Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция. – М.: ГЕОС. 2002. – 393 с.

Дудин М.Н. Широкинское рудное поле. Труды ИГЕМ / Н.Н. Морозова, Б.В. Грибанов – М.: Изд-во АН СССР, 1963. Вып.83. С.405-430.

Кормилицын В.С., Иванова А.А. Широкинское рудное поле и металлогения Восточного Забайкалья. – М.: Недра, 1968. – 176 с.

БИОГЕННАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЗОЛОТА В ГОЛЬЦОВЫХ ЛАНДШАФТАХ ЗОЛОТОРУДНЫХ ПОЛЕЙ (НА ПРИМЕРЕ ВОСТОЧНОГО САЯНА)

Тайсаев Т.Т.

Бурятский государственный университет, г.Улан-Удэ, e-mail: taisaev@bsu.ru

Гольцовая зона Восточного Саяна занимает вершинный пояс высоких и средних гор. В расчлененной горными ледниками гольцовом рельефе скальные выходы, крупноглыбовые осыпи и курумы осевых частей гребней представляют собой сухие каменистые пустыни и лишайниковые гольцы. Кустарниково-моховая, осоково-моховая, лишайниково-моховая тундра с редким травяным покровом и редколесьем сибирской лиственницы и кедра распространена на гольцовых плато и в подножии склонов, по днищам ледниковых и речных долин расчлененных гольцов. В гольцах растительность несомкнутая, фрагментарная и развита на участках скопления мелкозема.

Растения гольцов богаты многими микроэлементами, коэффициент биологического поглощения (A_{\pm}), рассчитанный на кларк литосферы ($4.3 \times 10^{-7}\%$), больше 1 [Тайсаев, 1988]. Лишайники умеренно накапливают золото ($A_{Au} > 1$). На золоторудных зонах содержание золота в них резко повышается.

Биогенная концентрация золота изучена на Пионерском золото-кварцевом месторождении. Золото-кварцевые жилы приурочены к зонам разломов среди гранитов докембрия и палеозоя. Золото-сульфидное оруденение связано с горизонтами черных и зеленых сланцев в вулканогенно-терригенных комплексах рифея и палеозоя и офиолитах венда. В гольцах на золотых рудопроявлениях формируются комплексные лито-, гидро- и биогеохимические аномалии. В литохимических ореолах преобладает тонкое золото размерностью 3-9 мкм [Тайсаев, Прокопчук, 1986].

Золото в золе растений определялось в Геологическом институте СО РАН спектрохимическим методом (аналитик Л.В. Митрофанова) с пределом обнаружения 0.5 мг/т.

На Пионерском месторождении биогеохимические аномалии золота на днище ледникового кара и в подножии курумовых склонов связаны с суффозионными и водными ореолами золото-кварцевых жильных зон. Содержание золота в ернике, смородине, рододендроне и коре сибирской лиственницы достигает 1,7-5 г/т ($A_{Au} = 250-1000$), в ягеле и мхах 1-2 г/т ($A_{Au} = 100-500$), соответственно отражая высокие содержания золота в суффозионных ореолах, на которых они растут. В гольцах растет реликтовое растение — выходец из сухих степей Центральной Азии, харагана гривастая. Она поселяется в подножии сухих южных склонов и на выходах известняков. Содержание золота в этом растении на золоторудных зонах достигает 0.06-1.0 г/т, что в 30-240 раз выше фона.

На днищах трогов на низинных болотах распространены торфяники. Они образуются на месте заиленных подпрудных водоемов перед ригелями и моренными валами. В золоторудных полях формирующиеся здесь озерные илы, мхи, травы и торфяники обогащаются золотом. Содержание золота в торфах колеблется от 0.01 до 0.10 г/т.

Биогеохимический поток рассеяния золота проявлен по ключу в троге на участке литохимического потока Пионерского месторождения золото-кварцевого рудного поля. Зеленые мхи, покрывающие валуны и глыбы в русле ключа, поглощают золото из золотосодержащей взвеси, которая накапливается в них во время частых паводков. Моховая подушка, покрывающая валуны, представляет собой своеобразный механический фильтр на пути водного потока и извлекает из него золотосодержащую взвесь. По моховой подушке четко выделяется литохимическая (во взвеси) и биогеохимическая (во мхах) составляющая потоков рассеяния золота. Другие растения, по которым фиксируется биогеохимический поток рассеяния золота, произрастают вдоль руслового потока, где скапливается мелкозем.

Более низкие содержания золота в ягеле, ернике, рододендроне, иве и других растениях в пределах литохимического потока рассеяния, чем в этих же растениях на суффозионном

шлейфе, объясняются различными содержаниями золота в исходном литогенном субстрате, на котором растут растения, и крупностью золота. Выше было отмечено, что в суффозионном ореоле преобладает тонкое золото, которое при криогенном выветривании легко переходит в растворимые формы и хорошо поглощается растениями. Немаловажную роль в формировании биогеохимических аномалий золота в ледниковом каре играют талые воды с высоким содержанием золота (0.00n-0.n мкг/л).

Золотом обогащаются литофильные лишайники, покрывающие скальные выходы и глыбы. Содержание золота в черных листоватых лишайниках зависит от его содержания в исходных горных породах, на которых они поселяются (рис. 1). Высокие содержания золота (больше 1г/т) отмечены в лишайниках на золотосодержащих породах. Литофильные лишайники – хороший индикатор золотоносности горных пород. Они поселяются только на солнечной стороне скал и глыб.

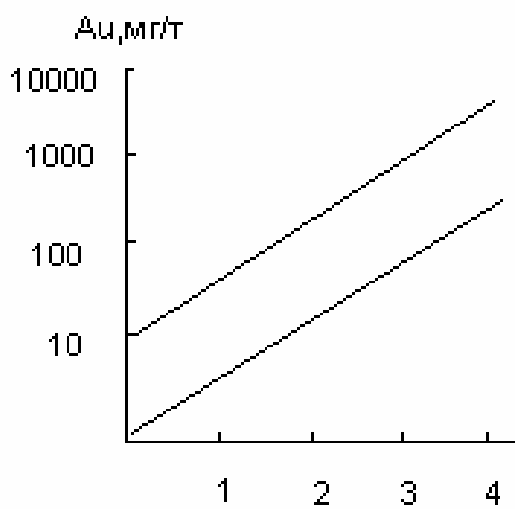


Рис.1. Распределение золота в листоватых лишайниках, произрастающих на различных горных породах:

- 1 – дуниты и граниты безрудных площадей,
- 2 – граниты золоторудных полей,
- 3 – золотоносный кварц и березиты,
- 4 – ожелезненный золоторудный кварц.

В больших содержаниях золото накапливается в гольцовых растениях, произрастающих на отвалах золотоизвлекающих фабрик из золото-кварцевых и золото-сульфидных руд. Содержание золота в смородине, рододендроне, акации достигает 2-4 г/т. Такие аномалии золота образуются в гольцах за 15-20 лет.

В гольцах растения извлекают и удерживают подвижные формы золота из коренных пород, их литохимических ореолов и потоков рассеяния и растворимое золото из вод, а также фиксируют восходящие солевые (наложенные) ореолы диффузионной природы погребенного оруденения.

На золоторудных зонах золото концентрирует большинство растений гольцовых ландшафтов – кустарничники, мох, лишайники, кора лиственницы и травы. Эти растения рекомендуются нами для биогеохимических поисков золоторудных зон. Но не сомкнутость и мозаичность распространения затрудняют их использование для поисков. В этом отношении интересен ягель (олений мох), который образует сомкнутые сообщества и покровы. Они покрывают большие пространства гольцовых плоскогорий – солифлюкционные склоны, днища речных и ледниковых долин, где развиты погребенные рудные зоны. По ягелю нами выделяются наложенные аномалии золота погребенных золото-сульфидных зон над солифлюкционными покровами.

Биогеохимические методы в варианте потоков рассеяния могут быть применены для поисков золота на днищах речных и ледниковых долин, где литохимические методы поисков не эффективны. Ранее биогеохимический способ индикации потоков рассеяния предложен нами для поисков молибдена [Тайсаев и др.,1981], рассматривался он и другими исследователями [Поликампочкин и др.,1984].

Золото по пищевым цепям поступает в организм животных (суслики, зайцы, пищухи, горные козлы и др.), живущих постоянно на золоторудных полях. Летом на высокогорных пастбищах пасется крупный рогатый скот и лошади. Суслики поселяются на сухих южных

хорошо прогреваемых склонах, конусах выноса, моренных и речных террасах, покрытых разнотравьем и злаками. Колонии сусликов устойчивые и локальные, охватывают малые водосборы, где проявляются лито- и биогеохимические ореолы и потоки рассеяния золоторудных полей. Содержания золота в травах, которыми питаются суслики в пределах этих аномалий, достигают 0.005-0.028 г/т. Повышены содержания золота и в организме сусликов таких местообитаний и зависят от содержания в исходном литогенном субстрате (табл. 1). Содержание золота в организме и экскрементах зайцев, живущих на золоторудных полях, достигает соответственно 0.01-0.02 и 0.005-0.01 г/т. Они питаются побегами ерника, ивы и травами, обогащенными золотом (0.05-0.015 г/т).

Таблица 1

Содержание золота (в г/т) в организме сусликов на литохимических аномалиях золоторудных полей и за их пределами

Литохимические аномалии золота	Число проб	Содержание золота в золе сусликов
Делювиальный шлейф золота (0.05-0.1г/т)	4	0.045 (0.0175-0.057)
Ледниковый (моренный) поток и конус выноса золота (0.01-0.04 г/т)	4	0.025 (0.0125-0.05)
Речной (террасовый) поток золота (0.002-0.005 г/т)	4	0.0086 (0.004-0.013)
Безрудный участок – морена с содержанием золота (0.0005-0.001)	2	0.002 (0.001-0.004)

Нами проведен эксперимент поступления золота в организм лошади. Она в конце июля в течение 10 суток паслась на лугу, в загоне в пределах комплексной лито-, гидро- и биогеохимической аномалии золота. Эта аномалия образовалась в результате выноса золота склоновыми водами в ледниковую долину с золото-кварцевой жильной зоны Пионерского месторождения. Лошадь питалась злаками и разнотравьем. Содержание золота в этих травах на входе равно 0.0050-0.017 г/т, а в экскрементах лошади на выходе – 0.014-0.028 г/т. Повышенные содержания золота (0.008-0.012 г/т) отмечаются и в экскрементах крупного рогатого скота в золоторудных полях.

В криолитозоне на южных отрогах Китайских гольцов в верховьях р.Китой в пределах Урик-Китойской рудной зоны, пересеченной ледниковыми долинами с высокопродуктивными степями, луговыми и ягельными пастбищами, издревле были заселены соетами-охотниками. Здесь обитали дикие животные – северные олени, лоси, изюбри, горные козлы и снежный барс. Олени в 70-х годах XX века истреблены человеком, а снежный барс и горный козел занесены в Красную Книгу России. До организации Холбинского рудника (1986г.) здесь были лучшие высокогорные отгонные пастбища крупного рогатого скота и лошадей. Важно, что указанные дикие и домашние животные активно участвуют в биологическом круговороте золота, значение которого еще недостаточно изучено в биогеохимии и экологии высокогорных экосистем.

Литература

- Поликарпочкин В.В., Иванова М.М., Китаев Н.А. Биогеохимические поиски золота.// Геохимические методы при поисках скрытого оруденения. –М.: Наука, 1984. С.186-197
- Тайсаев Т.Т., Белоголовов В.Ф., Багадаев Е.М. Способ биогеохимических поисков рудных месторождений. Авт. свид. СССР №798674, Бюл. изобр., 1981, №3.
- Тайсаев Т.Т., Прокопчук С.И. Золотоносные илы ледниковых озер и крупность золота в них // Доклады АН СССР. 1986. Т.289. №2. С. 494-497.
- Тайсаев Т.Т. Биогенная концентрация золота в ландшафтах золоторудных полей гольцовой зоны // Доклады АН СССР. 1988. Т.301. № 4. С.871-976.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ВЫСОКОЧИСТОГО КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ ВОСТОЧНОГО САЯНА

Федоров А.М., Макрыгина В.А.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: sashaf@igc.irk.ru, vmakr@igc.irk.ru*

В восточном секторе Тувино-Монгольского массива расположен выход фундамента Гарганской глыбы (2.3-2.4 млрд лет), представленный гнейсами, гнейсо-гранитами, амфиболитами и мигматитами, степень метаморфизма которых достигает гранулитовой фации. Фундамент перекрыт чехлом, нижняя продуктивная на высокочистые кварциты пачка которого сложена рифейскими сланцево-карбонат-кварцитовыми образованиями иркутской (монгошинской) свиты (1.25 млрд. лет, Sr-хемостратиграфия по карбонатам [Кузнецов и др., 2010], широко развитой в северном и северо-западном обрамлении ядра глыбы. Породы верхнерифейских офиолитов, обрамляющие Гарганскую глыбу с запада, северо-запада, северо-востока и юго-востока, представляют собой фрагменты деформированного и эродированного аллохтона, надвинутого на глыбу с севера-северо-запада [Добрецов и др., 1985; Скляр, Добрецов, 1987; Кузьмичев, 2004]. На участке, расположенном к западу от Гарганской глыбы, офиолиты представляют собой три главных покрова, разбитых на ряд чешуй. Полный разрез офиолитовой ассоциации на Дунжугурском участке выделяется в стандартной последовательности. Ультрабазитовый комплекс представлен серпентинизированными гарцбургитами и дунитами с линзами хромитов. Комплекс расслоенных интрузий выполнен ортопироксеносодержащими породами, в основном вебстеритами, ортопироксенитами, габбро-норитами, норитами. Дайковый комплекс сложен массивными зеленоватыми диабазами. Вулканический комплекс представлен различными гиалокластитовыми брекчиями, массивными и шаровыми лавами [Кузьмичев, 2004].

Интрузии сумсунурского комплекса плагиогранитов (790 млн лет) [Кузьмичев, 2004] тоналит-трондьемит-дацитовый серии распространены к юго-западу от месторождения Бурал-Сарьдаг и к северо-востоку от Урдагарганского участка (Гарганский плутон). С юга Гарганскую глыбу обрамляют интрузивные породы гранитоидов хребта Мунку-Сардык [Ефремов, 2009, 2010]. На всех участках отмечаются дайки, силлы и штоки порфиритов, андезитов, дацитов и гранитоидных пород барунхолбинского комплекса.

В пределах изученного района наблюдаются тектонические нарушения, связанные со всеми вышеперечисленными структурами.

В результате проведенных минералого-петрографических исследований пород чехла Гарганской глыбы установлено, что на большинстве изученных участков развития кварцитов имеется сопоставимый набор разновидностей, связанных постепенными переходами от исходных слабометаморфизованных «силицитов», черных и темно-серых микрокварцитов до «суперкварцитов» и их аналогов.

Морфология кварцевых зерен кварцитов, развитых на разных участках, несет ряд отличий. На Урунгэнурском участке микрокварциты («силициты») характеризуются слабовытянутой формой с более крупными зернами, формирующимися, в основном, по трещинам. Подобные гнейсовидные структуры характерны для низкоградиентного регионального метаморфизма. Петрографически «силициты» представляют собой микрозернистые (величина зерна основной массы не превышает 0.01 мм) практически мономинеральные кварцевые породы с незначительным количеством карбоната и тонких чешуек серицита.

Черные и темно-серые разновидности кварцитов, залегающие в низах разрезов и подвергшиеся незначительному метасоматическому воздействию, как на Буралсарьдагском, так и на Урдагарганском участках, сложены кварцевыми зернами размерностью от 0.008×0.008 мм до 0.5×0.5 мм и содержат участки с реликтовыми микрозернистыми

кварцитами с зернами до 0.004 мм на первом и до 0.008 мм на втором. На месторождении Бурал-Сарьдаг отмечаются участки с интенсивной углеродизацией, тяготеющей к низам черных и темно-серых микрокварцитов и, вероятно, представляющих собой тела замещения трещиноватых пород углеродом, отгоняющимся при перекристаллизации верхних пачек кварцитов.

Выше по разрезу на Буралсарьдагском и Урдагарганском участках развиты более светлые, серые среднезернистые кварциты (0.2-0.6 мм) с включениями более крупных кристаллов кварца. Они сменяются белоснежными кварцитами и порфиroidными «суперкварцитами», впервые описанными на месторождении Бурал-Сарьдаг, но встречающимися и на проявлении Семерка Урдагарганского участка. Более крупные зерна формируются в результате метасоматической деятельности в более поздние периоды преобразования кварцевой толщи.

Кварциты иркутской свиты на 97-99.99% сложены кварцем. Для кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг и проявления Урунгэнурского участка доминирующими примесями являются углеродистое вещество, серицит и карбонаты. На Урдагарганском участке отмечается мусковитовая, хлоритовая, клиноцоизитовая и диопсидовая минерализация, а также карбонатизация кварцевых пачек и окварцевание доломитов и известняков, особенно вблизи контактов с гранитоидами, что связано, по-видимому, с воздействием последних.

Осветленные кварциты и «суперкварциты» месторождения Бурал-Сарьдаг и Урдагарганского участка сложены ориентированными зернами с более крупными удлинёнными порфиroidными включениями. Субпараллельная ориентировка порфиroidных выделений в «суперкварцитах» и их аналогах свидетельствует об их формировании (перекристаллизации) в условиях длительного динамического стресса. Подобные порфиroidбластовые структуры отмечаются при экспериментальном изучении деформации, регенерации и рекристаллизации кварца [Вернон, 1980].

Детальные геохимические исследования исходных «силицитов» Урунгэнурского участка и метасоматических кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг, а также проявлений Семерка и Белая Сопка на Урдагарганском участке привели к совершенно новым выводам относительно их генезиса [Федоров и др., 2012] и позволяют рассмотреть возможность расширения минерально-сырьевой базы высокочистого кварцевого сырья за счет слабометаморфизованных «силицитов».

В первую очередь отмечается приуроченность всех участков развития кварцитов к одному стратиграфическому уровню иркутской свиты, сформировавшейся в условиях перехода от шельфа к океаническому склону в результате привноса вещества, вероятнее всего, в процессе апвеллинга [Дубинин, 2006; Семейкин, Шевелева, 2011]. На это указывает относительно однородный минеральный состав исходных кварцитов на разных участках. Характерной типохимической особенностью кварцевой толщи иркутской свиты являются низкие содержания Mn, Co, Cu и других редких элементов и повышенные в разной степени за счет карбонатной примеси содержания Ca, Mg и Fe при малых суммарных их концентрациях (рис. 1). Низкие содержания терригенной составляющей пород говорят об относительной удаленности осадочного бассейна от береговой линии, а незначительные вариации в содержании карбонатов и исключительная химическая чистота исходных микрокварцитов свидетельствуют об их формировании в зоне нижней границы осаждения карбонатных пород, т.е. в верхней части океанического склона [Дегенс, 1967]. Высокая химическая чистота исходных кварцитов является главной предпосылкой более позднего появления особо чистых «суперкварцитов».

Вторым важным результатом геохимических исследований разрезов кварцитов иркутской свиты вблизи гранитоидов на всех изученных участках является открытие наложенного процесса их загрязнения в зонах контакта с интрузивными телами различных генераций и возраста. Это выражается в значительном повышении в кварцитах содержаний петрогенных элементов, а также редких гранитофильных и редкоземельных элементов (Al,

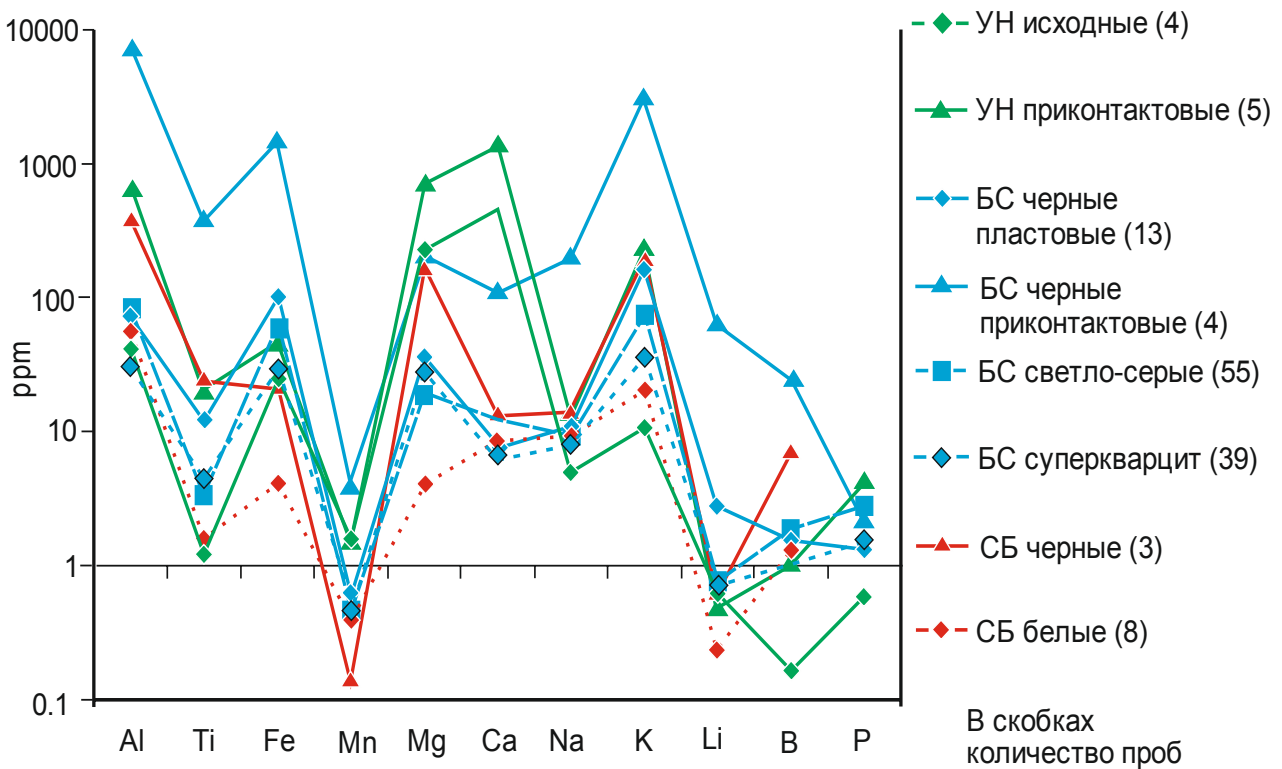


Рис. 1. Средние содержания петрогенных элементов во всех проанализированных разновидностях кварцитов Окинско-Урикской кварцитоносной зоны.

Примечания: Анализы выполнены методами ИСП МС и АЭСА.

УН – участок Урунгэнурский, БС – участок Буралсарьдагский,

СБ – проявление Семерка Урдагарганского участка.

Цифры в скобках – количество проб.

Ti, K, REE и Y, а также Ba, Rb, B, Cs). На месторождении Бурал-Сарьдаг, кроме того, отмечаются повышенные содержания в кварцитах элементов основной и ультраосновной специализации (V, Ni, Cr), подтверждающие возможное влияние на них перекрывающих пластин офиолитового комплекса.

В то же время вверх по разрезам кварцитовой пачки отмечается усиление перекристаллизации и уменьшение количества примесей в кварцитах. Очистка кварцитов подтверждается кривыми распределения редкоземельных и гранитофильных элементов.

Содержание редкоземельных элементов в кварцитах различных типов варьирует в широких пределах от самых низких в исходных «силицитах», развитых более, чем в 500 м, от контакта с интрузивом, до увеличения на два порядка в приконтактных (ближе 500 м) кварцитах на Урунгэнурском участке. На месторождении Бурал-Сарьдаг содержания редких земель определяются в «суперкварцитах» как самые низкие, в осветленных кварцитах они в десять раз больше, а в черных приконтактных – на два порядка больше. При этом кривая распределения редкоземельных элементов только в исходных «силицитах» относительно ровная, а во всех остальных кварцитах имеет форму распределения, сходную с гранитоидами поздних фаз дифференциации с ярко выраженным Eu минимумом и относительно повышенными содержаниями ЛРЗЭ [Федоров и др., 2012]. Резкое снижение концентраций РЗЭ в «суперкварцитах» и осветленных кварцитах месторождения Бурал-Сарьдаг при сохранении «гранитоидной» формы их спектра свидетельствует о том, что в кварцевых метасоматитах наблюдаются остаточные концентрации РЗЭ, привнесенных ранее гранитоидами. Они ярко выражены для редкоземельных и менее контрастны для гранитофильных элементов.

Слабоизмененные «силициты» представляют собой изначально химически чистую хомогенно-осадочную толщу, в которой содержания элементов-примесей в кремнистом

компоненте не превышает 100 ppm, и, таким образом, слабоизмененные «силициты», при условии отработки технологии предварительного обогащения, удаляющей карбонатную составляющую из них, можно отнести к продуктивной высокочистой толще.

Литература

Вернон Р.Х. Метаморфические процессы. Реакции и развитие микроструктуры / Пер. англ. – М.: Недра, 1980. – 227 с.

Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований / Пер. с англ. Ю.В. Пашкова и Г.В. Семерниковой. – Под ред. Н.Б. Вассоевича и А.А. Карцева. – Москва: Мир, 1967. – 299 с.

Добрецов Н.Л. О покровной «тектонике» Восточного Саяна // Геотектоника. 1985. № 1. С. 39-50.

Добрецов Н.Л., Конников Э.Г., Медведев В.Н., Скляр Е.В. Офиолиты и олистостромы Восточного Саяна // Рифейско-нижнепалеозойские офиолиты Северной Евразии. – Новосибирск: Наука, 1985. С. 34-58.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 360 с.

Ефремов С.В. Главные причины эволюции вещественных характеристик раннепалеозойских гранитоидов Восточного Саяна (на примере хребта Мунку-Сардык) // Геохимия. 2009. № 3. С.283-298.

Ефремов С.В. Раннепалеозойские адакиты Восточного Саяна. Геохимические особенности источники вещества // Геохимия. 2010. № 11. С. 1185-1201.

Кузнецов А.Б., Летникова Е.Ф., Вишневская И.А., Константинова Г.В., Кутявин Э.П., Гелетий Н.К. Sr-хемостратиграфия карбонатных отложений осадочного чехла Тувино-Монгольского микроконтинента // Доклады Академии наук. 2010. Т. 432. № 3. С. 350-355.

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

Семейкин И.Н., Шевелева Н.И. Фациальные ряды морских карбонатных осадков и их рудоносность // Известия Сибирского Отделения секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2011. № 1 (38). С. 139-150.

Скляр Е.В., Добрецов Н.Л. Метаморфизм древних офиолитов Восточного и Западного Саяна // Геология и геофизика. 1987. № 2. С. 3-14.

Федоров А.М., Макрыгина В.А., Будяк А.Е., Непомнящих А.И. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // Доклады Академии наук. 2012. Т. 442, № 2. С. 244-249.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ ГРАНИТОИДОВ АНГАРО-ВИТИМСКОГО БАТОЛИТА (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Хрусталеv В.К.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: vkhustalev@yandex.ru

В Западном Забайкалье одним из самых удивительных объектов является Ангаро-Витимский батолит, который по масштабам проявления (130 тыс. км²), превосходит все самые крупные гранитные плутоны мира [Литвиновский и др., 1993]. За пятидесятилетний период изучения гранитоидов батолита получен большой объем геологической информации, но наиболее принципиальные вопросы их геолого-структурного положения, вещественного состава, возраста, генезиса, объема и механизма формирования остаются остро дискуссионными. Что касается оценки рудообразующего потенциала массивов гранитоидов, слагающих батолит, в пределах которых разведаны месторождения Sn, W, Mo, Be, U, Pb, Zn, Au, Ag, имеющиеся данные по этой важнейшей проблеме приведены лишь в единичных публикациях [Комаров и др., 1978; Хрусталеv, 1990; Хрусталеv¹, 2009].

На основе обобщения огромного фактического материала, с учетом наших геолого-съемочных (ГГС-200, Осокин, Зеленский, Хрусталеv и др., 1960-66 г.г.; ГС-50, Янов, Лоцицкий, Хрусталеv и др., 1966-86 г.г.) и научно-исследовательских работ [Хрусталеv¹, 2009; Хрусталеv², 2009], выделены в пределах площади батолита две доминирующие разновидности гранитоидов баргузинского комплекса – аллохтонные и автохтонные. Автохтонные гранитоиды (главная фаза, включающая 60-80% объема батолита) активно взаимодействуют путем гранитизации с более древними вмещающими породами (кристаллосланцами, базитами, гнейсо-гранитами) и поэтому характеризуются пестрым составом с переходами от среднезернистых и порфиоровидных биотитовых гранитов через адамеллиты, плагиограниты к граносиенитам, гранодиоритам и монцонитам. Контакты гранитов расплывчатые с образованием зоны гибридных пород мощностью от первых сотен метров до первых километров. Аллохтонные гранитоиды имеют резко секущие контакты с вмещающими породами и представлены порфиоровидными и среднезернистыми биотитовыми гранитами, реже лейкогранитами и гранит-порфирами.

Нами проведено геолого-геохимическое изучение гранитоидов 10-ти автохтонных и 9-ти аллохтонных массивов, расположенных в центральной и юго-восточной частях батолита.

Комплекс аналитических методов и методик определялся профилирующими в регионе типами эндогенного оруденения (Sn, W, Mo, Be, Pb, Zn, U и Au), в формировании которых могли участвовать гранитоиды батолита. Кроме них, включена группа щелочных металлов (K, Na, Rb, Zr), летучие (B, F), а также Sr и Ba, характер распределения которых несет важную генетическую информацию.

Из анализа геохимической информации по аллохтонным и автохтонным гранитоидам следует, что их наиболее яркой геохимической особенностью является низкий, приближающийся к кларковому, уровень концентраций редких элементов. В результате изучения закономерностей распределения редких элементов в гранитоидах изученных массивов выявлены характерные тенденции распределения Li, Rb, Zn, Be, Sn, W и Mo, которые объединяют породы батолита. В то же время, устанавливаются существенные различия автохтонных и аллохтонных гранитоидов: 1) для первых характерны сильные положительные связи K с Li, Rb, Be, B и отрицательные с Na и F, тогда, как в аллохтонных гранитоидах значимые связи вообще отсутствуют; 2) для автохтонных – характерны высокие концентрации Ba (1-2 кларка) и сильные положительные связи W с Be и Be с B, в аллохтонных – нижекларковые концентрации Ba и сильные положительные связи Li с W, Mo, Be и B; Sn с W и Be; Be и Zn с B, и отрицательные – Rb с Sn, W и Be; U с Ba и Sr.

Геохимическая характеристика пород гранитоидных массивов и их фазово-фациального строения с применением треугольной геохимической диаграммы рудоносности, расчетов элементных формул и индексов концентраций (ИНК) по методике В.Д.Козлова

[1985] позволили дать общую оценку степени продуктивности и возможных масштабов эндогенного оруденения, связанного с изученными массивами.

В юго-восточной части Ангаро-Витимского батолита одновременно с гранитоидами нами изучены геодинамические обстановки формирования благороднометалльного оруденения в Удино-Витимской складчатой системе палеозоид [Хрусталева², 2009]. Основная интересная информация была получена в результате палинспастических реконструкций провесов кровли (ПК) в верхнепалеозойских гранитоидах и сохранившихся от эрозии останцов венд-кембрий-ордовикских вулканогенно-осадочных пород, из которых наиболее крупными (более 100 км²) являются: Абагинский, Мэлдэлгенский, В.-Онинский, Озернинский, Ямбуйский и Кыджимитский.

Детальное изучение Мэлдэлгенского ПК позволило выделить в его центральной части палеоостровную дугу. В ее ближней фронтальной части по реликтам низкохромисто-никелевых толеитовых базальтов прослежена Шапхойская золоторудная зона, включающая (с запада на восток) Замогтинское, Каменное, Сухановское и Водораздельное золоторудные проявления. В дальней фронтальной части палеодуги изучено с применением горных выработок и скважин колонкового бурения Верхне-Курбинское золоторудное поле, локализованное в коллизионных гранитоидах баргузинского комплекса. Синхронность образования золотого оруденения гидротермально-метасоматического профиля с коллизионным гранитообразованием определяется на основе близких значений абсолютного возраста (С-Р₁) золоторудных березитов и гранитоидов.

На основе анализа космических снимков м-ба 1:200 000, полученных многозональной сканерной системой (MSS) спутника Landsat, дешифрирования АФС м-ба 1:30 000, в комплексе с результатами геолого-геофизических работ в целом расшифрована геолого-структурная позиция Верхне-Курбинского золоторудного поля.

Главным структурным элементом этого изученного объекта является Верхне-Курбинская очагово-купольная структура (ОКС) диаметром 4.2 км, в центральной части которой закартирован изометричный шток (0.5×0.4 км), сложенный гранит-порфирами зазинского комплекса. Северный фланг ОКС занимает двухфазный Верхне-Курбинский массив гранитоидов баргузинского комплекса: 1 фаза – дугообразная слабо наклонная на север поверхность купола между штоком гранит-порфиров и поймой р. Б. Курбы, сложенная среднезернистыми аллохтонными биотитовыми гранитами; 2 фаза – на правом борту долины р. Б.Курбы закартированы автохтонные порфировидные граниты, слагающие северный фланг ОКС. Внешний контур ОКС замыкается глубинным разломом, прослеженным вдоль русла р. Б.Курбы, который контролирует зону золоторудных березитов мощностью 250-500 м, прослеженную на 2.5 км канавами и изученную на глубину до 230 м скважинами №10, 11, 12 и 13. Среди березитов, вмещающих серию сближенных золото-сульфидно-кварцевых тел, выделены внутренние и внешние зоны инфильтрационного и диффузионного метасоматоза.

Золото-сульфидно-кварцевые тела достигают мощности 5.3 м, состоят из пучка малосульфидных жил и зон окварцевания мощностью от 0.4-0.5 до 3.8 м, количество их меняется от пяти до восьми. На отдельных участках жилы и прожилки сближены и образуют минерализованные зоны. Все жилы и прожилки ориентированы в СВ румбах (30-60°) с крутым (65-75 °) падением на ЮВ.

При минерало-геохимическом картировании березитов и жильной зоны установлено, что контакты внутренней зоны с жильными телами резкие, постоянно осложнены катаклазом и милонитизацией, а контакты внутренней и внешней зоны с вмещающими гранитами расплывчатые и границы их условные. *Внутренняя зона* березитов метасоматической колонки представлена следующим парагенезисом: кварц-I + серицит + галенит + сфалерит + халькопирит + интерстиционное золото-I. *Внешняя зона* березитов метасоматической колонки: кварц-II + пирит + серицит → кварц-III + сфалерит + галенит + халькопирит + сидерит + кальцит + эмульсионное золото-II.

Минеральный состав жильной зоны и березитов идентичен, только в жилах, как правило, среди сульфидов преобладает галенит (50-60 %).

Специфика химизма и эволюции рудообразующих растворов, из которых сформировано Верхне-Курбинское проявление золота, обусловлена привнесом–выносом вещества в выделяемой зоне. В результате интенсивного проявления инфильтрационно-диффузионного метасоматоза здесь отмечены устойчивые резкие положительные (Fe^{3+} , Fe^{2+} , S, Si) и резкие отрицательные (Na, K, Al, Ca) градиенты. Инертным поведением отличались P, Mn, Ti. Минерало-геохимической особенностью гидротермально-метасоматической системы является дегазация флюидов при кристаллизации золото-сульфидно-кварцевых жил по сравнению с березитами внутренней и внешней зон (привнос CO_2 уменьшен в 20-28 раз).

Минеральные парагенезисы золоторудных березитов сформированы в 2 стадии: ранняя – кварц + пирит + сфалерит + галенит + серицит + золото-I; поздняя – кварц + пирит + галенит + сфалерит + халькопирит + сидерит + золото-II.

Геохимическими особенностями золоторудных метасоматитов и березитизированных гранитов являются общие типоморфные геохимические ассоциации элементов: Au, Ag, Pb, Cu, Zn, Bi (превышение кларковых уровней в 5-50 раз). При этом намечаются специфические различия: во вмещающих автохтонных гранитоидах появляется W, а в метасоматитах внутренней зоны – Mo (превышение кларков в 1.5-3 раза).

В результате изучения особенностей распределения золота в минералах золоторудных жил, березитов и вмещающих гранитоидов (табл. 1) выявлена тенденция постепенного увеличения его концентрации в магнетите: аллохтонные граниты – 1.9 мг/т, автохтонные граниты – 13 мг/т, березиты внутренней зоны – 1780 мг/т, рудное тело – 18100 мг/т. При этом отмечаются пяти-шестикратные превышения золота в кварце и пирите технологической пробы, отобранной из рудного тела №1, по сравнению с березитами внутренней зоны. Особо выделяется ураганскими содержаниями концентрат тяжелых минералов – 980 000 мг/т.

Таблица 1

Содержание золота (мг/т) в минералах золоторудных тел, метасоматитов и вмещающих гранитоидов Верхне-Курбинской рудной зоны

Порода	Минерал	Содержание Au
Крупнозернистый биотитовый гранит (аллохтон)	Магнетит (3)*	1.9
Порфиroidный гранит (автохтон)	Магнетит (3)	13
	Ильменит (2)	2.5
	Сфен (2)	3.6
Березит внутренней зоны	Магнетит (2)	1780
	Кварц (3)	5930
	Пирит (5)	7110
	Серицит (2)	8100
Рудное тело №1 (технологическая проба №7)	Магнетит	18100
	Кварц	32400
	Пирит	41380
	галенит	15670
Коллективный концентрат тяжелых минералов	Тяжелая фракция	980 000

Примечание. (3) * - в скобках указано количество проб.

Полученные данные указывают на очевидную связь золота с формированием автохтонных гранитоидов, которые могли экстрагировать его из вмещающих пород в результате процессов гранитизации. С последующими процессами инфильтрационно-диффузионного метасоматоза связаны промышленные концентрации золота во внешней и

внутренней зонах березитов, а также в золото-сульфидно-кварцевых жильно-прожилковых зонах.

В распределении золота по весовому содержанию в березитах, рудном теле и березитизированных гранитах отмечается главная закономерность, их объединяющая – основная масса золота и количество золотин (98.5-99%) сосредоточены в классах от 15 до 30 мкм. И лишь для березитизированных гранитов устанавливается двуимодальное распределение золота – появляется еще четкий максимум в 100 мкм. Это, очевидно, связано с интерстиционным Au-II, которое установлено под электронным микроскопом.

Форма золотин в метасоматитах и рудах по данным минералогического анализа разнообразна. Наиболее характерны округлые, комковидные, узорчатые, дендритовидные, игольчатые и таблитчатые индивиды, часто они находятся в «рубашке», а на их поверхности отмечаются рыхлые землистые пленки, углубления, каверны (результаты проявления процессов гипергенеза).

По данным электронномикроскопических исследований изученные золоторудные проявления характеризуются простым составом – Au+Ag и полное отсутствие других элементов-примесей; при этом пробность золотин варьирует в узких пределах: а) в рудном теле №1 – 671 (среднее по шести анализам); б) в березитах внутренней зоны – 697; в) в березитах внешней зоны – 778 (по четырем анализам); г) в автохтонном граните – 709 (по двум анализам). Эти данные свидетельствуют об особенностях пространственно-временной эволюции золотоносного флюида, участвующего в формировании высокопродуктивной Верхне-Курбинской гидротермально-метасоматической системы.

Таким образом, в результате геолого-геохимических исследований и проведенных реконструкций геодинамических обстановок формирования профилирующего благороднометалльного оруденения в юго-восточной части Ангаро-Витимского батолита установлена пространственная (а возможно и генетическая) связь золоторудной минерализации с фациями автохтонных гранитоидов баргузинского комплекса. Дальнейшие научно-производственные исследования позволят выделить золотоносность автохтонных гранитоидов баргузинского комплекса в разряд поисковых критериев при прогнозно-металлогенической оценке гранитоидных массивов, слагающих Ангаро-Витимский батолит.

Литература

Козлов В.Д. Геохимия и рудоносность гранитоидов редкометальных провинций. – М.: Наука, 1985. – 303 с.

Комаров Ю.В. и др. Оловянное оруденение Туркино-Витимского глубинного разлома в Зап. Забайкалье. ИЗК СО АН СССР. – Новосибирск: Наука. 1978. 92 с.

Литвиновский Б.А., Занвилевич А.Н., Алакшин А.М., Подладчиков Ю.Ю. Ангаро-Витимский батолит – крупнейший гранитоидный плутон. – Новосибирск: из-во ОИГГМ СО РАН. 1993. – 141 с.

Хрусталева В.К. Геохимия и рудоносность палеозойских гранитоидов Витимского плоскогорья. – Новосибирск: Наука, 1990. 132 с.

Хрусталева В.К.¹ Главные этапы и условия проявления благороднометалльных рудообразующих систем в геодинамических обстановках Центрально-Азиатского складчатого пояса. Материалы совещания «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту)». Иркутск, ИЗК СО РАН, 2009. Т. 2. С. 130-131.

Хрусталева В.К.² Благороднометалльная плитотектоническая минерализация Удино-Витимской островодужной системы палеозойского Западного Забайкалья // Известия Сиб. Отд. секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений, 2009. № 1 (34). С. 18-27.

ЭЛЕМЕНТЫ ГЕОМОРФОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ПОИСКОВОЙ ГЕОХИМИИ

Юрченко Ю.Ю., Соколов С.В.

*Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского,
г. Санкт-Петербург, e-mail: yuri.yu.yurchenko@gmail.com, yuri.yurchenko@vsegei.ru*

Интенсивное развитие современных космических и компьютерных технологий позволяет рассматривать возможность их практического применения в различных сферах геологии, особенно при оценке и прогнозе, а также поиске полезных ископаемых. Обработка данных дистанционного зондирования посредством геоинформационных систем с последующим геоморфометрическим анализом позволяют выявить новые особенности строения дневной поверхности Земли, что целесообразно использовать для повышения эффективности геологоразведочных работ. В частности, этот подход находит отражение при ландшафтном районировании территорий по условиям проведения геохимических работ как регионального, так и локального уровней изучения и моделировании ландшафтно-геоморфологических особенностей формирования первичных и вторичных ореолов и потоков рассеяния.

Ландшафтное районирование является неотъемлемой составляющей при проведении геохимических работ любого масштаба. Главной целью районирования является рациональный выбор геохимических методов поисков, эффективных в тех или иных ландшафтных обстановках.

При проведении геохимических работ (в особенности литогеохимических как по первичным, так и по вторичным ореолам и потокам рассеяния) немаловажную роль играет степень открытости (закрытости) территории [Соколов, Юрченко, 2010]. Из практики следует, что наиболее эффективным методом районирования территории по этому показателю является морфометрический анализ рельефа на основе цифровой модели рельефа (ЦМР). Базовыми элементами ЦМР являются карты углов наклона и экспозиции склонов, базисных поверхностей водотоков n -порядка и другие. Введение имеющейся геологической информации (структурно-тектонические схемы, карты четвертичных отложений и другие) в структуру ЦМР позволяет наиболее корректно как на качественном, так и на количественном уровнях, произвести районирование территорий по условиям ведения геохимических работ.

Использование авторами базовых элементов геоморфометрического анализа в совокупности с геоинформационными системами (ГИС), а также комплексным анализом геолого-геохимической информации позволило провести ландшафтное районирование по условиям проведения геохимических работ. На основе полученных данных выделены типовые ландшафтные обстановки по степени их открытости, основной мерой которой служит величина угла склона (таблица).

Предлагаемая технология на основе цифровых моделей рельефа позволяет в экспрессном режиме проводить ландшафтное районирование территорий и отдельных участков как на региональных стадиях изучения недр, так и при производстве детальных поисковых работ.

На основе рассмотренного выше алгоритма возможно решение задачи по моделированию ландшафтно-геоморфологических особенностей формирования первичных и вторичных ореолов и потоков рассеяния. Применение геоинформационных систем (ГИС) на основе ArcMap позволяло комплексировать материалы ландшафтного районирования и данные литогеохимического опробования по вторичным ореолам и потокам рассеяния по стандартной методике [Инструкция..., 1983] и специального глубинного метода анализа сверхтонкой фракции (МАСФ), и посредством анализа провести сопоставление проявленности механических и сорбционно-солевых вторичных ореолов и потоков рассеяния в выделенных типах ландшафтов. В результате установлено, что для открытых территорий в одинаковой степени фиксируются механические и сорбционно-солевые вторичные ореолы и потоки рассеяния.

Таблица

Рекомендации по применению геохимических методов поисков в типовых ландшафтных обстановках

Тип района	Углы склона	Элементарные ландшафты	Тип ореолов	Геохимические методы поисков
Открытые районы	>25°	Ландшафты крутых склонов	Проявлены остаточные механические ореолы и потоки рассеяния	Стандартные методы геохимических поисков по вторичным ореолам и потокам рассеяния, возможно применение специальных глубинных методов поисков
	10°-25°	Ландшафты склонов средней крутизны		
Фрагментарно открытые (полузакрытые) районы	5°-10°	Ландшафты пологих склонов	Остаточные механические ореолы и потоки резко ослаблены. Проявлены наложенные сорбционно-солевые ореолы и потоки	Специальные глубинные геохимические методы поисков по наложенным сорбционно-солевым ореолам (МАСФ, ММІ, МДИ и др.)
Закрытые районы	<5°	Ландшафты субгоризонтальных поверхностей (равнины, очень пологие склоны)	Остаточные механические ореолы на поверхности не проявлены. Проявлены наложенные сорбционно-солевые ореолы	

В пределах полузакрытых районов проявлены сорбционно-солевые ореолы и потоки рассеяния, механические ореолы и потоки рассеяния резко ослаблены. В пределах закрытых районов остаточные механические ореолы и потоки рассеяния на поверхности не выражены, но проявлены сорбционно-солевые ореолы и потоки рассеяния. Установленные закономерности выраженности механических и сорбционно-солевых ореолов позволяют оптимизировать выбор использования геохимических методов поисков полезных ископаемых в определенных типах ландшафтных обстановок.

Кроме вышеуказанных возможностей применения цифрового моделирования рельефа, геоморфометрический анализ позволяет аргументировано выбирать коэффициент остаточной продуктивности при оценке прогнозных ресурсов и оценивать уровень эрозионного среза территории.

Литература

Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений / С.В. Григорян, А.П. Соловов, М.Ф. Кузин. – М.: Недра, 1983. – 183 с.

Соколов С.В., Юрченко Ю.Ю. Цифровая модель рельефа как основа районирования территорий по условиям ведения геохимических работ (на примере Малого Хингана, Дальний Восток) // Геоинформатика. 2010. №4. С. 54-60.

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННОГО РТУТНОГО ФОТОМЕТРА РА-915+ ДЛЯ АНАЛИЗА АРХИВНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОБ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ИНФОРМАТИВНОСТИ

Андрулайтис Л.Д., Рязанцева О.С.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: amila@igc.irk.ru*

Одним из путей повышения эффективности геохимических поисков является детальное изучение закономерностей распределения химических элементов в различных природных системах. При этом важно отыскать элемент, который можно было бы использовать при геохимических поисках широкого круга рудных месторождений, залегающих в разных условиях доступности. Таким элементом является ртуть. Она занимает особое место в геохимии. В отличие от других элементов, за счет высокой упругости паров, ртуть образует широкие ореолы рассеяния на значительном удалении от рудных тел, что способствует повышению эффективности поисковых работ. Ртуть концентрируется в рудах нертутных эндогенных месторождений не только сульфидных, но и других типов. Эти концентрации не имеют промышленных значений, а иногда находятся на кларковом уровне, но их геохимическое значение велико. Для изучения геохимии ртути и использования для поисков необходимы высокочувствительные, надежные методы анализа [Фурсов, 1977].

В 1989 г. Институтом геохимии СО РАН проводились поисковые работы на площади золото-серебряного месторождения Дукат. Среди изученных на ртуть объектов Дукатского рудного поля большой интерес представляла структурная скважина № 10, которой до глубины 900 м были вскрыты разные по типу зоны рудной минерализации (Ag, Au-Ag, Ag-Pb, Sn-Ag, Sn), а затем до глубины 1400 м – гранитоиды, от гранитов до гранодиоритов [Кравцова, 2010].

В те годы ртуть определяли атомно-абсорбционным методом с использованием прибора РАФ-1М (1971 года выпуска, завод «КАЗГЕОФИЗПРИБОР»). Фотометр предназначался для измерения содержаний ртути в твердых пробах и имел двухканальную дифференциальную схему с одним источником света и двумя фотоэлементами, что уменьшало влияние нестабильности ртутной лампы и электроники. Порошковые пробы подвергались пиролизу при 700⁰С в специальной печи. Экспрессный и простой в выполнении термический метод, основанный на низкой термостойкости соединений ртути, не давал хорошо воспроизводимых результатов. Сказывалось влияние состава пробы. К примеру, при анализе проб, обогащенных органическим веществом и содержащих сульфидные минералы, атомно-абсорбционный анализ в сочетании с пиролизом становился невозможным потому, что образующиеся в процессе нагревания продукты сгорания органического вещества, молекулярная сера и др. создавали шумы, и измерение абсорбции ртути становилось невозможным.

Чтобы исключить влияние мешающих компонентов при термическом анализе ртути в Институте геохимии СО РАН В.М. Новиковым фотометр РАФ-1М был модернизирован и приспособлен для растворов. После кислотного разложения пробы 5 мл анализируемого раствора помещали в измерительную пробирку, добавляли раствор двухлористого олова и пробирку прикрепляли при помощи шлифа к барботеру. Поток воздуха пары восстановленной ртути подавались в измерительную кювету РАФ-1М, где частично поглощались парами ртути. Поток света от лампы проходил через кювету сравнения без поглощения. Световые потоки, пройдя через обе кюветы, попадали на фотоэлементы, чувствительные к резонансной линии ртути.

Несмотря на повышение чувствительности за счет модернизации прибора, содержания ртути по скважине в основном лежали ниже предела обнаружения.

Изучение рудных месторождений в 90-е годы существенно сократилось, и только в последнее время некоторая активизация поисковой геохимии и наличие современного

высококочувствительного ртутного фотометра РА-915+ фирмы «Люмекс» (Санкт-Петербург) позволили вернуться к рассмотрению закономерностей распределения ртути в структурной скважине №10 Дукатского золото-серебряного месторождения.

Ртутный анализатор РА-915+ является частью аналитического ртутного комплекса, обладающего уникальной возможностью выполнять быстрые селективные измерения концентрации ртути в атмосферном воздухе, газовых потоках, жидких и твердых пробах. В состав аналитического ртутного комплекса входят: собственно анализатор РА-915+, приставка РП-91 для определения содержания ртути в водных растворах методом «холодного пара» и приставка РП-91 для прямого определения.

Ртутный аналитический комплекс представляет собой самую современную разработку и по совокупности своих аналитических характеристик не имеет мировых аналогов. Передовые технологии, используемые при производстве комплекса, гарантируют его исключительную надежность и придают ему множество функциональных возможностей. Оригинальная оптико-электронная схема комплекса обладает ультрамикрометровым пределом обнаружения ртути в режиме прямых измерений (без предварительного концентрирования), высокой селективностью анализа и широким динамическим диапазоном измерений [Мамьянов и др., 2001].

Атомно-абсорбционная спектрометрия ртутного комплекса использует явление поглощения атомами ртути резонансного излучения. Многоходовая кювета с эффективной длиной пути 9,6 м обеспечивает высочайшую чувствительность измерений. Оригинальная схема Зеемановской коррекции неселективного поглощения обеспечивает высокую точность измерений независимо от мешающих факторов.

В основу работы анализатора положен метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Принцип действия основан на явлении резонансного поглощения излучения 254 нм атомами ртути с использованием Зеемановской коррекции неселективного поглощения.

Для анализа пород и минералов по структурной скважине № 10 использовали РА-915+ с приставкой РП-91. Эта приставка предназначена для перевода связанной ртути, находящейся в жидкой пробе в ионной форме, в атомарное состояние методом «холодного пара».

Как показала практика аналитических работ, прибор РА-915+ хорошо зарекомендовал себя в геолого-геохимических исследованиях.

В 1989 году было проанализировано 250 проб на приборе РАФ-1М и только в 15 % получены значимые значения ртути, а в 85 % проб содержания лежали ниже предела обнаружения применяемого метода. В 2011 году повторно проанализированы те же пробы на современном ртутном фотометре РА-915+ и получены содержания ртути по всем типам пород. В табл.1. приведены некоторые результаты атомно-абсорбционного анализа ртути по скважине № 10 в разные годы и на разных приборах.

При высокой степени изученности строения одной из крупнейших рудоносных структур на глубину 1400 м, благодаря современному высококочувствительному ртутному анализатору РА-915+, получена новая информация о закономерностях распределении ртути в породах и рудах по структурной скважине № 10 Дукатского золото-серебряного месторождения.

Установлены уровни концентраций ртути, типичные для неизмененных пород, а также для гидротермальноизмененных пород и руд разной формационной принадлежности. Выявлены особенности содержания этого элемента в полиэлементных ассоциациях с другими элементами-индикаторами, типичными для Ag, Au-Ag, Ag-Pb, Sn-Ag и Sn оруденения.

Полученные данные важны как в теоретическом, так и в практическом отношении. Определение содержания ртути в породах на этой территории было проведено впервые. До этого таких исследований ни на месторождении, ни на площади всей Дукатской рудоносной структуры не было. Уровни концентраций ртути, установленные для разных типов рудной минерализации, могут, успешно использоваться в практике поисково-разведочных работ для

оценки рудно-формационной принадлежности выявленных минерализованных зон и участков, а также уровня их эрозионного среза.

Таблица 1

Результаты атомно-абсорбционного анализа ртути по скважине № 10
Дукатского золото-серебряного месторождения на разных приборах

№ п/п	Hg, г/г	
	РАФ-1М (1989 г.)	РА-915+ (2011 г.)
Метасоматиты		
1	0.025	0.113
2	0.012	0.024
3	н/обн	0.020
4	0.009	0.013
5	0.012	0.014
Вулканыты (липариты, дациты, липарито-дациты)		
6	0.007	0.015
7	0.007	0.034
8	0.010	0.032
9	0.009	0.042
10	0.125	0.058
11	н/обн	0.065
12	н/обн	0.061
13	н/обн	0.074
14	н/обн	0.039
15	н/обн	0.057
16	н/обн	0.058
17	н/обн	0.077
Интрузивные породы (граниты, гранодиориты, гранодиорит-порфиры)		
18	0.007	0.019
19	н/обн	0.015
20	0.007	0.030
21	н/обн	0.025
22	н/обн	0.023
23	н/обн	0.025
24	0.007	0.025
25	н/обн	0.022
26	0.006	0.031
27	н/обн	0.036
28	н/обн	0.028
29	н/обн	0.022
30	н/обн	0.050
31	0.008	0.038
32	н/обн	0.031
33	0.010	0.055

Литература

Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья.. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2010. – 292 с.

Мамьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В. Возможности атомно-абсорбционного спектрометра РА-915+ с Зеemanовской коррекцией неселективного поглощения для определения ртути в различных средах // Аналитика и контроль, 2001. Т. 5. № 4. С. 375-378.

Фурсов В.З. Ртуть – индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. – Москва: Недра, 1977. – 144 с.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО ВРЕМЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ЗАДАЧАХ ГЕОХИМИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аношин^{1,2} Г.Н., Заякина¹ С.Б.

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,

г. Новосибирск, e-mail: zayak@uiggm.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

В области физических и химических наук значительные усилия направлены на исследования, связанные с определением и созданием условий и процессов, при которых образуются и стабильно существуют наночастицы благородных металлов (БМ). В современной геологии и геохимии одно из наиболее развивающихся направлений связано с изучением природных микро- и наночастиц БМ. Наночастицы и «нанопроцессы» играют значительную роль в различных геологических процессах [Жмодик и др., 2007]. Большое внимание исследователей к наноразмерной форме нахождения элементов в природе не случайно еще и потому, что этот класс «соединений» оказался наиболее слабо изученным.

Данные о составе и структуре наночастиц позволяют получить новую информацию о геологических процессах и условиях формирования полезных ископаемых. Изучение нахождения благородных металлов в горных породах и рудах в виде наночастиц требует разработки новых прецизионных инструментальных методов анализа.

Разработанный нами кинетический спектральный способ (КСС), на который получен патент [Патент РФ №2357233., 2007], является дальнейшим развитием известного сцинтилляционного метода на основе применения системы регистрации спектров с высоким временным разрешением. Метод КСС дает принципиально новые возможности для геохимических исследований. С его помощью можно одновременно определять массы частиц БМ, концентрацию микропримесей в пробе, распределения элементов в пробе.

Нами применялась экспериментальная установка, состоящая из дугового двухструйного плазмотрона ДДП и двух спектрографов ДФС-8 и ДФС-458С, позволяющая проводить атомно-эмиссионный анализ двумя способами: обычным интегральным и разработанным кинетическим.

Метод позволяет проследить кинетику поступления микропримесей пробы в плазму и установить корреляцию отдельных групп сигналов с минеральным составом пробы. Установив зависимости интенсивности и длительности аналитического сигнала от концентрации исследуемого элемента, можно рассчитать массу частиц БМ.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-05-01130а и № 12-05-00832а

Литература

Жмодик С. М., Аношин Г. Н., Заякина С. Б. и др. Роль наночастиц в геологических процессах рассеяния и концентрации благородных и редких элементов // Наука и нанотехнологии. Материалы научной сессии Президиума СО РАН. Новосибирск. 2007. С. 208-226.

Патент РФ №2357233.. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы / Заякина С. Б., Лабусов В. А., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н. // заявка №2007124240/28(026399) положительное решение от 27.11.2008, дата подачи заявки 27.06.2007.

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМАЗОНИТОВ ПРИБАЙКАЛЯ И КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Белозерова О.Ю., Макагон В.М.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: obel@igc.irk.ru

Решение минералогической задачи по изучению характера распределения элементов в амазонитах, исследованию микроструктуры матрицы и выделившихся из неё фаз и включений, а также получение аналитических данных по определению их состава невозможно без локальных методов исследования вещества. Перспективным с этой точки зрения является рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (РСМА).

В данной работе представлены результаты исследования амазонит-пертитов из докембрийских пегматитов Кольского полуострова и палеозойских пегматитов Прибайкалья методом РСМА. Эти пегматиты относятся к редкометалльно-редкоземельной формации низких начальных давлений. Первые из них составляют фтор-тантал-иттриевый эволюционный ряд, а вторые – ниобий-редкоземельный. Изучены образцы амазонита из пегматитовой жилы 19 горы Плоской (Кейвы, Кольский полуостров) и пегматитовых жил Прибайкалья (рудник Слюдянка, копь Кабера и Приольхонье, жилы Улан-Нура и Нарин-Кунты), описанных в работе [Шмакин и др., 2007]. Цель исследования – установить особенности состава амазонита и распределения редких элементов в его образцах из редкометалльно-редкоземельных пегматитов различных регионов России.

На рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония) с помощью энергодисперсионного и волновых спектрометров разработана методика РСМА амазонитов на основные (Na, Al, Si, K) и примесные (Rb, Cs, Pb) элементы. Оптимальные условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала подобраны с учётом зависимостей интенсивности (для основных) и пределов обнаружения (для примесных) определяемых элементов от ускоряющего напряжения, тока зонда и времени измерения.

Образцы для исследования приготовлены в виде запрессовок в эпоксидной смоле и отполированы послойно с помощью абразивных материалов до достижения удовлетворительной поверхности, требуемой для анализа [Павлова и др., 2000]. Для обеспечения электропроводности исследуемых объектов на их поверхность наносили пленку углерода толщиной 20-30 нм [Рид, 2008] методом напыления в вакууме.

В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных, обратно рассеянных электронах и в рентгеновских характеристических лучах изучено распределение элементов по поверхности исследуемых объектов. Оценены размеры и формы выделения минеральных фаз по основной матрице образцов, однородность их распределения.

Фазовый состав матрицы и минеральных фаз предварительно был изучен с помощью энергодисперсионного спектрометра. Спектры рассчитаны и обработаны по программе полуколичественного анализа Programme of Semiquantitative Analysis программного обеспечения ЭДС микроанализатора Superprobe JXA-8200.

Количественные определения химического состава проведены сканированием площадей поверхности зерен по взаимно перпендикулярным линейным горизонтальным и вертикальным профилям на волновых спектрометрах при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, экспозиции съемки 10 с для (Na, Al, Si, K) и 120 с для (Rb, Cs, Pb). Диаметр зонда варьировали от 1 до 10 мкм, учитывая размер исследуемых объектов. Длина каждого профиля в среднем составляла от 1000 до 2000 мкм в зависимости от размера самого зерна. Шаг сканирования 10-50 мкм. Размер включений оценивали в режиме растрового электронного микроскопа с погрешностью менее 10 % относительных.

Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержания определяемых элементов выполнен ZAF-методом по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора Superprobe JXA-8200. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав минеральных фаз и включений в амазонитах (мас. %).

Образец амазонита	Определяемые элементы в оксидной форме									Примечание	
	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Rb ₂ O	Cs ₂ O	PbO	Σ		
Кольский полуостров	1	0.51	15.18	18.44	64.28	н.о.	0.36	<0.1	2.02	100.85	Матрица
		0.45	16.00	18.09	65.18	0.17	0.29	<0.1	0.60	100.82	Матрица
		0.30	15.18	18.53	63.84	н.о.	0.27	<0.1	3.16	101,34	Светлая фаза
		0.40	15.51	18.08	63.60	н.о.	0.10	< 0.1	2.89	100.63	Включение
		0.26	15.15	18.26	63.01	н.о.	0.21	< 0.1	2.84	99.78	Светлая фаза
		0.37	15.20	18.40	62.93	н.о.	< 0.1	< 0.1	2.77	99.82	Светлая фаза
		0.11	8.45	20.06	48.85	9.09	0.63	0.13	7.40	94.71	Включение
	2	0.55	15.71	18.36	63.80	<0.1	<0.1	<0.1	0.73	99.36	Матрица
		0.45	15.81	18.19	64.19	< 0.1	н.о.	< 0.1	0.56	99.26	Матрица
		6.42	0.15	20.18	70.37	<0.1	н.о.	<0.1	0.20	97.32	Альбит
		0.42	15.78	18.47	63.19	н.о.	0.14	0.13	0.77	98.91	Включение
		0.39	10.77	17.65	54.31	<0.1	0.15	0.18	9.24	92.72	Включение
		2.14	9.44	19.48	64.91	1.42	<0.1	3.80	0.99	102.27	Включение
		0.30	13.48	19.28	61.76	0.11	0.22	0.16	4.43	99.73	Включение
		0.27	10.81	19.98	55.68	<0.1	<0.1	<0.1	16.56	103.38	Включение
	0.24	14.48	16.28	60.46	9.91	<0.1	<0.1	0.58	102.08	Включение	
Прибайкалье	3	0.45	15.15	18.44	64.37	<0.1	0.57	<0.1	0.26	99.37	Матрица
		0.42	15.40	18.11	64.79	<0.1	0.65	<0.1	0.30	99.79	Матрица
		1.02	12.68	18.08	60.24	3.86	1.04	2.54	0.29	99.74	Включение
		0.91	9.23	18.52	56.18	9.85	0.88	5.75	0.26	101.59	Включение
		1.75	5.77	15.53	49.22	19.47	0.77	9.84	<0.1	102.43	Включение
		0.32	13.34	17.86	59.49	<0.1	0.83	<0.1	4.12	96.07	Включение
		0.36	15.05	18.04	64.45	<0.1	1.14	0.11	0.33	99.54	Включение
		1.02	11.60	17.39	65.68	3.61	0.73	1.93	0.31	102.27	Включение
		1.98	11.54	17.71	63.59	2.12	0.83	1.33	0.40	99.50	Включение
		0.51	6.58	17.91	62.60	2.91	0.62	<0.1	10.83	102.05	Включение
		2.71	9.43	17.67	61.58	5.50	0.88	3.40	0.26	101.43	Включение
		2.31	12.60	17.87	64.24	1.48	0.99	0.14	2.22	101.85	Включение
	4	0.29	15.71	18.26	64.90	<0.1	0.60	0.22	<0.1	100.10	Матрица
		0.42	15.91	18.29	64.04	н.о.	0.60	0.22	0.10	99.57	Матрица
		0.25	15.61	18.08	62.46	0.18	0.44	0.19	0.69	97.91	Включение
		0.39	16.17	20.39	64.57	<0.1	0.62	0.15	0.11	102.41	Включение
		0.37	15.35	18.56	64.56	<0.1	0.58	0.23	1.83	101.49	Включение
		0.48	13.60	18.64	63.60	<0.1	0.52	0.34	3.03	100.24	Включение
		0.39	15.40	18.43	64.75	<0.1	0.59	0.26	0.11	99.94	Светлая фаза
		0.20	14.46	17.54	59.82	9.29	0.51	0.19	0.11	102.11	Включение
1.05		10.53	20.41	62.01	1.65	0.58	5.73	0.13	102.10	Включение	
5	0.38	15.89	18.43	65.37	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	100.16	Матрица	
	0.82	14.45	18.94	63.42	<0.1	<0.1	<0.1	0.442	98.16	Включение	
	0.49	13.35	21.37	58.89	4.80	0.51	0.13	0.10	99.65	Включение	
	0.20	15.02	17.43	58.27	<0.1	<0.1	н.о.	5.57	96.65	Включение	

Примечание. 1, 2 – г. Плоская, Кейвы, Кольский полуостров: 1 – голубой амазонит, 2 – зеленый амазонит; 3 – рудник Слюдянка, копь Кабера; 4, 5 – Приольхонье: 4 – Улан-Нур, ж. Западная, 5 – Нарин-Кунта; н.о. – не обнаружено (обозначает отсутствие значений).

Метрологические характеристики методики анализа оценены на образцах сравнения известного состава, аттестованных как стандартные образцы предприятий в Объединенном институте геологии, геофизики и минералогии СО РАН (Новосибирск), и удовлетворяют

требованиям, предъявляемым ко 2-й категории анализов [ОСТ 41-08-212-04, 2004; ОСТ 41-08-265-04, 2004]. Правильность определения низких содержаний Rb, Cs, Pb в исследуемых образцах определяли путём сопоставления данных РСМА с результатами независимых методов спектрального и химического анализов.

Неоднородность распределения примесных элементов в матрице амазонитов и минеральных фазах дополнительно была изучена картированием в режиме растрового электронного микроскопа в обратно рассеянных электронах и в характеристическом рентгеновском $RbL\alpha$ -, $CsL\alpha$ - и $PbM\alpha$ - излучении.

Результаты исследований показали, что основу всех исследуемых амазонитов составляет калиевый полевой шпат. По его матрице во всех образцах наблюдаются темные, светлые минеральные фазы и яркие, ограненные включения различной формы и размеров. Размер выделяемых фаз и включений изменяется от 2 до 100 микрон. Основной состав матрицы всех исследуемых образцов достаточно однороден по содержанию калия, натрия, алюминия, кремния. Примесные элементы (Rb, Cs, Pb) распределены в ней неравномерно и присутствуют в различном процентном соотношении. Минеральные фазы и включения в образцах амазонитов выражены более разнообразным составом. Так, в амазонитах Кольского полуострова наблюдаются фазы и включения с высокими содержаниями оксида свинца, изменяющимися от 0.5 до 16 мас. %. Содержания рубидия определены в них на уровне предела обнаружения. Цезий не обнаружен, за исключением единичных значений. Содержания оксида железа определены только в некоторых включениях и изменяются от 0.1 до 10 мас. %. Амазониты Прибайкалья характеризуются включениями с более высокими содержаниями редких щелочных элементов, а также Fe, изменяющимися в различном процентном соотношении. Содержания PbO изменяются от 0.3 до 11; Rb_2O от 0.4 до 1; Cs_2O от 0.2 до 10; FeO от 0.2 до 19 мас. %.

Таким образом, по данным рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа удалось выявить неоднородность состава как основной матрицы амазонитов, так и включений в ней, а также в целом изучить особенности распределения редких элементов в образцах амазонита из редкометалльно-редкоземельных пегматитов различных регионов России.

Литература

ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – Москва, 2004. – 24 с.

ОСТ 41-08-265-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль точности (правильности и погрешности) результатов количественного химического анализа. – Москва, 2004. – 80 с.

Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. Новосибирск: Наука, 2000. 223 с.

Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.

Шмакин Б.М., Загорский В.Е., Макагон В.М. Гранитные пегматиты. Т.4. Редкоземельные пегматиты. Пегматиты необычного состава. – Новосибирск. Наука. 2007. – 432 с.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ ОСНОВНОЙ МАССЫ КИМБЕРЛИТОВ МЕТОДОМ РСМА

Суворова Л.Ф., Яковлев Д.А., Костровицкий С.И.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: lsuvor@igc.irk.ru

Введение

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) является основным методом исследования макрокомпонентного состава минералов кимберлитов, являющихся основным источником алмазов. Первичным объектом анализа являются аксессуарные минералы, так называемые минералы-индикаторы алмазов: гранаты, пироксены, ильмениты и шпинели. Определение состава минералов основной массы кимберлитов также важно для оценки потенциальной алмазоносности кимберлитовых пород.

Аппаратура и методы исследования

Разработана методика исследования основной массы кимберлитов на микроанализаторе JXA-8200 (Jeol, Japan), снабженном растровым электронным микроскопом, ЕД системой с SiLi детектором с разрешением 133 еВ на Mn_{Ka} - линии и пятью волновыми спектрометрами. Условия возбуждения и регистрации аналитических сигналов следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 2-20 нА, диаметр пучка электронов 1-10 мкм в зависимости от анализируемого объекта. Материалом для исследования служили аншлифы пород из кимберлитовых трубок Якутской провинции.

Изучение породы во вторичных и обратно рассеянных электронах и полуколичественный анализ состава минералов на ЕД спектрометре позволили установить, что размер зерен минералов основной массы кимберлитов варьирует от нескольких микрон до десятых долей миллиметра, кимберлиты состоят из следующих минералов: оливин, монтичеллит, флогопит, серпентин, хлорит, ильменит, перовскит, апатит, шпинели, карбонаты, сульфиды. Специфическая черта минералов основной массы – их гетерогенность и зональность состава. Перовскиты, флогопиты, апатиты и карбонаты, как правило, обогащены редкими элементами. Количественное соотношение минералов в породе устанавливалось с помощью программы картирования (МАР-анализ). На рис. 1 представлены результаты МАР-анализа кимберлита трубки Айхал. Количественное соотношение минералов в породе определяется по шкале яркости на изображении в обратно-рассеянных электронах.

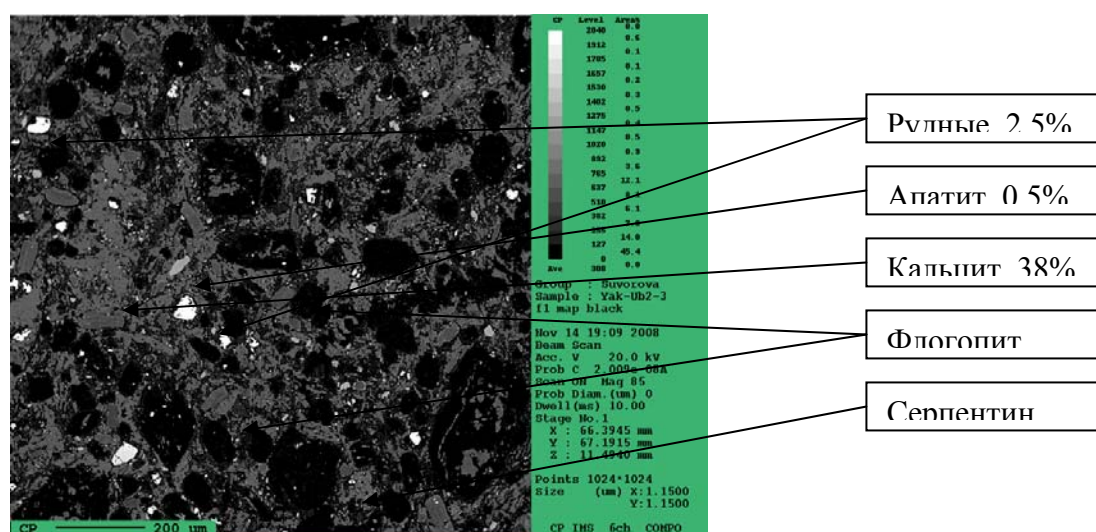


Рис. 1. МАР-анализ кимберлита трубки Айхал. Изображение в обратно-рассеянных электронах. Соотношение минералов в породе определяется по цвету на шкале (Area,%)

Химический состав минералов определялся на волновых спектрометрах. Определялись концентрации оксидов следующих элементов: F, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe,

Ni, Zn, Nb, Sr, Ba, La, Ce, Nd. В качестве аналитических сигналов выбирались Ka- или La-линии определяемых элементов. Фоновый сигнал регистрировался с обеих сторон от аналитической линии. Коррекция аналитического сигнала на матричные эффекты осуществлялась по фирменной программе (ZAF-метод). Природные минералы, аттестованные как лабораторные образцы сравнения, предварительно проверенные на однородность, использовались как для калибровки методики, так и для определения ее метрологических характеристик (табл.1).

Таблица 1.

Метрологические характеристики методики

Аналит	Химический состав, масс %					
	Гранат С-153		Оливин Ч-1		Хромит 49/68	
	С _{ат.}	JXA-8200	С _{ат.}	JXA-8200	С _{ат.}	JXA-8200
SiO ₂	41.5	41.54±0.21	41	41.17±0.2	0.04	0.04±0.02
TiO ₂	0.04	0.06±0.02		<0.05	0.15	0.14±0.02
Al ₂ O ₃	18.09	18.27±0.17		<0.03	7.5	7.34±0.12
Cr ₂ O ₃	7.41	7.32±0.06		<0.04	62.7	62.82±0.21
FeO	7.61	7.61±0.06	9.49	9.53±0.17	18.32	18.36±0.13
MnO	0.32	0.31±0.03	0.17	0.15±0.016	0.19	0.19±0.04
MgO	21.09	21.38±0.13	49.2	49.08±0.3	11.2	10.56±0.22
CaO	3.4	3.64±0.07	0.07	0.05±0.02		<0.04
Na ₂ O		<0.03		<0.03		<0.03
NiO		<0.04	0.39	0.37±0.03		<0.04

Проверка точности определений при анализе минералов, содержащих редкие элементы, таких, как перовскит, апатит и карбонаты затруднена из-за отсутствия образцов сравнения адекватного состава. Качество анализа этих материалов оценивалось по сумме концентраций всех компонентов в минерале и точности его стехиометрической формулы.

Выводы

Разработана методика исследования минералов основной массы кимберлитов. Методика позволяет изучать распределение в породе минералов основной массы, их количественные соотношения, а также изменения химического состава минералов в зависимости от текстурно-структурных и петрохимических особенностей кимберлитов.

Изучение кимберлитов большинства алмазоносных трубок Якутской провинции показало, что для минералов основной массы алмазоносных кимберлитов характерны следующие типоморфные особенности: широкие вариации состава, зональность, локальная неоднородность, проявления процессов резорбции и замещения. Состав минералов, их химизм связан с петрохимическим типом кимберлитов и зависит от структурно-текстурных особенностей породы, а также от степени проявления вторичных процессов. Степень резорбции оксидных минералов основной массы и значения фугитивности кислорода коррелируют с алмазоносностью кимберлитов. Типоморфизм минералов основной массы позволяет оценить специфику физико-химических условий становления кимберлитов и может использоваться при разработке критериев оценки алмазоносности кимберлитов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ГЕОХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

ПЕТРОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПО ЗОНАМ МАГМАТОГЕННО- ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Артименко М. В.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: greta@igc.irk.ru

Введение. Гидротермальная система является одним из проявлений длительноживущего центра эндогенной активности [Егоров, 1984]. В структурно-геологическом плане почти все высокотемпературные гидротермальные системы полуострова Камчатка тяготеют к грабен-синклиналям. Например, Паужетская гидротермальная система приурочена к Паужетско-Курильской вулcano-тектонической депрессии, являющейся самым южным тектоническим образованием в пределах Южно-Камчатской грабен-синклинали, которая входит в состав Восточно-Камчатского вулканического пояса.

Гидротермальный раствор имеет сложный состав. Все его макрокомпоненты можно разделить условно на группы. Согласно общепринятому представлению, группа летучих компонентов, которые в случае Паужетской гидротермальной системы представлены хлором, серой и углеродом, поставляются из корового магматического очага. Группа петрогенных элементов исследуемой гидротермальной системы представлена натрием, калием, кальцием и магнием, которые могут выщелачиваться в гидротермальный раствор из вмещающих пород. Предполагается, что основным минералом, который контролирует концентрацию натрия в гидротермальном растворе, является Na-полевой шпат. В случае калия – это K-содержащая слюда, для магния – это хлорит или биотит, для кальция – это Са-алюмосиликаты [Giggenbach, 1997]. Катионы этих металлов широко используются в качестве геоиндикаторов, так как легко определяются методами общего химического анализа.

Метод и схема исследования. Формы нахождения натрия, калия, кальция и магния в гидротермальном растворе, а также их количественное содержание, были рассчитаны с помощью программного комплекса Селектор-С, основанного на методе минимизации свободной энергии Гиббса [Чудненко, 2010]. В используемой программе пересчет стандартных термодинамических свойств компонентов водного раствора для повышенных температур и давлений производится с помощью модифицированного уравнения НКФ (Helgeson-Kirkham-Flowers) [Helgeson et al., 1981].

Моделирование гидротермального раствора производилось для трех комбинаций температур и давлений, которые представляют термодинамические условия, возникающие при продвижении гидротермального раствора из глубины к поверхности. 450°C и 600 бар соответствуют зоне первичных гидротерм вблизи магматического очага, который в пределах Паужетской гидротермальной системы предположительно находится на глубине 2-2.5 км [Структура..., 1993]. 200°C и 16 бар соответствуют верхнему водоносному горизонту Паужетского месторождения парогидротерм [Белоусов, 1965]. Условия разгрузки гидротермального раствора на поверхность – это 95°C и 1 бар. Качественный и количественный состав гидротермального раствора был смоделирован на основе данных, полученных с помощью химического анализа пробы воды, отобранной из скважины ГК-3 Паужетского месторождения парогидротерм (табл. 1). В настоящей работе был произведен анализ изменения количественного содержания вычисленных форм нахождения натрия, калия, кальция и магния в зависимости от степени продвижения гидротермального раствора из глубины к поверхности. Кроме того, расчеты были произведены для стандартных условий 25°C и 1 бар.

Анализ поведения соединений натрия. Из петрогенных элементов в хлоридно-натриевых гидротермах Паужетской гидротермальной системы содержится больше всего натрия (табл. 1). По результатам моделирования получилось, что в гидротермальном растворе могут присутствовать катион Na^+ и следующие соединения натрия: NaOH^0 , NaCl^0 , NaHSiO_3^0 и NaSO_4^- . На рис. 1а можно видеть, что первоначальное содержание катиона Na^+

при 450°C и 600 бар, равное 354.86 мг/л увеличивается в 2 раза для других температур и давлений. Увеличение в концентрации претерпевает также гидросиликат натрия NaHSiO_3^0 , начиная с 0.0015 мг/л при 450°C и 600 бар и заканчивая 0.0663 мг/л в стандартных условиях.

Таблица 1

Данные химического анализа пробы воды, отобранной из скважины ГК-3 Паужетского месторождения парогидротерм, в пересчете на 1 кг воды [Artimenko et al., 2012]

Химический элемент	Содержание (моль)
B	2.3×10^{-6}
C	0.000775
Ca	0.00105
Cl	0.03269
K	0.0018
Mg	8.4×10^{-7}
N	0.000034
Na	0.03127
S	0.000816
Si	5.0×10^{-6}
H	111.02
O	55.52

Содержание растворенного NaCl^0 составляет 916.96 мг/л при 450°C и 600 бар, падает в 21 раз при 200°C и 16 бар, в 73 раза при 95°C и 1 бар и в 128 раз при стандартных условиях. Также уменьшается концентрация NaOH^0 , причем примерно такими же темпами. Ион NaSO_4^- ведет себя неоднозначно. Имея первоначальную концентрацию 10.196 мг/л при 450°C и 600 бар, его содержание падает в 2 раза при 200°C и 16 бар и при 95°C и 1 бар. Однако в стандартных условиях его количество восстанавливается до начального уровня.

Анализ поведения соединений калия. В воде, отобранной из скважины ГК-3 Паужетского месторождения парогидротерм калия меньше, чем натрия: $\text{Na/K} = 17$. Расчет показал, что в гидротермальном растворе могут присутствовать следующие формы нахождения калия: K^+ , KSO_4^- , KCl^0 , KOH^0 и KHSO_4^0 . Содержание катионов K^+ увеличивается при всех рассматриваемых термодинамических условиях по сравнению с глубинными условиями примерно на 70% (рис. 1б). Содержание остальных форм нахождения калия в растворе уменьшается по мере продвижения гидротермального раствора к поверхности. Так, концентрация иона KSO_4^- при 450°C и 600 бар составляет 53.57 мг/л. При 200°C и 16 бар ее меньше в 12 раз, при 95°C и 1 бар – в 45 раз, в стандартных условиях – в 81 раз. Количество KCl^0 при 450°C и 600 бар составляет 29.7 мг/л. При 200°C и 16 бар хлорида калия уже меньше в 70 раз, при 95°C и 1 бар – меньше примерно в 600 раз, а при стандартных условиях – в 3230 раз. Резкое уменьшение в концентрации при подъеме гидротермального раствора из глубины на поверхность претерпевает также KOH^0 . Не приведено на графике соединение KHSO_4^0 , так как его содержание только на глубине при высоких значениях температуры и давления составляет 0.22 мг/л, а затем при понижении температуры и давления резко падает до незначительных количеств.

Анализ поведения соединений кальция. Соотношение общего натрия и кальция в отобранной пробе воды из скважины ГК-3 составляет $\text{Na/Ca} = 30$. По оценкам Simmons, Christensen [1994] кальций присутствует как в глубинном гидротермальном флюиде, так и во вторичных гидротермах вблизи земной поверхности. Наши расчеты показали, что в гидротермальном растворе кальций может присутствовать как катион Ca^{+2} и в виде следующих соединений: CaOH^+ , CaSO_4^0 , CaCO_3^0 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$, CaCl^+ , CaCl_2^0 , CaHSiO_3^+ . Катион кальция ведет себя аналогично катионам натрия и калия. Его содержание резко

увеличивается (в 383 раза) в условиях верхнего водоносного горизонта по сравнению с глубинными условиями, где его расчетная концентрация составляет 0.55 мг/л. При разгрузке гидротермы на поверхность количественное содержание Ca^{+2} продолжает увеличиваться, но темпы этого увеличения уже не такие большие – примерно в 2 раза по сравнению с верхним водоносным горизонтом (рис. 1в).

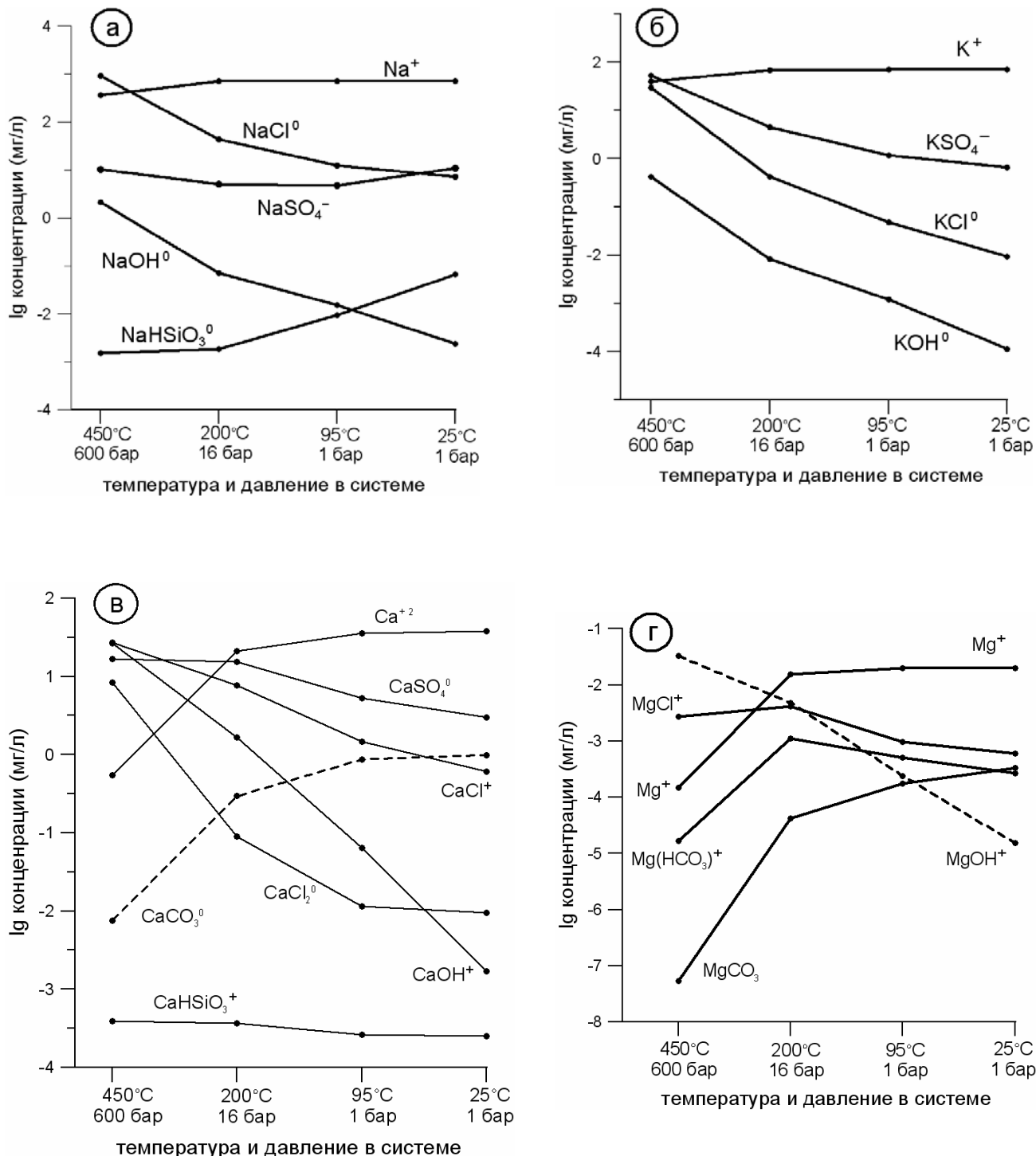


Рис. 1. Зависимость количественного содержания форм нахождения петрогенных элементов (а – натрия, б – калия, в – кальция, г – магния) в гидротермальном растворе от термодинамических условий зон Паужетской гидротермальной системы.

Из всех вычисленных соединений кальция увеличение в концентрации по мере продвижения гидротермального раствора к поверхности претерпевает только растворенный

CaCO_3^0 . Остальные вычисленные соединения кальция CaSO_4^0 , CaCl^+ , CaCl_2^0 и CaOH^+ , имея на глубине значимые значения концентрации, по мере продвижения к земной поверхности испытывают уменьшение в количественном содержании с разной степенью темпов этого уменьшения для каждого из них. Только CaHSiO_3^+ ведет себя обособленно: его концентрация крайне незначительна и составляет 0.0004 мг/л на глубине, а по мере движения гидротермального раствора вверх – лишь незначительно падает.

Анализ поведения соединений магния. По оценкам Gunnlaugsson, Arnórsson [1982] хлоридные гидротермы с рН, близким к нейтральному, обычно обеднены магнием. Действительно, магния в 37221 раза меньше, чем натрия, в пробе воды, отобранной из скважины ГК-3. Программа вычислила, что в гидротермальном растворе могут находиться катион Mg^{+2} и следующие соединения магния: MgOH^+ , MgCl^+ , MgCO_3^0 и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+$, а также незначительное количество MgHSiO_3^+ .

Не наблюдается отличий от вышерассмотренных катионов и в поведении катиона магния. Имеющаяся на глубине концентрация Mg^{+2} (0.00015 мг/л) резко увеличивается на два порядка при достижении гидротермальным раствором верхнего водоносного горизонта и при дальнейшем подъеме продолжает слегка повышаться (рис. 1г). Резкое увеличение в количественном содержании наблюдается также для MgCO_3^0 . Содержание $\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+$ и MgCl^+ сначала при подъеме гидротермального раствора из глубины в верхний водоносный горизонт увеличивается, а затем при достижении гидротермальным раствором земной поверхности начинает уменьшаться. Уменьшение концентрации от глубины к поверхности в стабильном темпе зафиксировано только для MgOH^+ .

Заключение. В результате термодинамического моделирования состава гидротермального раствора были выявлены закономерности изменения концентраций форм нахождения петрогенных элементов в зависимости от температуры и давления следующих зон магматогенно-гидротермальной системы: глубинных хлоридно-натриевых первичных гидротерм вблизи корового магматического очага, вторичных гидротерм верхнего водоносного горизонта вблизи земной поверхности и разгрузки гидротермального раствора на поверхности.

Литература

- Белоусов В.И. Геологическое строение Паужетского месторождения высокотермальных вод // Паужетские горячие воды на Камчатке. – М.: Наука, 1965. – С. 23-30.
- Егоров О.Н. Центры эндогенной активности (вулканические системы). – М.: Наука, 1984. – 166 с.
- Структура гидротермальной системы. – М.: Наука, 1993. – 298 с.
- Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Гео, 2010. – 287 с.
- Artimenko M.V., Koroleva G.P., Chudnenko K.V. Geochemical modeling of a hydrothermal system of the Pauzhetka geothermal production field. Proceedings, Thirty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, California, January 30-February 1, 2012, SGP-TR-194. P. 1-8.
- Giggenbach W. F. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems // Geochemistry of hydrothermal ore deposits. – New York: John Wiley, 1997. P. 737-796.
- Gunnlaugsson E., Arnórsson S. The chemistry of iron in geothermal systems in Iceland. // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 1982. V. 14. P. 281-299.
- Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb // Amer. J. Sci. 1981. V. 281. P. 1249-1516.
- Simmons S., Christenson B. Origins of calcite in a boiling geothermal system // Amer. J. Science. 1994. V. 294. P. 361-400.

СОЗДАНИЕ ПРИНЦИПОВ И МЕТОДОВ ПОДХОДА К ФОРМИРОВАНИЮ КОМПЬЮТЕРНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ СИСТЕМЫ «ОЗ. БАЙКАЛ – ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА (ПОТОКИ)»

Астраханцева О.Ю.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: astra@igc.irk.ru

Важнейшая теоретическая проблема гидрогеохимии – изучение механизма процессов формирования химического состава природных вод континентальных водоемов, а так же прогнозирование качества вод при различных режимах их эксплуатации.

Цель наших исследований – создание имитационных моделей процессов формирования химического состава природных вод оз. Байкал методами компьютерного физико-химического моделирования.

Средство для такого исследования существует – алгоритм физико-химического моделирования эволюции системы локально-равновесных резервуаров, связанных потоками подвижных групп фаз [Кулик и др., 1992; Чудненко, 2007] с положенной в его основу теорией стабильных стационарных мегасистем [Карпов, 1981] и универсальный инструмент для решения широкого круга задач физико-химического моделирования – программный комплекс «Селектор». Учитывая, что исследования физико-химических свойств системы «оз. Байкал–окружающая среда (потоки)» методом компьютерного физико-химического моделирования еще никем ранее не проводились, перед исследователями была поставлена задача разработать принципы и методы подхода к формированию компьютерных физико-химических моделей системы «оз. Байкал–окружающая среда (потоки)».

Формирование моделей начинается с начального этапа – геолого-геохимической модели сложной системы «оз. Байкал–потоки», создание которой обуславливает необходимость определения баланса масс–количества вещества в водах озера и потоках, поступающих и вытекающих из озера, и установления особенностей миграции и аккумуляции компонентов, поступающих в озеро с потоками. В связи с этим были поставлены следующие задачи: 1) провести рациональное районирование: выделить равновесные системы в озере Байкал – резервуары со стабильными физико-химическими параметрами (температурой, давлением, химическим составом), обменивающиеся потоками вещества и энергии; 2) создать водную балансовую модель всех потоков и систем мегасистемы «Оз. Байкал»; 3) составить информационную модель для объектов исследования: установить состояние природного фона систем и потоков мегасистемы «Озеро Байкал» в отрезок времени, предшествующий активным антропогенным нагрузкам; 4) рассчитать химические балансы всех резервуаров и потоков мегасистемы «Оз. Байкал»; 5) создать базы данных количества вещества в системах и потоках в г/год и моль/год.

Разработана блок–схема этапов формирования компьютерной физико-химической модели оз. Байкал [Астраханцева, 2003; Астраханцева и др., 2010].

Согласно постулатам химической термодинамики стабильные свойства внутренней среды системы (температуру, давление, химический состав вод, массу) можно определить только в состоянии ее химического и термического равновесия [Gartels, 1960]. В такой открытой системе, как оз. Байкал, равновесному состоянию отвечает термическое равновесие в его водах. Известна модель термодинамической мегасистемы В.И. Верболова с соавторами, которые впервые применили подход к оз. Байкал как к мегасистеме, состоящей из районов – систем с индивидуальными стабильными термическими характеристиками [Верболов и др., 1965]. Эту методологию мы и взяли за основу.

Было определено состояние внутренней среды систем (поверхностных, прибрежных, глубинных, придонных вод пяти резервуаров озера: Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного) мегасистемы «Оз. Байкал» [Астраханцева и др., 2010]. Определен их равновесный фазовый и компонентный состав. Во взятой за основу многорезервуарной термодинамической модели оз. Байкал, по методу термодинамического

анализа водных минеральных систем Р. Гаррелза [Garrels, 1960], через физико-химические параметры проведена оценка геохимического состояния системы оз. Байкал. Рассчитанные химические равновесные модели показали, что характеристики геохимических сред – общая минерализация, характеристики кислотно-основных и окислительно-восстановительных состояний, а также концентрации форм нахождения компонентов в этих водах являются индивидуальными для каждого резервуара. По физико-химическим условиям формирования новообразованного вторичного вещества и характеру геохимической среды озеро Байкал является многорезервуарной системой.

Морфология озера – сложный рельеф дна и, соответственно, перепады глубин – определяет своеобразие и особенности гидродинамических процессов, градиентов температуры, давления, интенсивности водообмена, количества вещества и характер геохимической среды вод и донных отложений во всех пяти его резервуарах: Южном, Селенгинском, Среднем, Ушканьеостровском, Северном.

Озеро Байкал – динамическая мегасистема, работающая в стационарном режиме (постоянство своего неравновесного состояния), состоящая из равновесных термодинамических систем со стабильными физико-химическими характеристиками. Модель степени протекания процесса в глобальной мегасистеме «оз. Байкал–потоки» представляется как совокупность последовательно связанных потоками водного раствора реакторов – резервуаров [Астраханцева и др., 2010]. Стабильность мегасистемы обусловлена локальным равновесием в системах (поверхностные, прибрежные, глубинные, придонные воды) пяти резервуаров оз. Байкал. Объект нашего исследования – мегасистема «оз. Байкал–окружающая среда (потоки)» – совокупность геохимических процессов, происходящих в результате обмена энергией при взаимодействии вещества вод резервуаров оз. Байкал и вещества входящих и выходящих потоков (аэрозоль, дождь+снег, реки, речная взвесь, подземные воды, минеральные воды, приток озерных вод из соседних резервуаров озера, потоки из донных отложений, сток озерных вод в соседние резервуары озера или в реку Ангару, потоки в донные отложения). Стационарных систем (параметры которых не менялись бы со временем) в природе не бывает, но можно выбрать интервал времени, в течение которого система может считаться стационарной, т.е. обладающей временной стационарностью. Годичный цикл климатических характеристик окружающей среды, в которой находится объект нашего исследования (оз. Байкал), обуславливает выбор единицы меры времени – 1 год – время периодически повторяющихся процессов. Следовательно, системы «резервуары оз. Байкал–потоки» сохраняют во времени свои среднегодовые физико-химические характеристики стабильными. Среднегодовые содержания компонентов в системах и потоках мегасистемы «Оз. Байкал–потоки» являются нужными нам химическими составами компонентов, т.е. термодинамическими параметрами. Разработана методика расчета среднегодового химического состава независимых компонентов в потоках и системах для физико-химической модели «Озеро Байкал» [Астраханцева, 2003; Астраханцева и др., 2010]. Существующий разрозненный эмпирический материал по водам, донным отложениям и потокам озера Байкал приведен в систему – на большом фактическом материале установлено состояние природного фона систем и потоков мегасистемы «Озеро Байкал» в отрезок времени, предшествующий активным антропогенным нагрузкам, – созданы среднегодовые базы данных по содержанию в мг/л и моль/кг макро-, микро-, биогенных элементов и органического вещества (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al , Si , Mn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , H^+ , O_2 , As , B , Cr , Cu , Cd , Hg , Pb , Sr , Zn , Co , U , V , Br , Rb , Mo , $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{орг}}$, $\text{P}_{\text{орг}}$, $\text{S}_{\text{орг}}$, CO_2 , Ti) в системах и потоках многорезервуарной системы «Оз. Байкал» [Астраханцева, 2002, 2004];

Рассчитаны морфометрические характеристики резервуаров оз. Байкал [Астраханцева, 2007а], проведена количественная оценка масштабов движения подземных вод в земной коре водосборных бассейнов резервуаров озера, которая позволила оценить масштабы подземного химического выноса [Астраханцева, 2007]; оценена интенсивность водообмена в резервуарах и водные балансы потоков, впадающих и вытекающих из резервуаров [Астраханцева,

Глазунов, 2008], оценена внутренняя нагрузка – потоки из донных отложений и потоки в донные отложения в резервуарах [Астраханцева и др., 2009].

Выявлено среднее значение постоянной времени обмена вод для каждого резервуара: в Северном резервуаре – около 386 лет; в Ушкуньеостровском – около 129 лет; в Среднем – около 287 лет; в Селенгинском – около 25 лет; в Южном – около 96 лет [Астраханцева, Глазунов, 2008]. Водообмен – неотъемлемый фактор формирования химического состава воды, который определяет время взаимодействия воды с горными породами и органическим веществом и контролирует направленность взаимодействия в системах «воды резервуаров оз. Байкал–потоки». Чем больше величина времени обмена вод в резервуарах, тем большее количество компонентов, поступающих в резервуар и вступающих во взаимодействие с веществом вод резервуара связывается – вступает в реакции комплексообразования, переходит из растворенной в твердую фазу и остается в резервуаре. Самое большое количество рассеивающихся компонентов (мигрирующих только одним способом – в растворенных формах) и легко выносящихся из резервуара – в Селенгинском резервуаре, и, наоборот, в Северном резервуаре количество связанных компонентов, перемещающихся в растворенной и твердой фазе, наибольшее.

На данном этапе исследования рассчитаны химические балансы резервуаров и потоков мегасистемы «Оз. Байкал», созданы базы данных количества вещества в системах и потоках в г/год [Астраханцева и др., 2010-2012], сделаны следующие выводы.

Основные источники вещества – потоки – в резервуарах генетически разные.

Кроме внешних прихода и расхода вещества в резервуар и из резервуара в Южном, Селенгинском, Среднем, Ушкуньеостровском, Северном резервуарах существуют внутренние нагрузки (большие в четырех резервуарах и ничтожная в Селенгинском). Потоки из донных отложений в резервуарах являются основными поставщиками биогенных элементов, органического вещества, катионов, группы микроэлементов.

В каждом резервуаре определен круг компонентов, совершающих биогеохимические круговороты в водах резервуара [Астраханцева и др., 2010-2012].

С точки зрения химического взаимодействия установлены следующие группы компонентов: активные – существуют в водах резервуара во взвешенных и растворенных формах, основное их количество приходит в растворенных формах с потоком из донных отложений и полностью вступает в реакции комплексообразования; умеренно активные компоненты – существуют в водах резервуара во взвешенных и растворенных формах, поступают в резервуар с внешними и внутренними потоками, в разной степени вступают в реакции комплексообразования; инертные компоненты – не участвуют в реакциях комплексообразования, в водах резервуара находятся и мигрируют только в растворенных формах, поэтому легко выносятся из резервуара. Остальные компоненты перемещаются и в растворенной и в виде твердой фазы, но с различным для каждого элемента соотношением растворенных и твердых фаз [Астраханцева и др., 2010-2012]. Установлены пути миграции компонентов в резервуарах оз. Байкал [Астраханцева и др., 2010-2012]. По скорости водной миграции компоненты в резервуарах (от минимальной к максимальной) образуют следующие ряды:

в Южном: $(Al, Si, Mn^{2+}, Fe_{общ}, NO_3^-, P_{мин}, As, Cr, Cu, Pb, Co, V, Rb, P_{орг}, Ti) \rightarrow (K^+, Na^+, C_{орг}, S_{орг}) \rightarrow (Mg^{2+}, Cd, Br, Zn, U, N_{орг}) \rightarrow (Ca^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, B, Hg, Sr, Mo)$;

в Селенгинском: $(Mn^{2+}, Fe_{общ}, Co, Ti, P_{мин}, Rb, As, V) \rightarrow (Cr, NO_3^-, Al, Si) \rightarrow (U, Mo, P_{орг}, Cd, K^+, B) \rightarrow (N_{орг}, Pb, Na^+, Br, Mg^{2+}, S_{орг}, C_{орг}) \rightarrow (Ca^{2+}, Sr, Cu, Hg, Cl^-, SO_4^{2-}, Zn, HCO_3^-)$;

в Среднем: $(Al, Si, Mn^{2+}, Fe_{общ}, P_{мин}, Co, Rb, Ti, NO_3^-, As, Cr, Cu, Cd, Pb, V, P_{орг}, U) \rightarrow (K^+, Br, N_{орг}, C_{орг}, S_{орг}, Na^+, Mg^{2+}, B) \rightarrow (Mo, Ca^{2+}) \rightarrow (Sr, SO_4^{2-}, Hg, Zn, Cl^-, HCO_3^-)$;

в Ушкуньеостровском: $(Al, Si, Mn^{2+}, Fe_{общ}, P_{мин}, Co, Ti, Cr, Pb, Cu, NO_3^-, As, V, Rb, P_{орг}) \rightarrow (Zn, Br, Mo, K^+, Cd, U, N_{орг}, Na^+, Mg^{2+}) \rightarrow (S_{орг}, C_{орг}) \rightarrow (B, Ca^{2+}, Hg, Sr, SO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^-)$;

в Северном: $(Mn^{2+}, Fe_{общ}, P_{мин}, Al, Si, Ti, Co, NO_3^-, As, Cr, Cu, V, Cd, Rb, Pb, Br, P_{орг}, K, Zn, U) \rightarrow (Cd, Na^+, N_{орг}, Mg^{2+}, C_{орг}, S_{орг}, Mo, Ca^{2+}) \rightarrow (Hg, SO_4^{2-}, Sr, Cl^-, HCO_3^-)$

Литература

- Астраханцева О.Ю. Принципы создания модели «Мегасистема «Оз. Байкал», база данных // Проблемы земной цивилизации. Сборник статей «Поиск решения проблем выживания и безопасности Земной цивилизации». Вып.6, ч.1. – Иркутск, ASPrint, 2002. С. 72-121.
- Астраханцева О.Ю. Создание физико-химической модели «Мегасистема «Оз. Байкал». Выделение полуавтономных подсистем в озере Байкал // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2003. №7. С. 124-129.
- Астраханцева О.Ю. База данных химического состава вод и потоков оз. Байкал // Экосистемы и природные ресурсы горных стран. Материалы Первого Междунар. симпоз. «Байкал. Современное состояние поверхностной и подземной гидросферы горных стран». – Новосибирск: Наука. 2004. С. 233-260.
- Астраханцева О.Ю. Количественная оценка потока «Подземные воды», впадающего в озеро Байкал, для пяти резервуаров озера Байкал: Южного, Селенгинского, Среднего, Ушканьеостровского, Северного // Вестник ИрГТУ. 2007. № 3 (31). С.15-21.
- Астраханцева О.Ю. Расчет морфометрических характеристик сложной системы «Озеро Байкал» // Вестник ИрГТУ. 2007а. № 4 (32). С.42-49.
- Астраханцева О.Ю., Глазунов О.М. Водный баланс мегасистемы «Озеро Байкал». Вестник ИрГТУ. 2008. № 3 (35). С. 148-154.
- Астраханцева О.Ю., Тимофеева С.С., Глазунов О.М. Химические балансы пяти резервуаров озера Байкал // Вестник ИрГТУ. 2009. № 1 (37). С. 11-23.
- Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Выделение полуавтономных систем в озере Байкал // Вестник ИрГТУ. 2010. № 4 (44). С. 6-16.
- Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Южного резервуара озера Байкал // Вестник ИрГТУ. 2011. № 8 (55). С. 16-28.
- Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Селенгинского резервуара озера Байкал // Вестник ИрГТУ. 2012. № 1 (60). С. 20-32.
- Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В., Глазунов О.М. Химический баланс Среднего резервуара озера Байкал // Вестник ИрГТУ. 2012. № 3 (62). С. 18-30.
- Верболов В.И., Сокольников В.М., Шимараев М.Н. Гидрометеорологический режим и тепловой баланс оз. Байкал. – М.-Л.: Наука, 1965. – 373 с.
- Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. –Новосибирск: Наука. 1981. – 247с.
- Кулик Д.А., Чудненко К.В., Карпов И.К. Алгоритм физико-химического моделирования эволюции системы локально-равновесных резервуаров, связанных потоками подвижных групп фаз // Геохимия. 1992. № 6. С. 858-879.
- Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач Дисс... доктора г.-м. наук. ИрГТУ, 2007. – 385с.
- Garrels R.M. Mineral equilibria at low temperature and pressure. – New York: Harper, 1960. – 306 p.

РАВНОВЕСНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГЛУБИННЫХ ВОД РЕЗЕРВУАРОВ ОЗ. БАЙКАЛ

Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: astra@jgc.irk.ru

Методами равновесной термодинамики исследованы формы нахождения элементов в глубинных водах оз. Байкал и проведено их сравнение в системах пяти резервуаров оз. Байкал. Для этого использованы составы изученных независимых компонентов систем «Глубинные воды» пяти резервуаров озера Байкал – исходные векторы мольных количеств [Астраханцева, 2002; 2004] (табл. 1). Все термодинамические свойства газов, зависимых компонентов водного раствора и минералов, параметры состояния НКФ [Johnson et al., 1992; Tanger et al., 1988] взяты из базы данных SPRONS.

Таблица 1

Концентрации компонентов в системах пяти резервуаров озера Байкал

Компо- нент	Резерву- ары	Глубинные		Компо- нент	Резерву- ары	Глубинные		Компо- нент	Резерву- ары	Глубинные	
		моль/кг	мг/кг			моль/кг	мг/кг			моль/кг	мг/кг
K	Южный	2.402x10 ⁻⁵	0.9392	Cl	Южный	1.416x10 ⁻⁵	0.5021	Sr	Южный	1.268x10 ⁻⁶	0.1111
	Селенг.	3.405x10 ⁻⁵	1.331		Селенг.	1.417x10 ⁻⁵	0.5023		Селенг.	2.981x10 ⁻⁶	0.2612
	Средний	3.146x10 ⁻⁵	1.23		Средний	1.416x10 ⁻⁵	0.502		Средний	2.979x10 ⁻⁶	0.2611
	Ушкан.	2.984x10 ⁻⁵	1.167		Ушкан.	1.416x10 ⁻⁵	0.502		Ушкан.	3.14x10 ⁻⁶	0.2751
	Север.	2.505x10 ⁻⁵	0.9792		Север.	1.416x10 ⁻⁵	0.5022		Север.	3.141x10 ⁻⁶	0.2752
Na	Южный	1.331x10 ⁻⁴	3.061	N	Южный	7.135x10 ⁻⁶	0.09994	Zn	Южный	1.137x10 ⁻⁷	7.433x10 ⁻³
	Селенг.	1.737x10 ⁻⁴	3.993		Селенг.	9.47x10 ⁻⁶	0.1326		Селенг.	9.373x10 ⁻⁸	6.129x10 ⁻³
	Средний	1.605x10 ⁻⁴	3.69		Средний	1.186x10 ⁻⁵	0.1661		Средний	9.368x10 ⁻⁸	6.126x10 ⁻³
	Ушкан.	1.523x10 ⁻⁴	3.502		Ушкан.	1.106x10 ⁻⁵	0.155		Ушкан.	9.522x10 ⁻⁸	6.226x10 ⁻³
	Север.	1.278x10 ⁻⁴	2.938		Север.	1.352x10 ⁻⁵	0.1893		Север.	9.524x10 ⁻⁸	6.228x10 ⁻³
Ca	Южный	4.023x10 ⁻⁴	16.13	P	Южный	2.783x10 ⁻⁷	8.62x10 ⁻³	Co	Южный	8.09x10 ⁻¹⁰	4.77x10 ⁻⁵
	Селенг.	3.985x10 ⁻⁴	15.97		Селенг.	2.799x10 ⁻⁷	8.67x10 ⁻³		Селенг.	6.48x10 ⁻¹⁰	3.818x10 ⁻⁵
	Средний	4.021x10 ⁻⁴	16.11		Средний	3.553x10 ⁻⁷	0.01101		Средний	6.47x10 ⁻¹⁰	3.816x10 ⁻⁵
	Ушкан.	3.231x10 ⁻⁴	12.95		Ушкан.	3.657x10 ⁻⁷	0.01133		Ушкан.	7.16x10 ⁻¹⁰	4.217x10 ⁻⁵
	Север.	3.901x10 ⁻⁴	15.64		Север.	8.933x10 ⁻⁷	0.02767		Север.	8.52x10 ⁻¹⁰	5.022x10 ⁻⁵
Mg	Южный	1.364x10 ⁻⁴	3.314	As	Южный	4.021x10 ⁻⁹	3.01x10 ⁻⁴	U	Южный	1.688x10 ⁻⁹	4.017x10 ⁻⁴
	Селенг.	1.364x10 ⁻⁴	3.315		Селенг.	4.021x10 ⁻⁹	3.01x10 ⁻⁴		Селенг.	1.688x10 ⁻⁹	4.019x10 ⁻⁴
	Средний	1.363x10 ⁻⁴	3.313		Средний	4.021x10 ⁻⁹	3.012x10 ⁻⁴		Средний	1.687x10 ⁻⁹	4.016x10 ⁻⁴
	Ушкан.	1.363x10 ⁻⁴	3.313		Ушкан.	4.021x10 ⁻⁹	3.012x10 ⁻⁴		Ушкан.	1.94x10 ⁻⁹	4.619x10 ⁻⁴
	Север.	1.364x10 ⁻⁴	3.314		Север.	4.022x10 ⁻⁹	3.013x10 ⁻⁴		Север.	1.941x10 ⁻⁹	4.62x10 ⁻⁴
Al	Южный	1.303x10 ⁻⁷	3.52x10 ⁻³	B	Южный	8.649x10 ⁻⁷	9.351x10 ⁻³	V	Южный	7.886x10 ⁻⁹	4.017x10 ⁻⁴
	Селенг.	1.8x10 ⁻⁶	0.0486		Селенг.	8.649x10 ⁻⁷	9.351x10 ⁻³		Селенг.	8.874x10 ⁻⁹	4.521x10 ⁻⁴
	Средний	3.479x10 ⁻⁶	0.09388		Средний	8.649x10 ⁻⁷	9.351x10 ⁻³		Средний	8.87x10 ⁻⁹	4.518x10 ⁻⁴
	Ушкан.	3.479x10 ⁻⁶	0.09388		Ушкан.	8.649x10 ⁻⁷	9.351x10 ⁻³		Ушкан.	9.067x10 ⁻⁹	4.619x10 ⁻⁴
	Север.	1.898x10 ⁻⁶	0.05122		Север.	8.649x10 ⁻⁷	9.351x10 ⁻³		Север.	9.759x10 ⁻⁹	4.971x10 ⁻⁴
Si	Южный	3.171x10 ⁻⁵	0.8905	Cr	Южный	8.015x10 ⁻⁹	4.168x10 ⁻⁴	Br	Южный	2.765x10 ⁻⁹	2.209x10 ⁻⁴
	Селенг.	6.007x10 ⁻⁵	1.687		Селенг.	1.15x10 ⁻⁸	5.977x10 ⁻⁴		Селенг.	3.017x10 ⁻⁹	2.411x10 ⁻⁴
	Средний	4.564x10 ⁻⁵	1.282		Средний	1.149x10 ⁻⁸	5.974x10 ⁻⁴		Средний	5.026x10 ⁻⁹	4.016x10 ⁻⁴
	Ушкан.	4.561x10 ⁻⁵	1.281		Ушкан.	1.062x10 ⁻⁸	5.522x10 ⁻⁴		Ушкан.	2.765x10 ⁻⁷	0.02209
	Север.	3.648x10 ⁻⁵	1.024		Север.	1.062x10 ⁻⁸	5.524x10 ⁻⁴		Север.	2.388x10 ⁻⁹	1.908x10 ⁻⁴
Mn	Южный	2.468x10 ⁻⁸	1.36x10 ⁻³	Cu	Южный	1.541x10 ⁻⁸	9.792x10 ⁻⁴	Rb	Южный	9.283x10 ⁻⁹	7.934x10 ⁻⁴
	Селенг.	2.194x10 ⁻⁸	1.21x10 ⁻³		Селенг.	1.565x10 ⁻⁸	9.946x10 ⁻⁴		Селенг.	3.761x10 ⁻⁹	3.215x10 ⁻⁴
	Средний	2.193x10 ⁻⁸	1.21x10 ⁻³		Средний	1.564x10 ⁻⁸	9.94x10 ⁻⁴		Средний	3.759x10 ⁻⁹	3.213x10 ⁻⁴
	Ушкан.	2.193x10 ⁻⁸	1.21x10 ⁻³		Ушкан.	5.53x10 ⁻⁸	3.514x10 ⁻³		Ушкан.	4.505x10 ⁻⁹	3.851x10 ⁻⁴
	Север.	2.925x10 ⁻⁸	1.62x10 ⁻³		Север.	1.818x10 ⁻⁸	1.155x10 ⁻³		Север.	4.583x10 ⁻⁹	3.917x10 ⁻⁴
Fe	Южный	4.496x10 ⁻⁷	0.02511	Cd	Южный	1.03x10 ⁻¹⁰	1.155x10 ⁻⁵	Mo	Южный	9.421x10 ⁻⁹	9.038x10 ⁻⁴
	Селенг.	6.206x10 ⁻⁷	0.03466		Селенг.	2.06x10 ⁻¹⁰	2.311x10 ⁻⁵		Селенг.	6.649x10 ⁻⁹	6.379x10 ⁻⁴
	Средний	6.203x10 ⁻⁷	0.03464		Средний	2.05x10 ⁻¹⁰	2.309x10 ⁻⁵		Средний	6.646x10 ⁻⁹	6.376x10 ⁻⁴
	Ушкан.	6.203x10 ⁻⁷	0.03464		Ушкан.	2.41x10 ⁻¹⁰	2.711x10 ⁻⁵		Ушкан.	7.431x10 ⁻⁹	7.129x10 ⁻⁴
	Север.	5.305x10 ⁻⁷	0.02963		Север.	3.4x10 ⁻¹⁰	3.816x10 ⁻⁵		Север.	9.317x10 ⁻⁹	8.939x10 ⁻⁴
S	Южный	4.354x10 ⁻⁵	1.396	Hg	Южный	1.252x10 ⁻⁹	2.511x10 ⁻⁴	H	Южный	0.00113	1.139
	Селенг.	4.433x10 ⁻⁵	1.422		Селенг.	1.252x10 ⁻⁹	2.512x10 ⁻⁴		Селенг.	0.00124	1.25
	Средний	4.399x10 ⁻⁵	1.411		Средний	1.251x10 ⁻⁹	2.51x10 ⁻⁴		Средний	1.173x10 ⁻³	1.182
	Ушкан.	4.357x10 ⁻⁵	1.397		Ушкан.	1.602x10 ⁻⁹	3.213x10 ⁻⁴		Ушкан.	1.156x10 ⁻³	1.165
	Север.	4.023x10 ⁻⁴	16.13		Север.	4.01x10 ⁻¹⁰	8.035x10 ⁻⁵		Север.	0.0012	1.21
C	Южный	4.412x10 ⁻⁵	1.415	Pb	Южный	1.939x10 ⁻⁹	4.017x10 ⁻⁴	O	Южный	4.397x10 ⁻³	70.35
	Селенг.	1.305x10 ⁻⁵	15.68		Селенг.	2.255x10 ⁻⁹	4.671x10 ⁻⁴		Селенг.	4.391x10 ⁻³	70.25
	Средний	0.00145	17.42		Средний	2.253x10 ⁻⁹	4.669x10 ⁻⁴		Средний	4.441x10 ⁻³	71.06
	Ушкан.	1.397x10 ⁻³	16.78		Ушкан.	2.229x10 ⁻⁹	4.619x10 ⁻⁴		Ушкан.	4.198x10 ⁻³	67.16
	Север.	1.312x10 ⁻³	15.76		Север.	1.939x10 ⁻⁹	4.017x10 ⁻⁴		Север.	3.913x10 ⁻³	62.61

Расчеты проводились с помощью программного комплекса (ПК) Селектор-С [Карпов et al., 1997]. Физико-химическое моделирование глубинных вод резервуаров оз. Байкал представляло расчет химического равновесного состояния систем. Использовано 32 независимых компонента: Na, K, Ca, Mg, Al, Si, Mn, Fe, S, C, Cl, N, P, H, O, As, B, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Sr, Zn, Co, U, V, Br, Rb, Mo, Ti, e, где e обозначает электрон (электрзарядность компонента). C, N, P, S представлены суммарным количеством минеральной и органической форм. Для всех систем использовался одинаковый набор зависимых компонентов из термодинамических баз данных: a_sprons98.DB (водные компоненты), g_sprons98.DB (газы), s_sprons98.DB (твердые фазы). Общее число зависимых (вероятных) компонентов 246, включая H₂O как растворитель. Газовая фаза включает 6 компонентов. Твердые фазы представлены списком тех минералов, которые потенциально могут присутствовать в равновесии: карбонаты, сульфаты, оксиды и гидрооксиды. Моделирование проводилось при среднегодовых температурах каждой системы. Озеро Байкал – открытая система, обменивающаяся с атмосферой веществом и энергией. Учет в модели газов, растворенных в байкальской воде, производится, исходя из следующих предположений. Кислород и углекислый газ участвуют в геологическом и биологическом круговоротах вещества. Следовательно, необходимо знать их количественные характеристики в водах оз. Байкал (аналитические данные) и использовать для построения имитационных моделей термодинамических систем. Газообразный азот важен, прежде всего, тем, что он фиксируется цианобактериями в водах озера и вступает в биологический круговорот. В наших базах данных он представлен как N_{орг} и NO₃⁻. Благородные газы Ne и Ar – химически инертны, в геологическом и биологическом круговоротах вещества не участвуют. Рассчитан полный компонентный состав, включая ионы, сложные нейтральные и заряженные ассоциаты глубинных вод пяти резервуаров оз. Байкал при среднемноголетних, присущих каждой системе температурах (табл. 2). Модели систем оз. Байкал показали, что характеристики кислотно-основных и окислительно-восстановительных состояний геохимических систем, определяемых соответственно величинами pH и Eh, для систем оз. Байкал различаются, также, как и их общая минерализация. Установлено, в виде каких химических соединений независимые компоненты присутствуют в водных системах, все зависимые компоненты образуют ионные пары, причем в нескольких формах, только макрокомпоненты на 99% представлены в виде свободных незакомплексованных ионов. Доминирующая форма серы – SO₄²⁻, углерода – HCO₃⁻. Хлор присутствует в виде иона Cl⁻. У всех биогенных компонентов и микроэлементов, кроме Br, основные формы нахождения в водах Байкала – ионные комплексы. Причем у таких компонентов, как Al, Cu, Cr, Fe, As, P, Hg, U, V, доминирующие формы нахождения в разных системах различаются.

Таблица 2

Содержания форм компонентов в глубинных водах пяти резервуаров оз. Байкал, рассчитанные методом минимизации свободной энергии Гиббса

Резервуар Компоне нт	Глубинные воды									
	Южный		Селенгинский		Средний		Ушканьеостровский		Северный	
	моль/кг	мг/кг	моль/кг	мг/кг	моль/кг	мг/кг	моль/кг	мг/кг	моль/кг	мг/кг
Водный раствор										
Al(OH) ₂ ⁺	1.39x10 ⁻⁹	8.5x10 ⁻⁵	3.26x10 ⁻⁸	1.99x10 ⁻³	5.54x10 ⁻⁸	3.38x10 ⁻³	3.31x10 ⁻⁸	2.02x10 ⁻³	2.15x10 ⁻⁸	1.31x10 ⁻³
Al(OH) ₃ ⁰	6.18x10 ⁻⁸	4.82x10 ⁻³	9.96x10 ⁻⁷	7.77x10 ⁻²	1.85x10 ⁻⁶	0.145	1.59x10 ⁻⁶	0.124	9.18x10 ⁻⁷	7.16x10 ⁻²
Al(OH) ₄ ⁻	6.02x10 ⁻⁸	5.72x10 ⁻³	6.59x10 ⁻⁷	6.27x10 ⁻²	1.37x10 ⁻⁶	0.13	1.68x10 ⁻⁶	0.16	8.57x10 ⁻⁷	8.14x10 ⁻²
V(OH) ₄ ⁻	4.61x10 ⁻⁸	3.63x10 ⁻³	3.08x10 ⁻⁸	2.42x10 ⁻³	3.61x10 ⁻⁸	2.84x10 ⁻³	4.84x10 ⁻⁸	3.82x10 ⁻³	4.32x10 ⁻⁸	3.41x10 ⁻³
VO ₂ ⁻	5.83x10 ⁻⁹	2.49x10 ⁻⁴	3.78x10 ⁻⁹	1.62x10 ⁻⁴	4.61x10 ⁻⁹	1.97x10 ⁻⁴	5.99x10 ⁻⁹	2.56x10 ⁻⁴	5.36x10 ⁻⁹	2.29x10 ⁻⁴
Al(OH) ^{HS2}	2.36x10 ⁻¹¹	1.04x10 ⁻⁶	8.16x10 ⁻¹⁰	3.59x10 ⁻⁵	1.24x10 ⁻⁹	5.46x10 ⁻⁵	5.24x10 ⁻¹⁰	2.3x10 ⁻⁵	3.82x10 ⁻¹⁰	1.68x10 ⁻⁵
Al ³⁺	7.26x10 ⁻¹³	1.96x10 ⁻⁸	3.57x10 ⁻¹¹	9.63x10 ⁻⁷	5.16x10 ⁻¹¹	1.39x10 ⁻⁶	1.47x10 ⁻¹¹	3.97x10 ⁻⁷	1.21x10 ⁻¹¹	3.27x10 ⁻⁷
AlOH ₂ ⁺	2.36x10 ⁻¹¹	1.04x10 ⁻⁶	8.16x10 ⁻¹⁰	3.59x10 ⁻⁵	1.24x10 ⁻⁹	5.46x10 ⁻⁵	5.24x10 ⁻¹⁰	2.3x10 ⁻⁵	3.82x10 ⁻¹⁰	1.68x10 ⁻⁵
V(OH) ₃ ⁰	8.13x10 ⁻⁷	5.03x10 ⁻²	8.3x10 ⁻⁷	5.13x10 ⁻²	8.24x10 ⁻⁷	0.051	8.11x10 ⁻⁷	5.01x10 ⁻²	8.16x10 ⁻⁷	5.05x10 ⁻²
Br ⁻	2.77x10 ⁻⁹	2.21x10 ⁻⁴	3.02x10 ⁻⁹	2.41x10 ⁻⁴	5.03x10 ⁻⁹	4.02x10 ⁻⁴	2.76x10 ⁻⁷	2.21x10 ⁻²	2.39x10 ⁻⁹	1.91x10 ⁻⁴
CO ₂ ⁰	1.78x10 ⁻⁴	7.84	2.8x10 ⁻⁴	12.3	2.38x10 ⁻⁴	10.5	1.7x10 ⁻⁴	7.5	1.84x10 ⁻⁴	8.1
CO ₃ ²⁻	6.98x10 ⁻⁷	4.19x10 ⁻²	4.78x10 ⁻⁷	2.87x10 ⁻²	5.52x10 ⁻⁷	3.31x10 ⁻²	7.48x10 ⁻⁷	4.49x10 ⁻²	6.36x10 ⁻⁷	3.81x10 ⁻²
CaCO ₃	2.63x10 ⁻⁷	2.64x10 ⁻²	1.8x10 ⁻⁷	0.018	2.05x10 ⁻⁷	2.05x10 ⁻²	2.8x10 ⁻⁷	0.028	2.33x10 ⁻⁷	2.34x10 ⁻²
Ca(HCO ₃) ⁺	4.35x10 ⁻⁶	0.44	4.5x10 ⁻⁶	0.455	4.44x10 ⁻⁶	0.449	4.38x10 ⁻⁶	0.443	4.11x10 ⁻⁶	0.416
Ca ²⁺	3.96x10 ⁻⁴	15.9	3.92x10 ⁻⁴	15.7	3.96x10 ⁻⁴	15.9	3.92x10 ⁻⁴	15.7	3.84x10 ⁻⁴	15.4

CaCl ⁺	2.05x10 ⁻⁹	1.55x10 ⁻⁴	2.04x10 ⁻⁹	1.54x10 ⁻⁴	2.03x10 ⁻⁹	1.53x10 ⁻⁴	2.03x10 ⁻⁹	1.53x10 ⁻⁴	1.99x10 ⁻⁹	1.5x10 ⁻⁴
CaCl ₂ ⁰	1.87x10 ⁻¹⁴	2.08x10 ⁻⁹	1.87x10 ⁻¹⁴	2.08x10 ⁻⁹	1.85x10 ⁻¹⁴	2.05x10 ⁻⁹	1.87x10 ⁻¹⁴	2.07x10 ⁻⁹	1.83x10 ⁻¹⁴	2.03x10 ⁻⁹
CaHSiO ₃ ⁺	3.86x10 ⁻¹⁰	4.52x10 ⁻⁵	4.75x10 ⁻¹⁰	5.57x10 ⁻⁵	4.26x10 ⁻¹⁰	4.99x10 ⁻⁵	5.8x10 ⁻¹⁰	6.8x10 ⁻⁵	4.03x10 ⁻¹⁰	4.72x10 ⁻⁵
CaOH ⁺	8.36x10 ⁻¹¹	4.77x10 ⁻⁶	5.76x10 ⁻¹¹	3.29x10 ⁻⁶	6.21x10 ⁻¹¹	3.54x10 ⁻⁶	8.95x10 ⁻¹¹	5.11x10 ⁻⁶	7.82x10 ⁻¹¹	4.47x10 ⁻⁶
CaSO ₄ ⁰	1.34x10 ⁻⁶	0.182	1.36x10 ⁻⁶	0.185	1.33x10 ⁻⁶	0.181	1.33x10 ⁻⁶	0.181	1.32x10 ⁻⁶	0.18
Cd ²⁺	1.03x10 ⁻¹⁰	1.15x10 ⁻⁵	2.05x10 ⁻¹⁰	2.31x10 ⁻⁵	2.05x10 ⁻¹⁰	2.31x10 ⁻⁵	2.41x10 ⁻¹⁰	2.71x10 ⁻⁵	3.39x10 ⁻¹⁰	3.81x10 ⁻⁵
CdCl ⁺	1.48x10 ⁻¹³	2.19x10 ⁻⁸	1.88x10 ⁻¹³	2.78x10 ⁻⁸	2.93x10 ⁻¹³	4.34x10 ⁻⁸	3.45x10 ⁻¹³	5.11x10 ⁻⁸	5.01x10 ⁻¹³	7.41x10 ⁻⁸
CdCl ₂ ⁰	1.11x10 ⁻¹⁷	2.04x10 ⁻¹²	1.4x10 ⁻¹⁷	2.57x10 ⁻¹²	2.2x10 ⁻¹⁷	4.02x10 ⁻¹²	2.62x10 ⁻¹⁷	4.8x10 ⁻¹²	3.84x10 ⁻¹⁷	7.04x10 ⁻¹²
CdO ⁰	4.37x10 ⁻¹⁸	5.61x10 ⁻¹³	2.57x10 ⁻¹⁸	3.3x10 ⁻¹³	4.94x10 ⁻¹⁸	6.34x10 ⁻¹³	1.17x10 ⁻¹⁷	1.5x10 ⁻¹²	1.36x10 ⁻¹⁷	1.74x10 ⁻¹²
CdOH ⁺	2.73x10 ⁻¹⁴	3.53x10 ⁻⁹	2.32x10 ⁻¹⁴	3.01x10 ⁻⁹	4.1x10 ⁻¹⁴	5.31x10 ⁻⁹	6.76x10 ⁻¹⁴	8.75x10 ⁻⁹	8.78x10 ⁻¹⁴	1.14x10 ⁻⁸
Cl ⁻	1.42x10 ⁻⁵	0.502	1.42x10 ⁻⁵	0.502	1.42x10 ⁻⁵	0.502	1.42x10 ⁻⁵	0.502	1.42x10 ⁻⁵	0.502
Co ²⁺	8.09x10 ⁻¹⁰	4.77x10 ⁻⁵	6.48x10 ⁻¹⁰	3.82x10 ⁻⁵	6.47x10 ⁻¹⁰	3.82x10 ⁻⁵	7.15x10 ⁻¹⁰	4.22x10 ⁻⁵	8.52x10 ⁻¹⁰	5.02x10 ⁻⁵
CoCl ⁺	1.52x10 ⁻¹⁴	1.44x10 ⁻⁹	1.75x10 ⁻¹⁴	1.65x10 ⁻⁹	1.19x10 ⁻¹⁴	1.12x10 ⁻⁹	1.36x10 ⁻¹⁴	1.28x10 ⁻⁹	1.81x10 ⁻¹⁴	1.71x10 ⁻⁹
CoO ⁰	4.76x10 ⁻¹⁶	3.57x10 ⁻¹¹	3.46x10 ⁻¹⁶	2.59x10 ⁻¹¹	2.15x10 ⁻¹⁶	1.61x10 ⁻¹¹	4.8x10 ⁻¹⁶	3.6x10 ⁻¹¹	4.74x10 ⁻¹⁶	3.55x10 ⁻¹¹
CoOH ⁺	9.05x10 ⁻¹⁴	6.88x10 ⁻⁹	6.91x10 ⁻¹⁴	5.25x10 ⁻⁹	5.24x10 ⁻¹⁴	3.98x10 ⁻⁹	8.37x10 ⁻¹⁴	6.36x10 ⁻⁹	9.91x10 ⁻¹⁴	7.53x10 ⁻⁹
Cr ₂ O ₇ ²⁻	7.61x10 ⁻¹⁷	1.64x10 ⁻¹¹	3.04x10 ⁻¹⁶	6.57x10 ⁻¹¹	2.47x10 ⁻¹⁶	5.34x10 ⁻¹¹	1.2x10 ⁻¹⁶	2.6x10 ⁻¹¹	1.5x10 ⁻¹⁶	3.25x10 ⁻¹¹
CrO ₄ ²⁻	7x10 ⁻⁹	8.12x10 ⁻⁴	9.45x10 ⁻⁹	1.1x10 ⁻³	9.7x10 ⁻⁹	1.13x10 ⁻³	9.38x10 ⁻⁹	1.09x10 ⁻³	9.23x10 ⁻⁹	1.07x10 ⁻³
Cu ²⁺	1.41x10 ⁻⁸	8.97x10 ⁻⁴	1.49x10 ⁻⁸	9.45x10 ⁻⁴	1.48x10 ⁻⁸	9.37x10 ⁻⁴	5.03x10 ⁻⁸	3.19x10 ⁻³	1.68x10 ⁻⁸	1.07x10 ⁻³
CuO ⁰	5.93x10 ⁻¹⁰	4.72x10 ⁻⁵	2.85x10 ⁻¹⁰	2.27x10 ⁻⁵	3.49x10 ⁻¹⁰	2.78x10 ⁻⁵	2.41x10 ⁻¹⁰	1.92x10 ⁻⁵	6.34x10 ⁻¹⁰	5.04x10 ⁻⁵
CuOH ⁺	6.95x10 ⁻¹⁰	5.6x10 ⁻⁵	4.92x10 ⁻¹⁰	3.96x10 ⁻⁵	5.42x10 ⁻¹⁰	4.37x10 ⁻⁵	2.62x10 ⁻¹⁰	2.11x10 ⁻⁵	7.74x10 ⁻¹⁰	6.24x10 ⁻⁵
Fe ²⁺	8.65x10 ⁻¹⁴	4.83x10 ⁻⁹	7.44x10 ⁻¹³	4.16x10 ⁻⁸	2.55x10 ⁻¹³	1.42x10 ⁻⁸	1.27x10 ⁻¹³	7.09x10 ⁻⁹	2.13x10 ⁻¹³	1.19x10 ⁻⁸
Fe ³⁺	4.4x10 ⁻¹²	2.46x10 ⁻⁷	1.82x10 ⁻¹¹	1.02x10 ⁻⁶	1.43x10 ⁻¹¹	7.97x10 ⁻⁷	4.74x10 ⁻¹²	2.65x10 ⁻⁷	5.97x10 ⁻¹²	3.33x10 ⁻⁷
FeO ₂ ⁻	3.38x10 ⁻⁷	2.97x10 ⁻²	3.08x10 ⁻⁷	0.027	3.48x10 ⁻⁷	3.06x10 ⁻²	4.92x10 ⁻⁷	4.32x10 ⁻²	3.87x10 ⁻⁷	0.034
FeOH ⁺	1.47x10 ⁻¹⁶	1.07x10 ⁻¹¹	8.52x10 ⁻¹⁶	6.21x10 ⁻¹¹	3.27x10 ⁻¹⁶	2.38x10 ⁻¹¹	2.3x10 ⁻¹⁶	1.67x10 ⁻¹¹	3.42x10 ⁻¹⁶	2.49x10 ⁻¹¹
FeOH ₂ ⁺	1.12x10 ⁻⁷	8.14x10 ⁻³	3.13x10 ⁻⁷	2.28x10 ⁻²	2.72x10 ⁻⁷	1.98x10 ⁻²	1.29x10 ⁻⁷	9.37x10 ⁻³	1.44x10 ⁻⁷	1.05x10 ⁻²
H ₂ PO ₄ ⁻	2.78x10 ⁻⁷	0.027	2.8x10 ⁻⁷	2.72x10 ⁻²	3.55x10 ⁻⁷	3.45x10 ⁻²	3.66x10 ⁻⁷	3.55x10 ⁻²	1.26x10 ⁻⁶	0.122
H ₂ VO ₄ ⁻	6.93x10 ⁻⁹	8.1x10 ⁻⁴	8.14x10 ⁻⁹	9.52x10 ⁻⁴	8.03x10 ⁻⁹	9.39x10 ⁻⁴	7.93x10 ⁻⁹	9.27x10 ⁻⁴	8.64x10 ⁻⁹	1.01x10 ⁻³
H ₃ AsO ₄ ⁰	9.05x10 ⁻¹⁵	1.29x10 ⁻⁹	2.01x10 ⁻¹⁴	2.85x10 ⁻⁹	1.52x10 ⁻¹⁴	2.16x10 ⁻⁹	7.83x10 ⁻¹⁵	1.11x10 ⁻⁹	1.02x10 ⁻¹⁴	1.45x10 ⁻⁹
H ₃ PO ₄ ⁰	1.62x10 ⁻¹²	1.59x10 ⁻⁷	2.46x10 ⁻¹²	2.41x10 ⁻⁷	2.7x10 ⁻¹²	2.64x10 ⁻⁷	1.99x10 ⁻¹²	1.95x10 ⁻⁷	7.77x10 ⁻¹²	7.61x10 ⁻⁷
H ₃ VO ₄ ⁰	3.2x10 ⁻¹²	3.77x10 ⁻⁷	5.41x10 ⁻¹²	6.39x10 ⁻⁷	4.8x10 ⁻¹²	5.66x10 ⁻⁷	3.33x10 ⁻¹²	3.93x10 ⁻⁷	4.22x10 ⁻¹²	4.98x10 ⁻⁷
HAlO ₂ ⁰	6.76x10 ⁻⁹	4.05x10 ⁻⁴	1.1x10 ⁻⁷	6.59x10 ⁻³	2x10 ⁻⁷	0.012	1.74x10 ⁻⁷	1.04x10 ⁻²	1.01x10 ⁻⁷	6.03x10 ⁻³
HAsO ₄ ²⁻	4.02x10 ⁻⁹	5.63x10 ⁻⁴	4.02x10 ⁻⁹	5.63x10 ⁻⁴	4.02x10 ⁻⁹	5.63x10 ⁻⁴	4.02x10 ⁻⁹	5.63x10 ⁻⁴	4.02x10 ⁻⁹	5.63x10 ⁻⁴
HCO ₃ ⁻	1.12x10 ⁻³	68.4	1.16x10 ⁻³	71	1.15x10 ⁻³	70.3	1.13x10 ⁻³	69.3	1.09x10 ⁻³	66.3
HCrO ₄ ⁻	1.01x10 ⁻⁹	1.18x10 ⁻⁴	2.05x10 ⁻⁹	2.4x10 ⁻⁴	1.79x10 ⁻⁹	2.09x10 ⁻⁴	1.25x10 ⁻⁹	1.46x10 ⁻⁴	1.4x10 ⁻⁹	1.63x10 ⁻⁴
HCuO ₂ ⁻	2.44x10 ⁻¹⁶	2.36x10 ⁻¹¹	8.05x10 ⁻¹⁷	7.78x10 ⁻¹²	1.08x10 ⁻¹⁶	1.04x10 ⁻¹¹	1.07x10 ⁻¹⁵	1.03x10 ⁻¹⁰	2.5x10 ⁻¹⁶	2.41x10 ⁻¹¹
HMoO ₄ ⁻	1.06x10 ⁻¹¹	1.71x10 ⁻⁶	1.1x10 ⁻¹¹	1.78x10 ⁻⁶	9.75x10 ⁻¹²	1.57x10 ⁻⁶	7.67x10 ⁻¹²	1.23x10 ⁻⁶	1.08x10 ⁻¹¹	1.75x10 ⁻⁶
HPbO ₂ ⁻	1.48x10 ⁻¹⁸	3.57x10 ⁻¹³	0	0	0	0	1.98x10 ⁻¹⁸	4.75x10 ⁻¹³	1.39x10 ⁻¹⁸	3.34x10 ⁻¹³
HSO ₄ ⁻	1.03x10 ⁻¹⁰	9.97x10 ⁻⁶	1.59x10 ⁻¹⁰	1.54x10 ⁻⁵	1.34x10 ⁻¹⁰	1.3x10 ⁻⁵	9.64x10 ⁻¹¹	9.36x10 ⁻⁶	1.11x10 ⁻¹⁰	1.07x10 ⁻⁵
HSiO ₃ ⁻	1.13x10 ⁻⁷	8.69x10 ⁻³	1.4x10 ⁻⁷	1.08x10 ⁻²	1.25x10 ⁻⁷	9.67x10 ⁻³	1.71x10 ⁻⁷	1.32x10 ⁻²	1.21x10 ⁻⁷	9.34x10 ⁻³
HVO ₄ ²⁻	9.55x10 ⁻¹⁰	1.11x10 ⁻⁴	7.32x10 ⁻¹⁰	8.48x10 ⁻⁵	8.35x10 ⁻¹⁰	9.68x10 ⁻⁵	1.14x10 ⁻⁹	1.32x10 ⁻⁴	1.12x10 ⁻⁹	1.3x10 ⁻⁴
HZnO ₂ ⁻	2.23x10 ⁻¹⁵	2.19x10 ⁻¹⁰	5.76x10 ⁻¹⁶	5.67x10 ⁻¹¹	7.95x10 ⁻¹⁶	7.82x10 ⁻¹¹	2.29x10 ⁻¹⁵	2.25x10 ⁻¹⁰	1.61x10 ⁻¹⁵	1.59x10 ⁻¹⁰
Hg ²⁺	4.48x10 ⁻¹³	8.98x10 ⁻⁸	6x10 ⁻¹³	1.2x10 ⁻⁷	5.86x10 ⁻¹³	1.18x10 ⁻⁷	5.3x10 ⁻¹³	1.06x10 ⁻⁷	1.23x10 ⁻¹³	2.46x10 ⁻⁸
HgOH ⁺	1.25x10 ⁻⁹	2.72x10 ⁻⁴	1.25x10 ⁻⁹	2.72x10 ⁻⁴	1.25x10 ⁻⁹	2.72x10 ⁻⁴	1.6x10 ⁻⁹	3.48x10 ⁻⁴	4x10 ⁻⁹	8.71x10 ⁻⁴
K ⁺	2.4x10 ⁻⁵	0.939	3.4x10 ⁻⁵	1.33	3.15x10 ⁻⁵	1.23	2.98x10 ⁻⁵	1.17	2.5x10 ⁻⁵	0.979
KCl ⁰	4.83x10 ⁻¹³	3.6x10 ⁻⁸	6.97x10 ⁻¹³	5.2x10 ⁻⁸	6.26x10 ⁻¹³	4.67x10 ⁻⁸	6.04x10 ⁻¹³	4.51x10 ⁻⁸	5.08x10 ⁻¹³	3.79x10 ⁻⁸
KOH ⁰	2.11x10 ⁻¹³	1.18x10 ⁻⁸	2.03x10 ⁻¹³	1.14x10 ⁻⁸	2.08x10 ⁻¹³	1.17x10 ⁻⁸	2.8x10 ⁻¹³	1.57x10 ⁻⁸	2.09x10 ⁻¹³	1.17x10 ⁻⁸
KSO ₄ ⁻	6.28x10 ⁻⁹	8.48x10 ⁻⁴	9.11x10 ⁻⁹	1.23x10 ⁻³	8.25x10 ⁻⁹	1.12x10 ⁻³	7.83x10 ⁻⁹	1.06x10 ⁻³	6.66x10 ⁻⁹	9x10 ⁻⁴
MgCO ₃ ⁰	4.99x10 ⁻⁸	4.21x10 ⁻³	3.44x10 ⁻⁸	2.9x10 ⁻³	3.89x10 ⁻⁸	3.28x10 ⁻³	5.35x10 ⁻⁸	4.51x10 ⁻³	4.56x10 ⁻⁸	3.84x10 ⁻³
Mg(HCO ₃) ⁺	1.43x10 ⁻⁶	0.122	1.49x10 ⁻⁶	0.127	1.46x10 ⁻⁶	0.125	1.45x10 ⁻⁶	0.124	1.39x10 ⁻⁶	0.119
MgHSiO ₃ ⁺	2.7x10 ⁻¹⁰	2.74x10 ⁻⁵	3.35x10 ⁻¹⁰	3.4x10 ⁻⁵	2.99x10 ⁻¹⁰	3.03x10 ⁻⁵	4.1x10 ⁻¹⁰	4.15x10 ⁻⁵	2.91x10 ⁻¹⁰	2.95x10 ⁻⁵
Mg ²⁺	1.35x10 ⁻⁴	3.28	1.35x10 ⁻⁴	3.28	1.35x10 ⁻⁴	3.28	1.35x10 ⁻⁴	3.28	1.35x10 ⁻⁴	3.28
MgCl ⁺	1.22x10 ⁻⁹	7.32x10 ⁻⁵	1.23x10 ⁻⁹	7.33x10 ⁻⁵	1.22x10 ⁻⁹	7.28x10 ⁻⁵	1.22x10 ⁻⁹	7.32x10 ⁻⁵	1.23x10 ⁻⁹	7.33x10 ⁻⁵
MgOH ⁺	6.66x10 ⁻¹⁰	2.75x10 ⁻⁵	4.6x10 ⁻¹⁰	1.9x10 ⁻⁵	4.97x10 ⁻¹⁰	2.05x10 ⁻⁵	7.2x10 ⁻¹⁰	2.98x10 ⁻⁵	6.42x10 ⁻¹⁰	2.65x10 ⁻⁵
Mn ²⁺	2.46x10 ⁻⁸	1.35x10 ⁻³	2.19x10 ⁻⁸	1.2x10 ⁻³	2.19x10 ⁻⁸	1.2x10 ⁻³	2.19x10 ⁻⁸	1.2x10 ⁻³	2.92x10 ⁻⁸	1.6x10 ⁻³
MnCl ⁺	1.27x10 ⁻¹³	1.15x10 ⁻⁸	1.1x10 ⁻¹³	9.94x10 ⁻⁹	1.11x10 ⁻¹³	1x10 ⁻⁸	1.12x10 ⁻¹³	1.01x10 ⁻⁸	1.54x10 ⁻¹³	1.39x10 ⁻⁸
MnO ⁰	1x10 ⁻¹⁷	7.1x10 ⁻¹³	3.98x10 ⁻¹⁸	2.82x10 ⁻¹³	4.99x10 ⁻¹⁸	3.54x10 ⁻¹³	1.02x10 ⁻¹⁷	7.2x10 ⁻¹³	1.1x10 ⁻¹⁷	7.83x10 ⁻¹³
MnO ₄ ⁻	4.1x10 ⁻¹³	4.88x10 ⁻⁸	4.97x10 ⁻¹⁶	5.91x10 ⁻¹¹	5.36x10 ⁻¹⁴	6.38x10 ⁻⁹	1.44x10 ⁻¹³	1.71x10 ⁻⁸	1.88x10 ⁻¹⁴	2.24x10 ⁻⁹
MnO ₄ ²⁻	2.28x10 ⁻¹⁷	2.72x10 ⁻¹²	0	0	2.82x10 ⁻¹⁸	3.35x10 ⁻¹³	1.07x10 ⁻¹⁷	1.27x10 ⁻¹²	1.85x10 ⁻¹⁸	2.2x10 ⁻¹³
MnOH ⁺	1.55x10 ⁻¹²	1.11x10 ⁻⁷	8.99x10 ⁻¹³	6.47x10 ⁻⁸	1.03x10 ⁻¹²	7.41x10 ⁻⁸	1.46x10 ⁻¹²	1.05x10 ⁻⁷	1.77x10 ⁻¹²	1.27x10 ⁻⁷
MnSO ₄ ⁰	4.65x10 ⁻¹¹	7.02x10 ⁻⁶	4.05x10 ⁻¹¹	6.12x10 ⁻⁶	4.1x10 ⁻¹¹	6.2x10 ⁻⁶	4.12x10 ⁻¹¹	6.22x10 ⁻⁶	5.75x10 ⁻¹¹	8.68x10 ⁻⁶
MnO ₄ ²⁻	9.41x10 ⁻⁹	1.51x10 ⁻³	6.64x10 ⁻⁹	1.06x10 ⁻³	6.64x10 ⁻⁹	1.06x10 ⁻³	7.42x10 ⁻⁹	1.19x10 ⁻³	9.31x10 ⁻⁹	1.49x10 ⁻³
NO ₃ ⁻	7.14x10 ⁻⁶	0.442	9.47x10 ⁻⁶	0.587	1.19x10 ⁻⁵	0.735	1.11x10 ⁻⁵	0.686	1.35x10 ⁻⁵	0.838
Na ⁺	1.33x10 ⁻⁴	3.06	1.74x10 ⁻⁴	3.99	1.6x10 ⁻⁴	3.69	1.52x10 ⁻⁴	3.5	1.28x10 ⁻	

Rb ⁺	9.28x10 ⁻⁹	7.93x10 ⁻⁴	3.76x10 ⁻⁹	3.21x10 ⁻⁴	3.76x10 ⁻⁹	3.21x10 ⁻⁴	4.51x10 ⁻⁹	3.85x10 ⁻⁴	4.58x10 ⁻⁹	3.92x10 ⁻⁴
RbOH ⁰	1.36x10 ⁻¹⁶	1.39x10 ⁻¹¹	3.71x10 ⁻¹⁷	3.8x10 ⁻¹²	4.11x10 ⁻¹⁷	4.21x10 ⁻¹²	6.95x10 ⁻¹⁷	7.12x10 ⁻¹²	6.31x10 ⁻¹⁷	6.47x10 ⁻¹²
SO ₄ ²⁻	4.22x10 ⁻⁵	4.05	4.29x10 ⁻⁵	4.12	4.26x10 ⁻⁵	4.09	4.22x10 ⁻⁵	4.05	4.28x10 ⁻⁵	4.11
SiO ₂ ⁰	3.16x10 ⁻⁵	1.9	5.99x10 ⁻⁵	3.6	4.55x10 ⁻⁵	2.73	4.54x10 ⁻⁵	2.73	3.64x10 ⁻⁵	2.18
SrHCO ₃ ⁺	1.16x10 ⁻⁸	1.72x10 ⁻³	2.85x10 ⁻⁸	4.24x10 ⁻³	2.77x10 ⁻⁸	4.11x10 ⁻³	2.91x10 ⁻⁸	4.33x10 ⁻³	2.79x10 ⁻⁸	4.15x10 ⁻³
Sr+2	1.26x10 ⁻⁶	0.11	2.95x10 ⁻⁶	0.259	2.95x10 ⁻⁶	0.259	3.11x10 ⁻⁶	0.273	3.11x10 ⁻⁶	0.273
SrCO ₃ 0	2.67x10 ⁻¹⁰	3.94x10 ⁻⁵	4.33x10 ⁻¹⁰	6.39x10 ⁻⁵	4.89x10 ⁻¹⁰	7.22x10 ⁻⁵	7.08x10 ⁻¹⁰	1.05x10 ⁻⁴	6.03x10 ⁻¹⁰	8.91x10 ⁻⁵
SrCl ⁺	7.08x10 ⁻¹²	8.71x10 ⁻⁷	1.67x10 ⁻¹¹	2.06x10 ⁻⁶	1.65x10 ⁻¹¹	2.03x10 ⁻⁶	1.75x10 ⁻¹¹	2.16x10 ⁻⁶	1.76x10 ⁻¹¹	2.16x10 ⁻⁶
SrOH ⁺	7.6x10 ⁻¹⁴	7.96x10 ⁻⁹	1.24x10 ⁻¹³	1.3x10 ⁻⁸	1.33x10 ⁻¹³	1.39x10 ⁻⁸	2.03x10 ⁻¹³	2.13x10 ⁻⁸	1.82x10 ⁻¹³	1.9x10 ⁻⁸
UO ₂ 2 ⁺	5.14x10 ⁻¹³	1.39x10 ⁻⁷	9.45x10 ⁻¹³	2.55x10 ⁻⁷	8.43x10 ⁻¹³	2.28x10 ⁻⁷	4.91x10 ⁻¹³	1.32x10 ⁻⁷	5.93x10 ⁻¹³	1.6x10 ⁻⁷
UO ₃ 0	1.69x10 ⁻⁹	4.83x10 ⁻⁴	1.69x10 ⁻⁹	4.83x10 ⁻⁴	1.69x10 ⁻⁹	4.82x10 ⁻⁴	1.94x10 ⁻⁹	5.55x10 ⁻⁴	1.94x10 ⁻⁹	5.55x10 ⁻⁴
VO ₂ ⁺	9.8x10 ⁻¹⁶	8.13x10 ⁻¹¹	2.46x10 ⁻¹⁵	2.04x10 ⁻¹⁰	1.94x10 ⁻¹⁵	1.61x10 ⁻¹⁰	9.51x10 ⁻¹⁶	7.89x10 ⁻¹¹	1.35x10 ⁻¹⁵	1.12x10 ⁻¹⁰
VO ₄ -3	5.23x10 ⁻¹⁶	6.01x10 ⁻¹¹	2.66x10 ⁻¹⁶	3.06x10 ⁻¹¹	3.51x10 ⁻¹⁶	4.03x10 ⁻¹¹	6.6x10 ⁻¹⁶	7.59x10 ⁻¹¹	5.76x10 ⁻¹⁶	6.62x10 ⁻¹¹
Zn+2	1.11x10 ⁻⁷	7.27x10 ⁻³	9.23x10 ⁻⁸	6.03x10 ⁻³	9.21x10 ⁻⁸	6.02x10 ⁻³	9.29x10 ⁻⁸	6.08x10 ⁻³	9.32x10 ⁻⁸	6.09x10 ⁻³
ZnCl ⁺	5.75x10 ⁻¹³	5.8x10 ⁻⁸	4.84x10 ⁻¹³	4.88x10 ⁻⁸	4.69x10 ⁻¹³	4.73x10 ⁻⁸	4.79x10 ⁻¹³	4.84x10 ⁻⁸	4.82x10 ⁻¹³	4.86x10 ⁻⁸
ZnCl ₂ 0	1.3x10 ⁻¹⁷	1.77x10 ⁻¹²	1.1x10 ⁻¹⁷	1.5x10 ⁻¹²	1.06x10 ⁻¹⁷	1.44x10 ⁻¹²	1.09x10 ⁻¹⁷	1.48x10 ⁻¹²	1.09x10 ⁻¹⁷	1.49x10 ⁻¹²
ZnO0	1.19x10 ⁻¹²	9.72x10 ⁻⁸	4.59x10 ⁻¹³	3.73x10 ⁻⁸	5.59x10 ⁻¹³	4.55x10 ⁻⁸	1.14x10 ⁻¹²	9.3x10 ⁻⁸	9.07x10 ⁻¹³	7.38x10 ⁻⁸
ZnOH ⁺	2.54x10 ⁻⁹	2.09x10 ⁻⁴	1.45x10 ⁻⁹	1.2x10 ⁻⁴	1.57x10 ⁻⁹	1.29x10 ⁻⁴	2.28x10 ⁻⁹	1.88x10 ⁻⁴	2.04x10 ⁻⁹	1.68x10 ⁻⁴
OH ⁻	3.45x10 ⁻⁸	5.86x10 ⁻⁴	2.31x10 ⁻⁸	3.92x10 ⁻⁴	2.62x10 ⁻⁸	4.46x10 ⁻⁴	3.65x10 ⁻⁸	6.2x10 ⁻⁴	3.25x10 ⁻⁸	5.53x10 ⁻⁴
H ⁺	5.48x10 ⁻⁸	5.52x10 ⁻⁵	8.09x10 ⁻⁸	8.16x10 ⁻⁵	7.22x10 ⁻⁸	7.28x10 ⁻⁵	5.06x10 ⁻⁸	5.11x10 ⁻⁵	5.73x10 ⁻⁸	5.77x10 ⁻⁵
H ₂ O	55.5	1	55.5	1	55.5	1	55.5	1	55.5	1
Взвесь										
SiO ₂	0	0	8.40x10 ⁻⁶	0.505	0	0	0	0	0	0
Минерализация, мг/кг	99.52		105.52		103.95		102.49		98.01	
pH	7.28		7.11		7.16		7.32		7.26	
Eh, вольт	0.82		0.80		0.82		0.81		0.80	
T ⁰ C	3.43		3.6		3.3		3.4		3.47	
P, бар	55.17		26.4		67.59		34.91		35.87	

Несмотря на то, что Байкал – ультрапресное озеро, оно имеет большой диапазон содержаний химических компонентов, и этот диапазон индивидуален для каждого резервуара и систем в этих резервуарах (поверхностных, прибрежных, глубинных, придонных вод, донных отложений). Рассчитанные химические равновесные модели глубинных вод пяти резервуаров оз. Байкал показали (табл. 1, 2), что характеристики геохимических сред – общая минерализация, характеристики кислотно-основных и окислительно-восстановительных состояний, а также концентрации форм нахождения компонентов – в этих водах являются индивидуальными для каждого резервуара.

Литература

Астраханцева О.Ю. Принципы создания модели «Мегасистема «Оз. Байкал», база данных // Проблемы земной цивилизации. Сборник статей «Поиск решения проблем выживания и безопасности Земной цивилизации». Вып.6, ч.1. – Иркутск, ASPrint, 2002. С. 72-121.

Астраханцева О.Ю. База данных химического состава вод и потоков оз. Байкал // Экосистемы и природные ресурсы горных стран. Материалы Первого Междунар. симпоз. «Байкал. Современное состояние поверхностной и подземной гидросферы горных стран». – Новосибирск: Наука. 2004. С. 233-260.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT 92: A software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000° C // Computers and Geosciences. 1992. V. 18. № 7. P. 899-947.

Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms. // American Journal of Science. 1997. V. 297. № 8. P. 767-806.

Tanger J.C.IV, Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes // American Journal of Science. 1988. V. 288. № 1. P. 19-98.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ТЕРМОБАРОГРАДИЕНТНЫХ ПОЛЕЙ ТРАПОВОГО ВУЛКАНИЗМА НОРИЛЬСКОГО РАЙОНА (РОССИЯ)

Беляев Г.М., Юрченко Ю.Ю.

*Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского
(ФГУП «ВСЕГЕИ»), г. Санкт-Петербург,
e-mail: georgy83@yandex.ru, yuri_yurchenko@vsegei.ru*

Общепризнано, что миграция химических элементов является основой непрерывно протекающего круговорота веществ в природе.

Различаются факторы миграции внутренние, зависящие от свойств самого химического элемента (строение его атома, размер, валентность и т.п.), и внешние – соотношение температуры, давления, состава среды (ее щелочность или кислотность, окислительно-восстановительная обстановка и т.п.). В зависимости от природных условий элементы могут иметь различную миграционную способность, но тем не менее эмпирически выделяются элементы с очень высокой миграционной способностью – Cl, Br, I, N, B, K, Na, с высокой – Rb, Ca, Ge, U, Fe, со средней – Al, Si, Mg, TR, низкой – Ti, Zr, Nb, Ta, очень низкой – Cr, Pt, Pd. Качественно миграционная способность оценивается расстоянием, на которое переносится элемент из первичного субстрата, градиентом падения его концентрации, его участием в образовании руд различного генезиса, летучестью или растворимостью его соединений. Миграция химических элементов осуществляется в виде свободных атомов (инертные газы, пары ртути), в виде молекул (азот, кислород, пары воды, галоидно-водородные кислоты), легколетучих галогенидов неметаллов при вулканических извержениях и т.п., в виде ионов (в растворах и расплавах) как простых, так и комплексных и, наконец, в виде коллоидных частиц (золи, илестые частицы и т.д.), т.е. миграция происходит в жидком, газообразном и твердом состоянии и приводит к перераспределению химических элементов, к накоплению одних и удалению других, к их разделению и образованию новых сочетаний.

В данном контексте представляет интерес миграция химических элементов в термобароградиентных полях, т.е. под влиянием вариаций таких интенсивных термодинамических факторов, как температура (Т) и давление (Р).

Объектом исследования явились траппы Норильского района, хорошо изученные в петрохимическом отношении. За основу взята работа А.И. Альмухамедова и А.Я. Медведева [1986], которые констатировали что лавовая толща траппов мощностью более 3 км образовалась в 4 вулканических цикла, охватывающих по времени позднюю пермь (один цикл) и триас (три цикла). Наиболее вариабельны по химическому составу базальты пермского, инициального вулканического цикла, состоящего из трех свит (снизу вверх) – ивакинской, сыверминской и гудчихинской. Особенностью этого цикла является широкое развитие пикритовых разностей базальтов, близких по составу к исходным магмам. Петрогеохимические данные обработаны нами с использованием уравнений породных геотермобарометров [Беляев, Рудник, 1978; Юрченко и др., 2008], рассчитанных М.Ю. Ладыгиной (к.г.-м.н., с.н.с. ФГУП «ВСЕГЕИ») на основе сводки экспериментальных данных применительно к расплавам базальтового состава [Зеленокаменные..., 1988]:

$$P=79-1.09SiO_2-0.48Al_2O_3-0.3FeO-0.16MgO-0.12Na_2O, \text{ мас.}\%, \text{ кбар}$$
$$T^{\circ}C=1647-9SiO_2-161MnO-21MgO-11CaO, \text{ мас.}\%$$

Сравнительный анализ Р-Т условий образования базальтов пермского вулканического цикла Норильского района позволил сделать вывод, что с течением времени изливаются все более глубокие и более нагретые базальтовые лавы:

- ивакинская свита: $P=12.2$ (10-14) кбар, $T^{\circ}C=1160$ (1140-1191);
- сыверминская свита: $P=12.4$ (11-14) кбар, $T^{\circ}C=1219$ (1180-1259);
- гудчихинская свита: $P=15.7$ (13-21) кбар, $T^{\circ}C=1307$ (1183-1492).

Лавы с различными значениями P-T параметров по разному обогащены (+) или обеднены (-) микроэлементами относительно их средних содержаний в породах свиты:

ивакинская свита: (+) Rb, Sr, Ba; (-) V, Cr, Ni, Cu, Zr;

сыверминская свита: (+) V, Cr, Co; (-) Cu, Sr, Ba;

гудчихинская свита: (+) Li, V, Cr, Co, Ni, Cu; (-) Sc, Rb, Sr, Zr, Ba.

Вариации содержаний микроэлементов коррелируются с изменениями P и T исходных расплавов базальтовых магм:

– с повышением P возрастают содержания в лавах V, Cr, Co, Ni, Cu и понижаются содержания TiO₂, P₂O₅, Sc, Rb, Sr, Zr, Ba;

– с повышением T возрастают содержания V, Cr, Co, Ni, Cu и понижаются содержания TiO₂, P₂O₅, Sc, Rb, Sr, Zr и Ba.

То есть, влияние P (глубины зарождения) базальтовых магм и T их выплавления на распределение микроэлементов в конечных продуктах кристаллизации магм одинаково – повышение P и T способствует накоплению в исходных базальтовых расплавах V, Cr, Co, Ni, Cu и обеднению их Ti, P, Sc, Rb, Sr, Zr, Ba (как пример см. рис.).

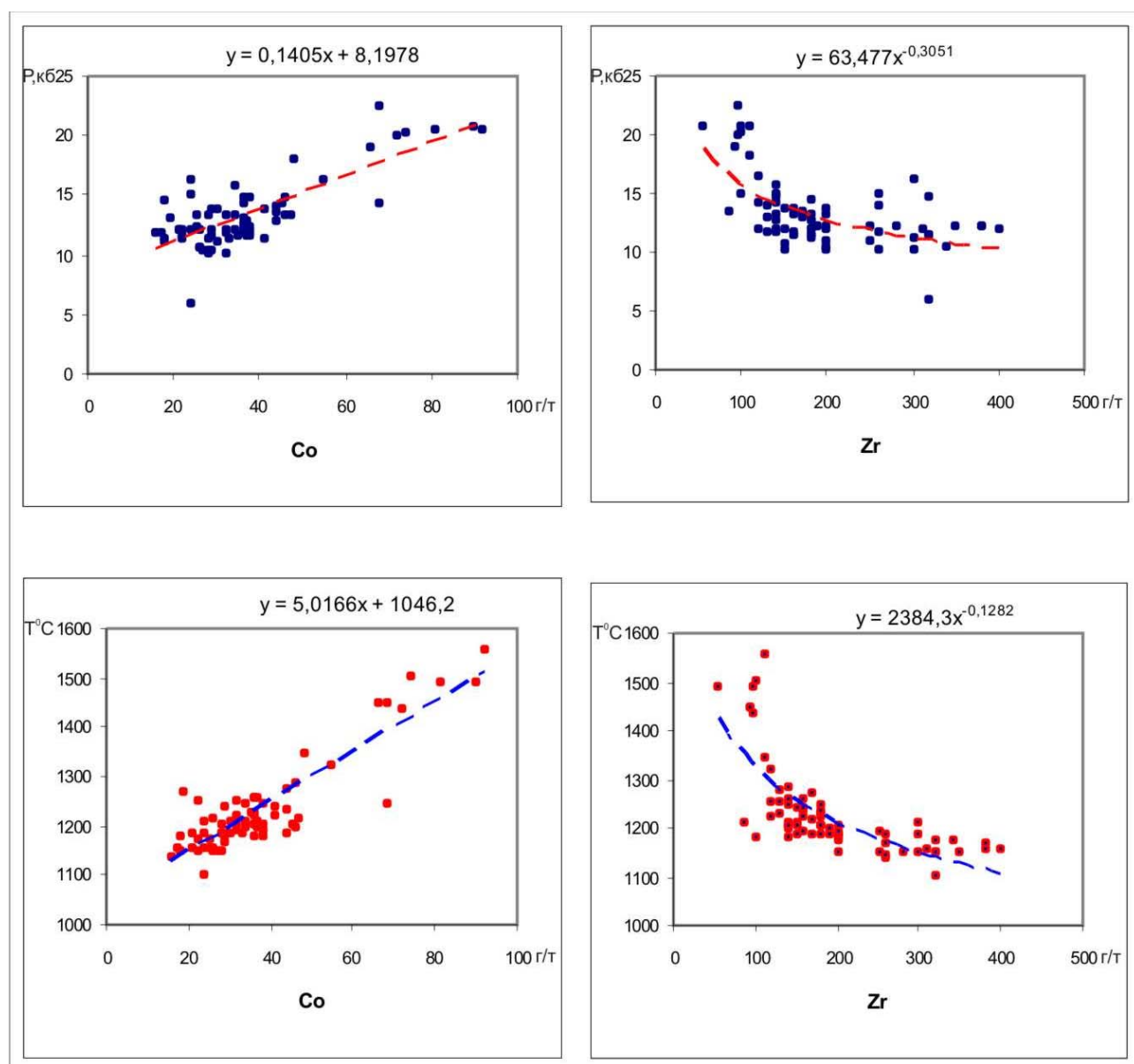


Рис. Примеры вариаций содержаний Co и Zr в базальтах Норильского района в зависимости от изменений давления и температуры.

В 1990 г. П. Лайтфут с соавторами [Lightfoot et al., 1990] опубликовали петрогеохимические данные, полученные при изучении разреза по глубокой скважине, пройденной в относительной близости к талнахской группе медно-никелевых месторождений Норильского района. Эта скважина вскрыла полный разрез вулканогенной толщи в интервале от ивакинской до мокулаевской свиты включительно. Слагающие толщи вулканические породы детально изучены комплексом геолого-петрографических и геохимических методов, которые были обработаны А.А. Маракушевым и Н.С. Горбачевым [1993] в аспекте геохимической типизации траппов. Петрохимические данные указанных исследователей обработаны нами по вышеизложенной методике с целью сравнения с выводами, полученными по материалам статьи А.И. Альмухамедова и А.Я. Медведева [1986].

Результаты обработки данных А.А. Маракушева и Н.С. Горбачева [1993] показали, что в базальтах триасовых циклов, по аналогии с пермским, с повышением P возрастают содержания Cr , Co и Ni и понижаются содержания Rb , Th , U ; с повышением T возрастают содержания Cr , Co , Ni и понижаются содержания Y , La , Ce , Ho , Er , Tm , Yb , Lu , Th , U .

Оценки P - T условий образования траппов Норильского района, полученные методом породной геотермобарометрии, показали, что они образовались (выплавились!) в диапазоне $P=10.0$ - 21.0 кбар (что отвечает глубинам 30-63 км) и $T^{\circ}C=1140$ - $1492^{\circ}C$.

В.В. Золотухин и Ю.Р. Васильев [1975] определили нижнюю границу выплавления магм нормальных базальтов в 30 км, магм магнезиальных базальтов – в 70 км, что отвечает 10 и 23 кбар, соответственно. Эксперименты по плавлению лерцолитов показали, что толеитовые базальтовые магмы могут образовываться под давлением не более 15-20 кбар, а при более высоких давлениях появляются уже магнезиальные (пикритовые) расплавы [Золотухин, Малюк, 2001].

Температурные условия выплавления базальтовых магм оцениваются следующим образом.

Температура базальтовых магм современных вулканов достигает $1250^{\circ}C$.

Типичный для Сибирской платформы кварцевый толеит полностью расплавился при $1260\pm 5^{\circ}C$ и давлении в 1 атм [Альмухамедов, Медведев, 1995].

Температура образования магнезиальных траппов из районов р. Бахта (юго-запад Сибирской платформы), определенная по содержанию MgO в оливине, в среднем по 4 образцам составила $1250^{\circ}C$ [Золотухин и др., 1984]. Температура кристаллизации интрузивных пикритовых габбро-долеритов из этого же района оценена, по данным гомогенизации расплавных включений в оливине ранних генераций, диапазоном 1375 - $1400^{\circ}C$, в плагиоклазе – 1180 - $1200^{\circ}C$, в пироксене – около $1280^{\circ}C$. Основная расслоенная серия дифференцированных интрузий норильского типа, по данным гомогенизации расплавных включений, образовалась в диапазоне 1250 - $1350^{\circ}C$ [Золотухин, 1971]. По методу породной геотермобарометрии температура образования интрузивных траппов Норильского района отвечает диапазону 1265 - $1431^{\circ}C$ при среднем значении для 4 образцов $1345^{\circ}C$.

Таким образом, результаты оценок P - T условий образования траппов Норильского района, полученные методом породной геотермобарометрии, согласуются с оценками других исследователей.

Если рассматривать триасовые циклы вулканизма как единый цикл (в соответствии с оценками P - T условий), то для него устанавливаются тенденции поведения петрогенных компонентов и микроэлементов, аналогичные пермскому циклу. Так, в ряду базальтов от ранней надеждинской свиты через моронговскую к мокулаевской свите устойчиво возрастают содержания Fe , Ca , Cr , Ni , Ca , Cu , а также Zn , Y , Dy , Ho , Er , Tm и понижаются содержания Si , Al , K , Rb , Sr , Zr , а также Nb , La , Ce , Pr , Nd , Hf , Ta , Th , U .

Присутствие в лавовой толще, прежде всего в верхней части гудчихинской свиты, пикритовых базальтов с содержанием MgO до 13-18 мас. %, обогащенных Ni и Cu и близких в этом отношении к дифференцированным рудоносным базит-ультраосновным интрузиям, рассматривается как один из главных критериев потенциальной никеленосности площадей

Норильского района [Федоренко, Дюжиков, 1981]. Наряду с этим допускается, что трапповые породы связаны с иным, чем никеленосные интрузивы, мантийным источником – значительно более обширным, менее глубинным и не имеющим контроля со стороны определенных линейных тектонических структур [Федоренко, 1981].

Литература

Альмухамедов А.И., Медведев А.Я. К геохимии инициальных стадий базальтового вулканизма // Геохимия вулканитов различных геодинамических обстановок. – Новосибирск: Наука, 1986. С. 49-69.

Альмухамедов А.И., Медведев А.Я. Экспериментальное исследование кристаллизации толеитового базальта при высоких P_{O_2} : модель формирования кислотной остаточности расплавов в процессах эволюции основных магм // Геология и геофизика. 1995. Т.36. №5. С. 55-63.

Беляев Г.М., Рудник В.А. Формационно-генетические типы гранитоидов. – Л.: Недра, 1978. – 168 с.

Зеленокаменные пояса фундамента Восточно-Европейской платформы (геология и петрология вулканитов) / Отв. ред. С.Б. Лобач-Жученко. – Л.: Наука, 1988. – 215 с.

Золотухин В.В. Трапповый магматизм и условия формирования рудоносных дифференцированных интрузий на Сибирской платформе // Траппы Сибирской платформы и их металлогения. Иркутск: ИЗК СО РАН, 1971. С. 53-59.

Золотухин В.В., Васильев Ю.Р. Основные проблемы платформенного магматизма. Статья 1. Глубинность магматических очагов в верхней мантии и ее роль в разнообразии проявлений магм // Геология и геофизика. 1975. №2. С. 3-10.

Золотухин В.В., Виленский А.М., Васильев Ю.Р., Межвилк А.А., Рябов В.В., Щербакова З.В. Магнезиальные базиты запада Сибирской платформы и вопросы никеленосности. – Новосибирск: Наука, 1984. – 225 с.

Золотухин В.В., Малюк Б.И. Проблемы петрологии ассоциирующих вулканогенных базитов и ультрабазитов древних платформ и их никеленосности (на примере коматиитов, коматиитоподобных пород и базальтов). – Новосибирск: филиал «Гео» Издательства СО РАН, Издательский дом «Манускрипт», 2001. – 242 с.

Маракушев А.А., Горбачев Н.С. Геохимические типы траппов в связи с генезисом медно-никелевых месторождений Норильского района // Геология рудных месторождений. 1993. Т. 35. №3. С. 284-288.

Федоренко В.А. Петрохимические серии эффузивных пород Норильского района // Геология и геофизика, 1981, №6. С. 78-88.

Федоренко В.А., Дюжиков О.А. Ультраосновной вулканизм Норильского района // Советская геология. 1981. №9. С. 98-106.

Юрченко Ю.Ю., Ладыгина М.Ю., Беляев Г.М. Опыт применения породной геотермобарометрии для оценки термодинамических условий образования магматических горных пород // Связь поверхностных структур земной коры с глубинными. Мат-лы 14 Международной конференции. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, Ч.2, 2008. С. 382-384.

Lightfoot P.C., Naldrett A.J., Gorbachev N.S., Doherty W., Fedorenko V.A. Geochemistry of the Siberian Trap of the Noril'sk area, USSR, with implications for the relative contributions of crust and mantle to flood basalt magmatism // Contrib. Mineral. Petrol. 1990. V. 104. №6. P. 631-644.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАМОРФОГЕННОЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ СТАДИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ.

Брюханова Н.Н., Бычинский В.А., Будяк А.Е.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: nnb@igc.irk.ru*

Одним из инструментов проверки достоверности сценария геологического события, результатом которого было формирование месторождения, может являться физико-химическое моделирование. Конечной целью наших исследований является создание термодинамической модели формирования месторождения золота Сухой Лог по схеме, предложенной В.К. Немеровым [Немеров и др., 2005]. Задачей настоящего этапа исследований явилось построение модели и расчет основных параметров заключительной метаморфогенной и гидротермально-метасоматической стадий рудообразования.

Предлагаемая схема формирования золоторудных месторождений суходолжского типа предусматривает следующую последовательность реконструируемых событий.

1) Седиментогенное накопление сидеро-халькофильно специализированных углеродистых толщ, обусловленное синхронным осадконакоплением вулканизмом и подводной гидротермальной деятельностью в спрединговых задуговых бассейнах.

2) Катагенетическая трансформация углеродистых осадочных толщ с генерацией металлоносных нафтидов и миграцией их в сторону конседиментационных поднятий и в своды раннеколлизийных пологих антиклиналей. В результате формируются аномально специализированные нефте-флюидометаллоносные ловушки («резервуары»), металлогенетический потенциал которых способен реализоваться в процессах последующих термодинамических преобразований.

3а) Стрессовые воздействия, в условиях тектоно-магматической активизации (складкообразование, метаморфизм), с разрушением металлоносных углеродистых веществ в нефтеносных «резервуарах» и формированием последовательно: метаморфогенной самородной минерализации и метаморфогенно-метасоматических высокотемпературных руд благородных металлов. В начале *метаморфогенно-метасоматической стадии (III^а)* при температурах 420-380°C и давлении 500-600 МПа образуется рассеянная ультратонкая (0,5-10 мкм) самородная минерализация Pt, Au, Fe, Cr, W, Ti, Pb, Sn, Cu, Al, что свидетельствует о резко восстановительных условиях, возникших в процессе, сопряженного с метаморфическим разложением углеродистых соединений. Затем, при температурах 380°-280°C появляется сидерит-кварц-сульфидная минеральная ассоциация с самородным золотом. Одновременно образуются сульфиды и арсениды платины: куперит и сперрилит. Перечисленные руды в полной мере соответствуют подклассу метаморфизованных.

3б) Унаследованная деформация рудоконтролирующих структур с формированием в осевых частях изоклинально-чешуйчатых зон трещиноватости с интенсивными гидротермально-метасоматическими средне-низкотемпературными золоторудными и пострудными процессами по ним, где и происходит становление золоторудных тел штокверкового и жильного типов. При этом, рудоносный флюид мобилизуется из резервов вмещающей металлонафтидоносной структуры. Рудная минерализация, отвечающая *гидротермально-метасоматической стадии (III^б)*, формируется благодаря активности флюидов, возникших при завершении предыдущей стадии из резервов вмещающих углеродистых пород. В конце этого этапа образуется низкотемпературная анкерит-кварц-пиритовая с дисперсным золотом минеральная ассоциация.

В предложенной схеме, одним из важнейших рудоподготовительных этапов формирования месторождения является стадия катагенетических трансформаций. Собственно рудообразование осуществляется в указанных структурах на следующей стадии развития рассматриваемой системы под воздействием региональных термодинамических

преобразований металлоносных катагенных скоплений флюидов в условиях прогрессивного метаморфизма.

Для решения поставленной задачи – построение модели и расчет основных параметров заключительной метаморфогенной и гидротермально-метасоматической стадий рудообразования – была сформирована обобщенная модель системы (рис. 1): вмещающие породы (состав кварц, плагиоклаз, серицит, карбонаты и др.) + элизионные воды + углеводороды + рудные металлы (Au, Ag, сульфиды и др.) ± F-Cl-CO₂, CH₄, N₂, независимые компоненты – Al - Si - Na - K - Mg - Fe - Ca - Ti - (Au, Pt, Cu, Pb, Zn) - N - H - O - C - F - Cl - P - S - e, где e обозначает электрон. В список зависимых компонентов включено 518 соединений, из них 349 – водные, 21 – газовые и 148 – конденсированные компоненты. Термодинамические параметры взяты из согласованных баз данных программного комплекса «Селектор-W» [Карпов, 1981]. Граничные условия для моделирования определены на основании результатов изучения флюидных включений [Развозжаева, Прокофьев, 2002]. Состав вмещающей породы взят из работ Немерова В.К. [Немеров и др., 2005 и др.]

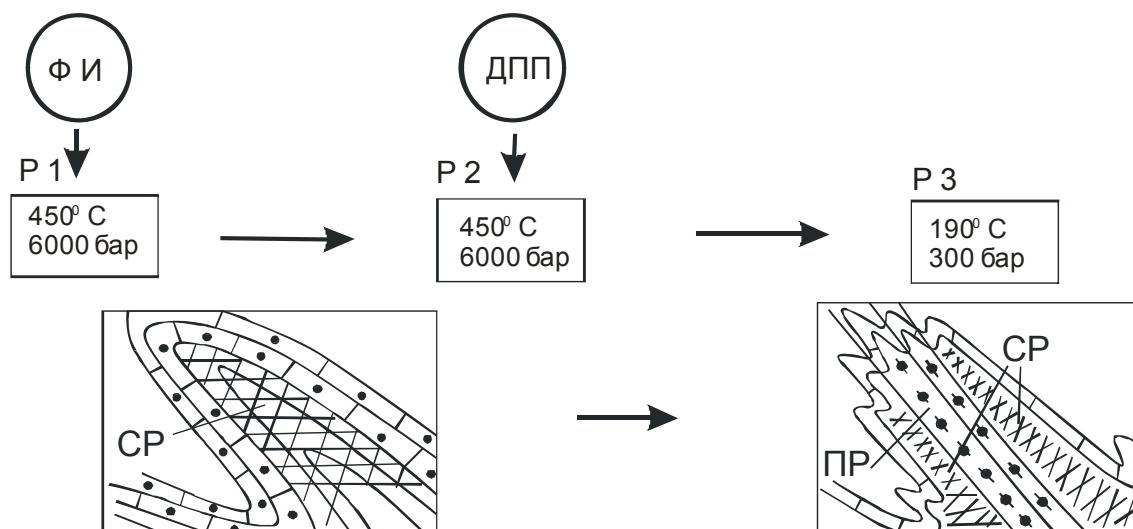


Рис. 1. Обобщенная схема термодинамической модели формирования золоторудного месторождения «Сухой Лог»: Р1 – первый, Р2 – второй, Р3 – третий резервуары; ФИ – исходный флюид. На фрагментах: НМ – нафтиды металлоносные (катагенетические скопления); СП – соскладчатые высокотемпературные руды, метаморфогенные, метаморфогенно-метасоматические; ПР – постскладчатые средне-низкотемпературные руды гидротермально-метасоматические.

Согласно принятой гипотезы из углеродистых толщ мобилизуется флюид, способный мигрировать в области конседиментационных поднятий. Собственно рудообразование осуществляется в указанных структурах под воздействием региональных преобразований металлоносных катагенных скоплений флюидов в условиях прогрессивного метаморфизма. На метаморфогенно-метасоматической стадии ($T = 420-380^{\circ}\text{C}$, $P = 6000$ бар) в восстановительных условиях, сопряженных с метаморфическим разложением углеродистых соединений, рудообразующий флюид насыщен органическим веществом. На этой стадии формируется сидерит-кварц-клинохлор-мусковит-пирротиновая минеральная ассоциация с низким содержанием самородного золота. Одновременно образуются арсениды: куперит и сперрилит, апатит и халькоцит. Флюид последовательно проходит через несколько зон (резервуаров) содержащих только вмещающую породу. Для того, чтобы поддерживать состав флюида стабильным, на каждом этапе модели времени флюид последовательно проходит через новую, не измененную порцию породы. Таким образом в действие вовлекается весь объем вмещающих пород, а не только предрудная зона.

На регрессивном этапе рудная минерализация, отвечающая гидротермально-метасоматической стадии (золотопродуктивная среднетемпературная стадия – $220-190^{\circ}\text{C}$),

формируется благодаря разгрузке флюидов, приходящих из вмещающих углеродистых пород. Рудообразование осуществляется в зонах трещиноватости, расщепления, где происходит становление золоторудных тел штокверкового и жильного типов. Для этой стадии характерна минеральная ассоциация мусковит-кварц-пиритовая с самородным золотом. В конце этапа (190-150°C и ниже) возникает низкотемпературная биотит-кварц-гидроксил-апатитовая с дисперсным золотом минеральная ассоциация.

Рассмотрим процессы, происходящие в первом и втором резервуарах: через вмещающую породу (Т 450°C, Р 6000 бар) движется обогащенный органическим веществом и серой флюид. Рассчитанный равновесный состав системы достаточно точно отвечает хорошо изученному минеральному составу пород. Таким образом флюиды наследуют микроэлементный состав вмещающих пород. Несмотря на то, что модель рассматривает процесс в условном времени (то есть флюид поступает в систему неоднократно), качественный состав равновесного минерального парагенезиса не меняется, а изменяется лишь количество (рис. 2).

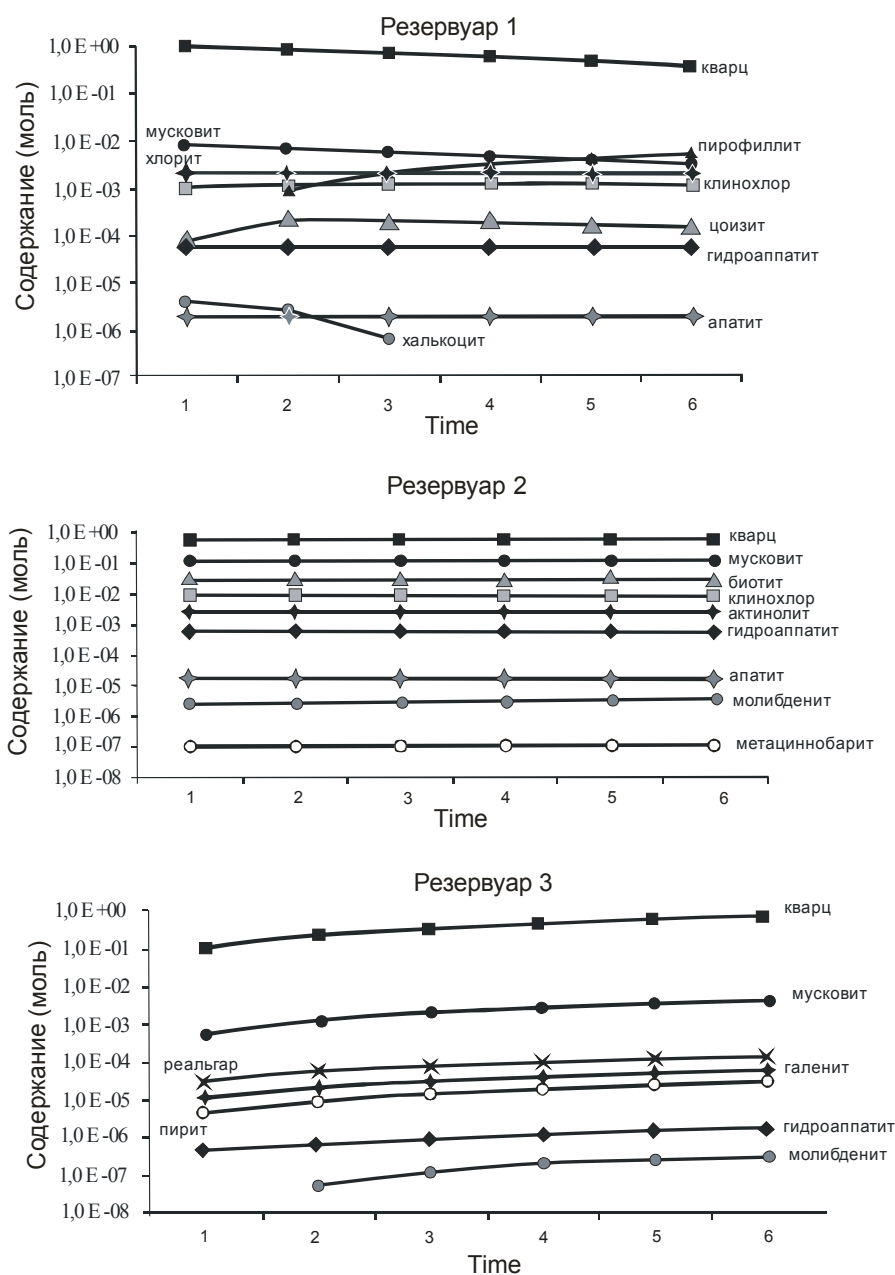


Рис.2. Накопление минералов в резервуарах.

Этот процесс сопровождается образованием больших количеств углекислоты, метана, водорода, сероводорода. Формируется рассеянная минерализация. Благородные металлы

присутствуют преимущественно в самородной форме или в твердых металлических растворах, не равновесных с минеральным составом вмещающих пород. По мере протекания процесса органическое вещество карбонатируется и графитизируется. Основные формы существования золота во флюиде $AuCl$, $AuHS$ и $Au(HS)_2$.

Третий резервуар соответствует метаморфогенно-метасоматической стадии минералообразования. Растворенные металлсодержащие органические комплексы разрушаются, формируется слабокислый (рН от 5,48 до 6,34) флюид. Со временем содержание растворимого золота понижается, а в твердой фазе увеличивается.

Равновесная с раствором минеральная ассоциация имеет сидерит - кварц - сульфидный состав (сульфиды и арсениды платины, куперит, сперрилит). Кислые флюиды, взаимодействующие с карбонатами, нейтрализуются. Содержание золота в гидротермальных растворах в условиях высоких температур (Т 380-250°C; Р 210-120 бар) достигает 6,5 моль/кг. Снижение Р,Т-параметров приводит к формированию гидрокарбонатного флюида, углекисло-метановых газа и анкерит-кварц-пирротин-пиритовой ассоциации, содержащей самородное золото. Этот процесс можно рассматривать как пострудную стадию, на которой формируется сидерит, анкерит, кварцевая ассоциация. Собственно рудная ассоциация и сопутствующие ей элементы – Au, Ag, Cu, Ni, Co, Fe, Pb, Zn, As, Sb, S (рис.2) накапливаются в системах разрывов и трещиноватости пород за счет циркуляции элизионных вод при снижении температуры до 220-190°.

Характер преобразования, наложенный на прогрессивный этап метаморфизма, проявляется в развитии кварц-биотит-анкерит-карбонатных прожилков по зонам дробления метаморфических пород. Она происходит наиболее активно вдоль трещиноватых, ослабленных зон ввиду их максимальной проницаемости и не захватывает всю массу породы. Становится очевиден изохимический характер процесса рудообразования и явная зависимость минерального состава руд от вмещающих пород.

Из проведенных геологических наблюдений, анализа минеральных парагенезисов, результатов физико-химического моделирования следует, что процессы рудообразования происходили в послеинверсионный период на регрессивном этапе метаморфизма, в обстановке начавшегося растяжения и раскрытия системы. На этом этапе в условиях зеленосланцевой фации регионального метаморфизма им сопутствовало формирование серий кварцевых жил. При раскрытии трещин и локальном падении давления в них отлагались кварц, карбонаты, золотоносный пирит и прочие рудные минералы.

Рассчитанная модель показывает возможность образования месторождений золота по предлагаемой схеме – без дополнительного привноса рудного компонента из внешних источников. Адекватность рассчитанной модели подтверждается множественными петрографическими данными изучаемого объекта. Сформированную модель можно считать базовой для проведения физико-химического моделирования образования месторождений золота метаморфогенно-гидротермального (сухоложского) типа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00084-а и интеграционного проекта ИП-№31.

Литература

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии.– Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.

Немеров В.К., Спиридонов А.М., Развозжаева Э.А., Матель Н.Л., Будяк А.Е., Станевич А.М. Основные факторы онтогенеза месторождений благородных металлов сухоложского типа //Отечественная геология. 2005. № 3. С. 17-24.

Развозжаева Э.А., Прокофьев В.Ю., Спиридонов А.М. Благородные металлы и углеродистое вещество в рудах месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь, Россия) // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44, № 2. С. 116-124.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ КАТАГЕНЕЗА ДОМАНИКОВОГО СЛАНЦА

Бурдельная¹ Н.С., Бушнев¹ Д.А., Мокеев² М.В.

¹Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар,
e-mail: burdelnaya@geo.komisc.ru

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Высокотемпературный термолиз, моделирующий катагенез органического вещества (ОВ) осадочных пород в лабораторных условиях, позволяет ускорить процесс созревания ОВ, компенсируя тем самым значительные геологические интервалы времени, которые требуются на преобразование керогена в нефть [Тиссо, Вельте, 1981]. В лабораторных условиях разрушить кероген достаточно легко за весьма короткий промежуток времени, нагревая его от 300 до 500 °С. Процесс «искусственного» созревания ОВ, таким образом, дает возможность проследить за изменениями, протекающими как в составе генерируемых керогеном продуктов (алифатических, ароматических и гетероатомных его фрагментов), так и непосредственно в структуре самого геополимера на различных этапах литогенеза. Проведение водного пиролиза пород является наиболее типичным вариантом экспериментального моделирования катагенетических процессов в лабораторных условиях. Максимальная температура в таких экспериментах обычно не превышает 370 °С [Winters et al., 1983; Hoering, 1984; Lewan, 1993; Stalker et al., 1998; Меленевский и др., 2009], что, совместно с использованием воды, приводит к более «мягкой» генерации нефтеподобных продуктов.

Для настоящей работы был взят образец горючего сланца из разреза доманиковых отложений по р. Чуть (Ухтинский район). Содержание $C_{орг}$ в исходном образце составило 19.5 %. Водный пиролиз был проведен в автоклавах, в которые помещались предварительно проэкстрагированные кусочки породы и дистиллированная вода (24-25 г породы и 20 мл воды). Далее автоклавы помещались в печь и нагревались при температуре 250, 275, 300 и 325 °С соответственно. Дальнейшая обработка заключалась в экстракции битумоида и его детальном исследовании, а также выделении остаточного керогена с последующим его анализом различными методами [Бушнев и др., 2004]. Выбор температурного интервала связан с наиболее сильными изменениями, наблюдаемых при указанных температурах.

По данным Rock-Eval пиролиза с ростом температуры термолиза снижается водородный показатель, температура, соответствующая максимуму выхода продуктов углеводородного типа, полученных в результате крекинга, возрастает с 412 °С до 427 °С, что явно свидетельствует о структурных изменениях в керогене, но тем не менее, не соответствует достаточно зрелому ОВ. Водородный индекс (НИ) пород, прогретых при 325 °С, превышает 400 мг/г $C_{орг}$, тем самым кероген не теряет статус II типа и все еще обладает значительным генерационным потенциалом. Атомное отношение Н/С снижается от 1.23 до 0.88 и может указывать на достижение зрелости, соответствующей 0.8–0.9 R_o , или стадии МК₂–МК₃ [Баженова и др., 2000]. Если поместить соответствующие точки значений Н/С и О/С на диаграмму Ванн Кревелена, то трансформация ОВ едва достигает стадии МК₂.

В процессе водного пиролиза с ростом температуры происходит постепенное уменьшение содержания органического углерода в породе, содержание хлороформенного битумоида А (ХБА) при переходе от исходного до термолизованного при 325 °С значительно возрастает.

По данным газо-хроматографического и хромато-масс-спектрального анализов ОВ сланца имеет смешанное происхождение, его состав формировался за счет морских микроводорослей и цианобактерий [Бушнев, 2009]. Битумоид исходной породы из разреза Чуть характеризуется мономодальным распределением *n*-алканов, область повышенных концентраций которого сдвинута к C_{15} – C_{17} *n*-алканам. С ростом температуры

гидротермального эксперимента распределение *n*-алканов не сильно изменяется, но их содержание постепенно возрастает. Отношение Pr/Ph растет от 1 до 1.7 с ростом температуры автоклавирования.

Результаты *on-line* пиролиза свидетельствуют о высокой степени алифатичности керогена. *n*-алканы и *n*-алкены-1 остаются основными компонентами продуктов пиролиза вплоть до 325 °С. Расчет отношения суммарных площадей пиков бензола и толуола к сумме площадей *n*-алканов состава C₇–C₉ показал, что содержание *n*-алкильных структур растет относительно ароматических мооядерных структур с ростом температуры гидротермального эксперимента. Тиофеновый индекс (соотношение 2,3-диметилтиофена к сумме *o*-ксилола и *n*-нонена-1, TR) плавно снижается с ростом температуры опыта. Это является свидетельством того, что с ростом температуры опыта происходит значительное разрушение сернистых структур. Изменения, наблюдаемые с ростом температуры эксперимента, связаны со снижением доли тиофеновых и ароматических структур и с постепенным накоплением *n*-алкильных цепей в пиролизате керогена.

Образец исходного и термообработанного керогена был изучен нами твердотельной ¹³C ЯМР спектроскопией. ЯМР спектры высокого разрешения в твердом теле получали при вращении под «магическим» углом при комнатной температуре на спектрометре AVANCE II-500WB (Bruker). Рабочая частота для ¹³C: 125.8 МГц. Для определения структурных особенностей образцов были получены ЯМР ¹³C спектры с кросс-поляризацией, позволяющие наблюдать с высокой чувствительностью сигналы практически всех углеродных атомов благодаря переносу поляризации с ядер ¹H (100% распространённости против 1% для ¹³C).

Полученные спектры керогенов отвечают многочисленным ¹³C ЯМР спектрам керогена различных горючих ископаемых и в общей сложности представляют собой 2 характерных полосы, относящиеся к ароматическому и алифатическому углероду [Wei et al., 2005], на спектре образца Чуть (устье) четко проявляются только 2 сигнала в области 35 и 135 м.д. Для сопоставления вклада в структуру керогена алифатического углерода (C_{алиф.}) относительно ароматического (C_{аром.}) использовались интегральные интенсивности сигналов, относящихся для C_{алиф.} – к первичному, вторичному, третичному и четвертичному атомам углерода, входящих в состав ациклических углеводородных структур в области от 10 до 40 м.д., для C_{аром.} – в области от 100 до 160 м.д. Соотношение C_{алиф.}/C_{аром.}, свидетельствующее о потере геополимером алифатических структур, для непрогретого образца составляет 1.35, далее с ростом температуры значение этого соотношения снижается и при 325 °С становится равным 0.65. Руководствуясь данными твердотельной ЯМР спектроскопии, флэш-пиролиза выделенного авторами [Lille et al., 2003] керогена, были определены основные ароматические структурные звенья, представленные пятью типами: протонированным углеродом в ароматическом ядре (хим. сдвиг – 126, 137 м.д.), тот же и с разветвлением (хим. сдвиг – 141 м.д.), протонированный углерод в ароматическом ядре, связанный в орто-положении с кислородом (хим. сдвиг – 108 м.д.); тем же и с разветвлением (хим. сдвиг – 118 м.д.); углеродом в ароматическом ядре, связанным непосредственно с кислородом – фенольный углерод (хим. сдвиг – 155 м.д.). После водного пиролиза интенсивность сигналов ароматических групп несколько возрастает, при этом соотношение интегральных интенсивностей линий оксиароматического углерода и протонированного углерода в ароматическом ядре изменяется в пользу последнего.

Для получения дополнительной информации о пространственных связях между различными функциональными группами были получены двумерные корреляционные спектры C-H (2D HETCOR) с различным временем контакта (0.2-1 мс). Спектры были сняты для исходных керогенов и прогретых при 300 и 325 °С. В зависимости от времени контакта в данных спектрах наблюдаются кросс-пики: либо при наличии непосредственной связи C-H, либо при больших временах контакта от углеродов, находящихся на расстоянии до 15 ангстрем от протонов.

Для исходного и прогретых образцов при времени контакта 1 мс характерен кросс-пик между алифатическим углеродом при 30 м.д. и протоном в области 2 м.д., относящийся к метильным и метиленовым группам в алкильных цепях. Слабое плечо, наблюдаемое на ^1H срезе в области 7 м.д. при 30 м.д. ^{13}C в термообработанных образцах, характерно для ароматического протона и может указывать на непосредственную связь алкильных цепей (или метильных радикалов) с ароматическим ядром [Мао et al., 2010]. Также при данном времени контакта (1 мс) наблюдается кросс-пик между ароматическими углеродами 133 м.д. и алифатическими протонами 2 м.д. Характерно, что при прогреве образца этот кросс-пик смещается в сильные поля (128 м.д.), что отражает рост полиароматической структуры (133 м.д. – замещенная ароматика, переходит в 128 м.д. – ароматическое ядро, в этой же области наблюдается второй кросс-пик протонированной ароматики). При коротком времени контакта 0.25 мс и 0.35 мс в спектрах 2D HETCOR, полученных для Чуть (устье) исходного образца и термообработанных при 300 и 325 °С, как уже было сказано, отсутствует кросс-пик между ароматическим углеродом при 133 м.д. и алифатическими протонами 2 м.д., а кросс-пик между ароматическим углеродом при 133 м.д. и протоном, соединенным непосредственно с ароматическим ядром, становится более интенсивным. Таким образом, отсутствующий кросс-пик метиленовых групп (или алкильного радикала) при малых временах контакта говорит о том, что радикал не «прикреплен» непосредственно к ароматическому ядру, а находится в пространстве на некотором удалении от ароматического ядра. Двумерные корреляционные спектры С-Н гуминовых кислот, представленные в работе [Мао et al., 2001], которые были сняты с различными временами контакта (0.1 мс, 1 мс и 10 мс), также демонстрируют широкий спектр различных структур, присутствующих в гуминовых кислотах. Подтверждением низкой степени алифатичности структуры является слабый кросс-пик между алифатическим углеродом при 30 м.д. и протоном в области 2 м.д. С увеличением времени контакта он становится все более размытым и вытянутым. В этом отношении кероген доманикового сланца более насыщен метиленовыми звеньями. Тем не менее, к 325 °С интенсивность, характерная для кросс-пика, отвечающая за метильные и метиленовые звенья в структуре керогена, становится слабее.

Таким образом, кероген, выделенный из исходного доманикового горючего сланца Чуть (устье), представляет собой высокоалифатичный геополимер и с ростом температуры водного пиролиза при достижении стадии МК₁₋₂, несмотря на потерю значительной части метиленовых звеньев, остается алифатичным. После гидротермального воздействия на породу в спектрах всех исследуемых керогенов четко фиксируется ароматизация структуры органического вещества, снижение доли алифатических структур. Структура ароматических ядер претерпевает в эксперименте существенные изменения, а структура алифатических цепей остаётся более или менее стабильной.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00699-а, программы фундаментальных исследований РАН № 12-М-57-2047 и № 12-У-5-1027.

Литература

- Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Из-во Московского ун-та., 2000. – 384 с.
- Бушнев Д.А. Органическое вещество Ухтинского доманика // Доклады Академии наук. 2009. Т.426. № 4. С. 516-519.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шанина С.Н., Макарова Е.С. Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 6. С. 1-13.
- Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Вуу-Лианг Хуанг, Ларичев А.И., Бульбак Т.А. Аквапиролиз органического вещества рифейского аррилита // Геохимия. 2009. № 5. С. 504-512.
- Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 504 с.

Hoering T.C. Thermal reaction of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances // *Org. Geochem.*, 1984. V. 5. P. 267-278.

Lewan M.D. Laboratory simulation of petroleum formation hydrous pyrolysis. In *Organic Geochemistry*, ed. M.H. Engler and S.A. Macko. Plenum Press, New York, 1993. P. 419-442.

Lille U., Heinmaa I., Pehk T. Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by ^{13}C MAS NMR spectra // *Fuel*. 2003. № 82. P. 799-804.

Mao J., Fang X., Lan Y., Schimmelmann A., Mastalerz M., Xu L., Schmidt-Rohr K. Chemical and nanometer-scale structure of kerogen and its change during thermal maturation investigated by advanced solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // *Geochimica et Cosmoch. Acta*, 2010. V. 74. P. 2110-2127.

Mao J.-D., Xing B., Schmidt-Rohr K. New Structural information on a Humic Acid from two-dimensional ^1H - ^{13}C correlation solid-state Nuclear Magnetic Resonance // *Environ. Sci. Technol.*, 2001. № 35. P. 1928-1934.

Stalker L., Larter S.R., Farrimond P. Biomarker binding into kerogen: evidence from hydrous pyrolysis using heavy water (D_2O) // *Org. Geochem.*, 1998. V. 28. № 3/4. P. 239-253.

Wei Z., Gao X., Zhang D., Da J. Assessment of thermal evolution of kerogen geopolymers with their structural parameters measured by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // *Energy and Fuels*, 2005. № 19. P. 240-250.

Winters J.C., Williams J.A., Lewan M.D. A laboratory study of petroleum generation by hydrous pyrolysis. In *Advances in Organic Geochemistry 1981*, ed M. Bjrooy et al., Pergamon, Oxford, 1983. P. 524-533.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВОВ БАЗАЛЬТОВЫХ ПОРОД

Бычинский В.А., Мухетдинова А.В.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: val@igc.irk.ru; mukh@igc.irk.ru

Экспериментальное изучение фазового состава расплавов базальтов представляет собой трудную задачу в связи с высокими температурами процесса, длительным временем установления равновесия, одновременной кристаллизацией из расплава трех-четырёх фаз со значительным перекрытием областей их образования в широком интервале температур (1000-1300°C). В подобных ситуациях одним из перспективных путей решения мы видим в привлечении возможностей химической термодинамики, позволяющей давать оценку фазового состава и вероятного направления преобразования веществ, исходя из величин свободной энергии начального и конечного состояния системы.

Современное термодинамическое моделирование представляет основу компьютерного исследования процессов физико-химического взаимодействия и превращения вещества в природных и технологических системах, включая частично равновесные и метастабильные процессы растворения, отложения, кристаллизации, фракционирования, ассимиляции, смешения, испарения, конденсации, горения, взрыва. Ключевое значение в таких разработках принадлежит вычислительным алгоритмам и методам, с помощью которых рассчитываются химические равновесия с определением компонентного и фазового состава сложных многокомпонентных, многофазовых и многоагрегатных природных систем [Чудненко, 2010]. Но этот подход имеет некоторые недостатки, одним из которых является использование стехиометрически идеальных фаз, в то время, как в природных образованиях минералы представлены твердыми растворами. Это обстоятельство было обусловлено отсутствием данных о термодинамических функциях твердых растворов (энтальпия и энтропия смешения, удельная теплоемкость, объем смешения).

Широко применяемая программа ТЕРРА [Синярев и др., 1982] допускает включение твердых растворов. Если термодинамические функции растворов неизвестны, то

принимается модель идеального твердого раствора, для которой теплоты взаимного растворения компонентов равны нулю, а изменения объема при смешении не происходит. Допустимость такого подхода на практике проиллюстрирована на примере сопоставления результатов расчета процесса термического разложения фосфорниобиевого концентрата (смесь $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, Fe_2SiO_4), выполненных с учетом твердых растворов и без него [Синярев и др., 1982]. Установлено, что состав твердых растворов в целом совпадает с составом смеси индивидуальных фаз, а связанное с температурой изменение количества компонентов твердого раствора строго коррелирует с изменением их содержания как индивидуальных фаз. Однако с позиций термодинамики такое приближение является достаточно грубым упрощением реально происходящих процессов.

Ранее в статье [Бабиевская и др., 2009] был предложен способ пересчета данных химического анализа базальтовых пород на минеральный состав методом физико-химического моделирования. Сопоставление результатов расчета с нормативным минералогическим составом базальтов, приведенных в [Йодер, Тилли, 1965] и результатами экспериментальных исследований показало их высокую степень соответствия (табл.1). В настоящей работе показано дальнейшее развитие компьютерной методики моделирования минералогического состава базальтов с применением способа расчета, учитывающего равновесное образование твердых растворов.

Расчеты проводились с помощью программного комплекса (ПК) «Селектор» [Чудненко, 2010]. Модели твердых растворов в ПК «Селектор» делятся на две группы – идеальные растворы и модели, рассчитываемые с помощью симметричного формализма.

Таблица 1.

Сравнение результатов расчета минерального состава базальтов с данными, полученными экспериментально [Йодер, Тилли, 1965]

Экспериментальные и расчетные данные	Qz	Ort	Ab	Nph	An	Di	Hу	Ol	Mt	Ilm
	Минеральный состав, мас. %									
Эксперимент (3)	7.6	2.8	25.2	–	23.4	12.8	19.3	–	4.6	3.3
Терра	7.6	2.9	25.4	–	23.4	12.7	19.3	–	4.6	3.4
Селектор	8.0	2.9	25.4	–	23.4	12.7	18.4	–	5.2	3.4
Эксперимент (5)	1.9	2.2	19.9	–	25.8	19.2	24.5	–	3.0	3.3
Терра	2.0	2.3	19.9	–	25.8	18.1	24.7	–	3.0	3.3
Селектор	2.2	2.3	19.9	–	25.8	18.1	24.0	–	3.2	3.3
Эксперимент (7)	0.3	2.2	20.9	–	26.2	22.0	22.4	–	1.9	4.04
Терра	0.8	2.6	20.2	–	26.3	20.6	23.2	–	2.0	4.0
Селектор	0.7	2.5	20.2	–	26.3	20.6	23.1	–	1.9	4.1
Эксперимент (14)	–	2.8	17.8	–	25.3	22.9	15.4	9.1	2.1	4.4
Терра	–	3.0	18.2	–	24.9	22.1	13.5	11.6	1.9	4.4
Селектор	–	3.0	16.5	–	25.2	23.4	17.3	7.4	2.4	4.3
Эксперимент (16)	–	0.6	23.6	0.0	37.0	15.2	–	20.6	1.4	1.7
Терра	–	0.8	23.6	0.4	37.0	14.4	–	22.2	1.5	1.7
Селектор	–	0.8	23.7	–	36.9	12.9	–	21.7	1.2	1.7
Эксперимент (20)	–	5.3	20.0	2.2	23.6	20.9	–	18.5	4.4	4.4
Терра	–	5.0	20.7	0.5	29.3	15.8	–	22.5	–	4.3
Селектор	–	5.0	20.5	1.1	23.7	18.1	–	22.0	2.3	4.4

Примечание. Qz – кварц, Ort – ортоклаз, Ab – альбит, Nph – нефелин, An – анортит, Di – диопсид, Hу – гиперстен, Ol – оливин, Mt – магнетит, Ilm – ильменит; результаты расчетов округлены до первого знака после точки.

Определение минерального состава раствора производится с учетом конфигурационной энтропии (часть энтропии, связанная с перестановками атомов в каждом типе структурных позиций), которая позволяет добиться более высокой точности по сравнению с молекулярными моделями.

При выборе интервала температур и атмосферы, для которых выполнялись расчеты, мы исходили из нижеследующего. По данным [Йодер, Тилли, 1965], температура жидкой лавы, а также лавового фонтана во время извержения составляет 1000-1200°C. Точное значение температуры, при которой в природных условиях происходит окончательная кристаллизация лав, не установлена. Однако ее приближенная оценка, сделанная на основе измерения температуры в точке соприкосновения с вязкой лавой (в буровой скважине, пробуренной в корковой части лавового озера), составила 1057-1065°C [Йодер, Тилли, 1965]. На основе этих сведений расчеты были выполнены в интервале 900-1200°C (1173-1473 К).

Условия равновесия в изливающихся лавах устанавливаются в земной атмосфере при парциальном давлении кислорода ~ 0.2 атм. Что касается присутствия воды, то авторы [Йодер, Тилли, 1965] считают: «Магма, кристаллизующаяся на поверхности или в околоповерхностных условиях в виде базальта или габбро, должна либо терять воду при подъеме, либо быть исходно преимущественно «сухой». Поэтому в расчет не был включен гидроксилпатит. Это также обусловлено и тем, что в [Йодер, Тилли, 1965] не приводится содержание водорода.

Расчетные и экспериментальные данные имеют некоторые расхождения (табл. 2), значения которых ниже технологических требований, предъявляемых к минеральному составу сырья при составлении шихты для получения волокон или изделий каменного литья.

Одна из причин наблюдаемых расхождений объясняется тем, что в расчете в отличие от эксперимента учитывается состав равновесной газовой фазы.

Интервал температур, в котором образовались базальты, достаточно широк (1173-1473 К), следовательно, ход кристаллизации твердых растворов может привести к существенным различиям в минеральном составе. Например, оливин в условиях высоких температур существует в виде расплава, степень кристаллизации которого оказывает существенное влияние на равновесное содержание гиперстена и магнетита. Если исследуемый базальт имеет сравнительно низкую ликвидусную температуру, при которой он представляет собой частично закристаллизованный расплав, то необходимо учитывать образование стеклообразных фаз, что соответствует петрографическим наблюдениям. Поэтому в условиях температур ниже 1473 К процесс спекания базальтов можно рассматривать без образования расплава.

Таблица 2.

Сравнение результатов расчета минерального состава базальтов с данными, полученными экспериментально [Neal et al., 1994]

Минералы	Образец 12040		Образец 12012	
	эксперимент	модель	эксперимент	модель
Ol	22.7	25.3	21.6	20.8
Chr	1.2	0.7	0.7	0.7
Pу	51.5	49.0	53.5	53.2
Fs	21.6	19.4	19.0	20.3
Op	3.7	5.0	4.1	4.9

Примечание: Ol – оливин, Chr – хромит, Pу – пироксены, Fs – полевые шпаты, Op – темноцветные минералы.

Используя химико-аналитические данные, приведенные в [Йодер, Тилли, 1965], следует учитывать, что точность анализов, выполненных почти 50 лет назад, существенно ниже, чем требуется для выполнения современных термодинамических расчетов.

Результаты расчета равновесного состава системы, с учетом твердых растворов, при температуре 1273 К наиболее близки к экспериментальным и расчетным данным по программе TERRA. Отличия в величинах содержания гиперстена связаны с тем, что в модели для ПК Селектор он описывается не как индивидуальная фаза, а в виде твердого раствора энстатит–ферросилит. Таким образом, пересчет химических анализов горных пород на типичные для нее минералы дает состав, наиболее точно отвечающий действительному минеральному составу.

Выполненные исследования показали, что для исследования процессов спекания базальтов без образования равновесных расплавов, предложенная модель позволяет получать результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Таким образом, на основе физико-химической модели процессов спекания базальтов с учетом образования твердых растворов предложен способ определения минеральных составов габбро-базальтовых пород.

Литература

Бабиевская И.З., Дробот Н.Ф., Фомичев С.В., Кренев В.А. Расчет состава базальтовых пород // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. №8. С. 987-989.

Йодер Г.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. – М.: Мир, 1965. – 248с.

Синярев Г.В., Ватолин Н.А., Трусков Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 263 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2010. – 287с.

Neal C.R., Hacker M.D., Snyder G.A. et al. // Meteorit. Planet. Sci. 1994. V.29. P.334.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ РУДОНОСНЫХ РОДИНГИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА

Васильев В.И.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, e-mail: geovladi@mail.ru

Существенные различия в представлениях исследователей о генезисе рудоносных и нерудоносных родингитов требуют обращения к аппарату численного физико-химического моделирования с целью определения количественных значений параметров существования данных минеральных ассоциаций (Т, Р, концентрации компонентов) на основе законов химической термодинамики. Общий подход к построению этой модели соответствовал методике комплексного компьютерного моделирования, разработанной ранее [Васильев и др., 2009]. Расчет равновесных минеральных парагенезисов с водным раствором и газовой фазой проводился на базе программного комплекса «Селектор» методом минимизации изобарно-изотермического потенциала G(T,P). Задачей моделирования являлось определение Р-Т параметров образования родингитов с учетом распределения Pt, Pd, Au, Ag и сопутствующих Hg, Te, As, Sb при вторичных изменениях основных и ультраосновных пород в условиях избытка воды. Моделируемая система представляла собой двумерную область в Р-Т координатах, ограниченную по температуре в пределах 50-600°C и по давлению – в пределах 500-8000 бар. Узлы модельной сетки (подсистемы) располагались с интервалами 50°C и 500 бар (итого 192 подсистемы). Наибольшее соответствие природным данным показали результаты расчетов при исходных концентрациях независимых компонентов, отвечающих составам свежих габбро, основных ультрамафитов (пироксенита) и лерцолита. Для исходных содержаний рудных и сопутствующих элементов (Pt, Pd, Au, Ag, Hg, Te, As и Sb) принимались средние кларковые и кратные им значения. Перед включением

в модель зависимых компонентов из разных баз данных ПК «Селектор» было проведено внутрисистемное согласование их термодинамических свойств. За модельный родингит принята порода, состоящую из андрадита, клинохлора и диопсида (главные минералы) при обязательном присутствии пренита, клиноцоизита и пирита (дополнительные минералы).

При изменении габбро поля равновесия андрадита и клинохлора перекрываются в интервале температур 50-300°C при давлениях 0.5-8.0 кбар. С повышением давления верхняя граница температурного интервала поднимается до 350°C. Области андрадита и диопсида не пересекаются, диопсид ассоциирует только с клинохлором при 500-600°C и 6.0-8.0 кбар (рис. 1, а). Таким образом, равновесного родингитового парагенезиса в этом случае возникнуть не может, что, однако, не исключает неравновесную ассоциацию, в которой диопсид является реликтом первичной породы, андрадит – метаморфическим, а клинохлор – метасоматическим образованием. Анализ полей равновесия пренита, клиноцоизита и пирита (с арсенопиритом) позволяет заключить, что совместное присутствие этих минералов в такой неравновесной породе свидетельствует о ее формировании в условиях падения температуры от 600°C до 50°C при низких модельных давлениях 0.5-1.0 кбар (рис. 2, а).

При изменении пироксенита найдена область взаимного наложения полей равновесия андрадита, клинохлора и диопсида: при температуре ~380°C и давлениях 2.0-4.0 кбар равновесный родингитовый парагенезис существует в виде моновариантной линии, которая с повышением давления расширяется по температуре в область до ~360-400°C (рис. 1, б). Анализируя поля равновесия дополнительных минералов, можно заключить, что сульфидная минерализация в модельном родингите по пироксениту равновесна только при давлениях 2.0-2.5 кбар, пренит и клиноцоизит неравновесны. Совместное присутствие этих минералов в неравновесной породе говорит о том, что, вероятно, клиноцоизит является реликтовым, а образование такой породы происходило при изменении давления от 8.0 до 2.0 кбар и температуры – от 600 до 400°C, а затем при изменении давления от 2.0 до 0.5 кбар и температуры – от 400 до 50°C (рис. 2, б).

Золото в самородном виде (рис. 3, а) осаждается при температурах ниже 300–350°C и ассоциирует с андрадитом и клинохлором. С модельным родингитовым парагенезисом поле равновесия самородного золота не пересекается. Также существует небольшая область равновесия самородного золота при ~550°C и 0.5-1.0 кбар, что соответствует полю равновесия диопсида и магнетита. Калаверит (рис. 3, б) равновесен в небольшом интервале температуры 400-450°C и давления 7.0-8.0 кбар в ассоциации с диопсидом и эпидотом. **Серебро** в самородном виде (рис. 3, в) равновесно при температурах ниже 250°C, отсутствуя при ~150°C в интервале давлений от 3.0 до 7.0 кбар. Следовательно, оно, как и золото, ассоциирует с андрадитом и клинохлором. Акантит (рис. 4, а) характерен для температур 250-300°C при давлениях 1.0-7.0 кбар, ассоциируя с андрадитом, клинохлором и в меньшей степени – с эпидотом и пренитом. С модельным родингитовым парагенезисом поля равновесия самородного серебра и акантита также не пересекаются. **Платина**, как и в случае с габбро, практически вся осаждается в самородном виде (рис. 4, б) и в форме куперита (рис. 4, в), оставаясь в растворе в минимальных количествах. Моновариантная граница между этими формами проходит по линии от 50°C и 0.5 кбар до 250°C и 8.0 кбар. Самородная платина ассоциирует с андрадитом и клинохлором, куперит – с андрадитом, клинохлором, диопсидом, магнетитом, эпидотом и пренитом, полностью накрывая и поле модельного родингитового парагенезиса. **Палладий** в самородном виде (рис. 5, а) равновесен при самых низких модельных температурах (50-100°C) на всем интервале давлений, ассоциируя с андрадитом и клинохлором. Сульфидные формы палладия PdS (рис. 5, б) и Pd₄S (рис. 5, в) занимают практически всю оставшуюся модельную область за исключением участка, ограниченного по температуре значениями 350-450°C и по давлению – 4.5-8.0 кбар, где равновесны частично котульскит и меренскит. Моновариантная граница между полями равновесия сульфидных форм проходит по линии от 150°C и 0.5 кбар до 300°C и 7.5 кбар, поэтому PdS ассоциирует с андрадитом, клинохлором, диопсидом, магнетитом, эпидотом и пренитом, а Pd₄S – только с андрадитом и клинохлором. Котульскит (рис. 6, а) равновесен в

низко- и высокотемпературных условиях, оставляя практически свободной среднетемпературную зону за исключением участка при $\sim 400^\circ\text{C}$ и 2.5-4.5 кбар. Поле равновесия меренскита (рис. 6, б) ограничено интервалами $350\text{-}450^\circ\text{C}$ и 4.5-7.5 кбар, где он ассоциирует с андрадитом, диопсидом, клинохлором и эпидотом. Таким образом, из описанных форм палладия на поле модельного родингитового парагенезиса налагаются только поля равновесия сульфида палладия PdS (при давлениях ниже 4.0 кбар) и меренскита (при давлениях 4.5-6.5 кбар). При давлениях 2.0-2.5 кбар модельный родингит может также содержать равновесное *ртутное* оруденение (рис. 6, в).

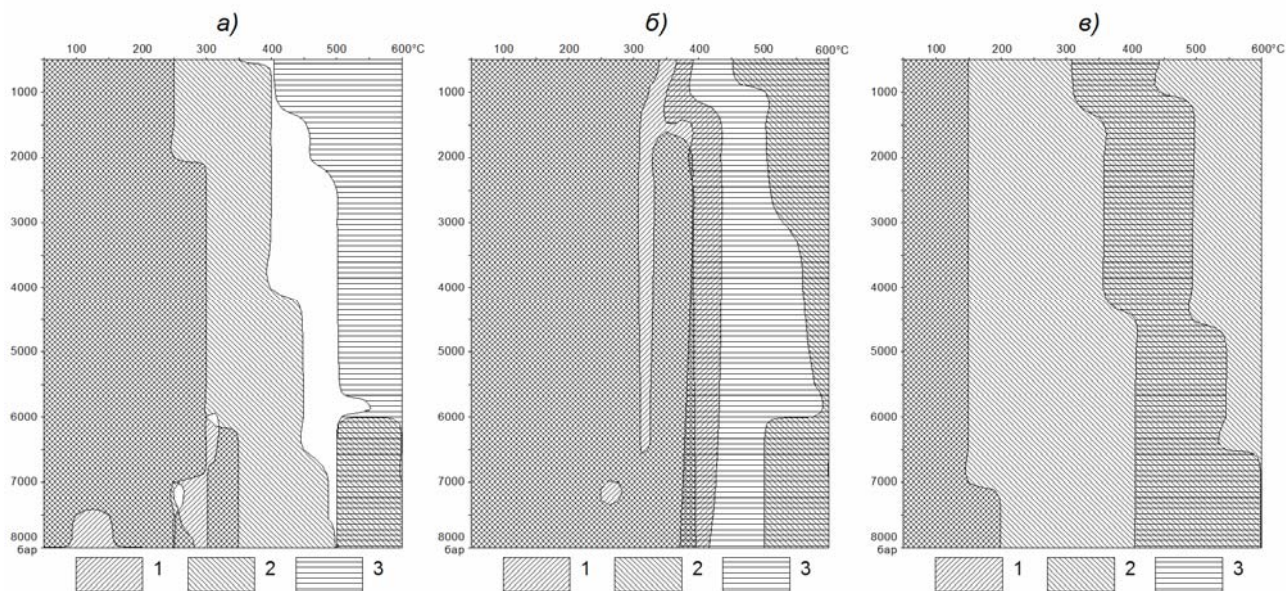


Рис. 1. Расчетные поля равновесия андрадита, клинохлора и диопсида в P-T координатах: а) – при изменении габбро, б) – при изменении пироксенита, в) – при изменении лерцолита. Условные обозначения: 1 – андрадит, 2 – клинохлор, 3 – диопсид.

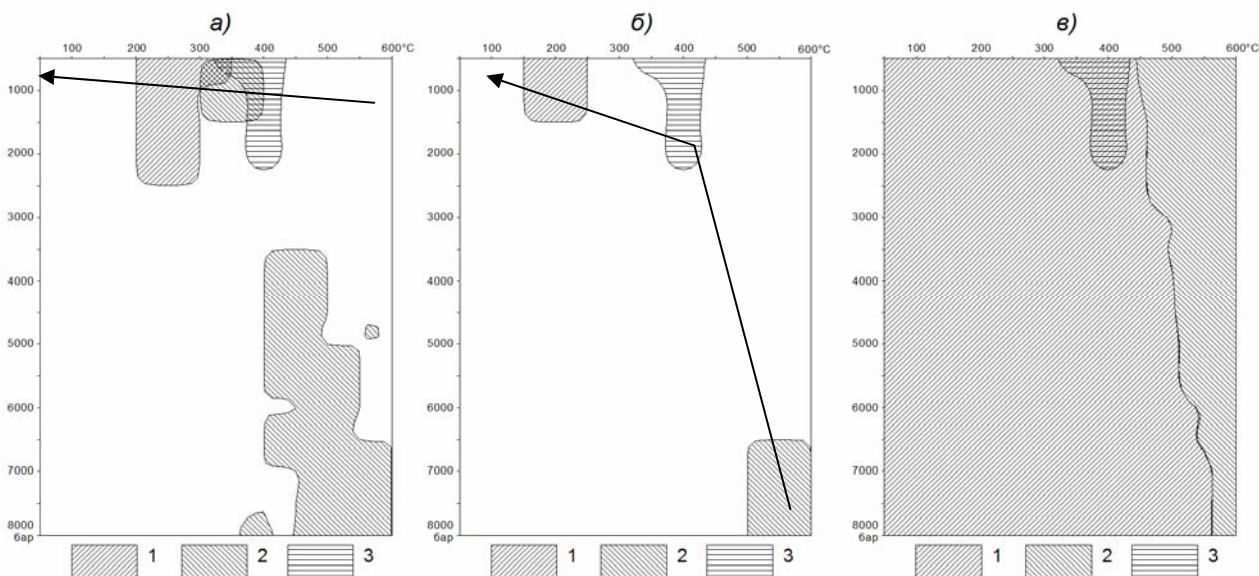


Рис. 2. Расчетные поля равновесия пренита, клинозоизита и пирита в P-T координатах: а) – при изменении габбро, б) – при изменении пироксенита. Условные обозначения: 1 – пренит, 2 – клинозоизит, 3 – пирит (с арсенопиритом). Стрелками показаны возможные тренды изменения P-T условий при неравновесном преобразовании исходной породы. в) – Расчетные поля равновесия антигорита, форстерита и пирита при изменении лерцолита. Условные обозначения: 1 – антигорит, 2 – форстерит, 3 – пирит (с арсенопиритом).

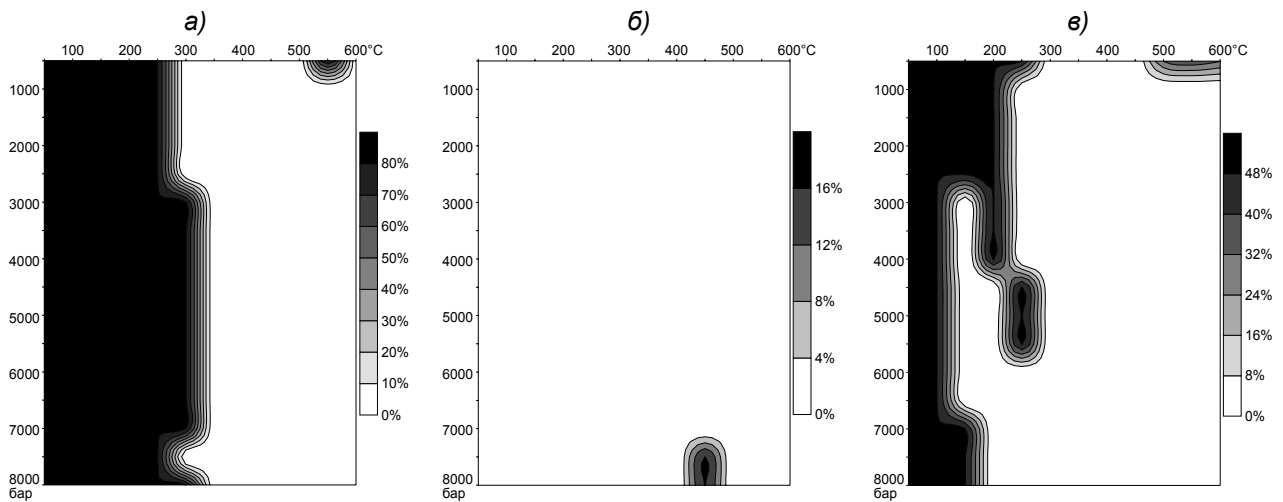


Рис. 3. Доля осажденного рудного компонента от исходной его массы (%) при исходной породе – пироксените. Рудные компоненты: а) золото в самородном виде; б) золото в форме калаверита $AuTe_2$; в) серебро в самородном виде.

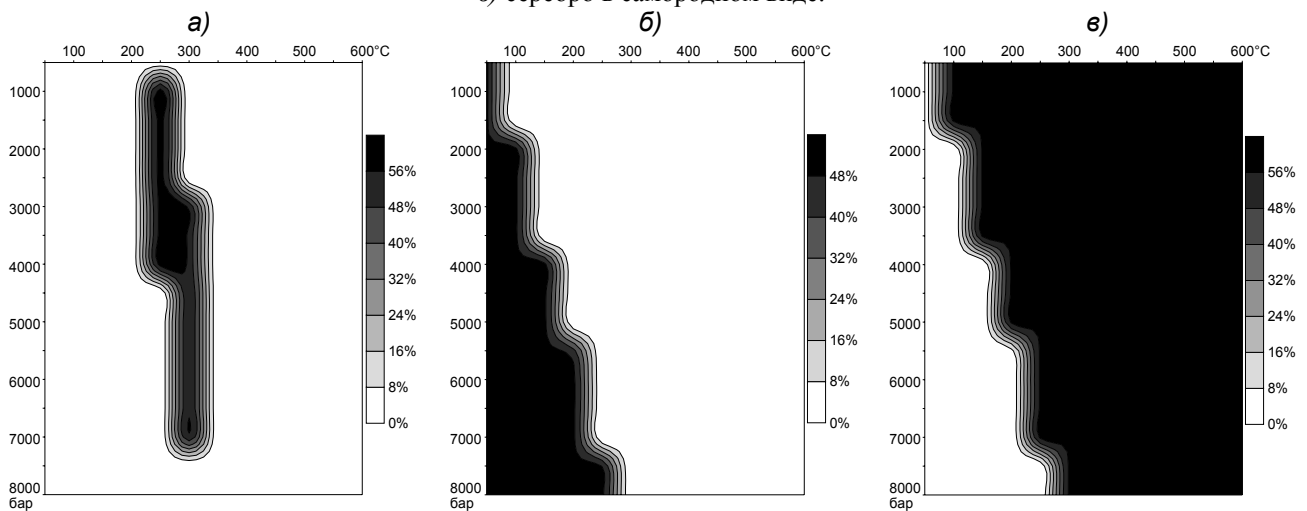


Рис. 4. Доля осажденного рудного компонента от исходной его массы (%) при исходной породе – пироксените. Рудные компоненты: а) серебро в форме акантита Ag_2S ; б) платина в самородном виде; в) платина в форме куперита PtS .

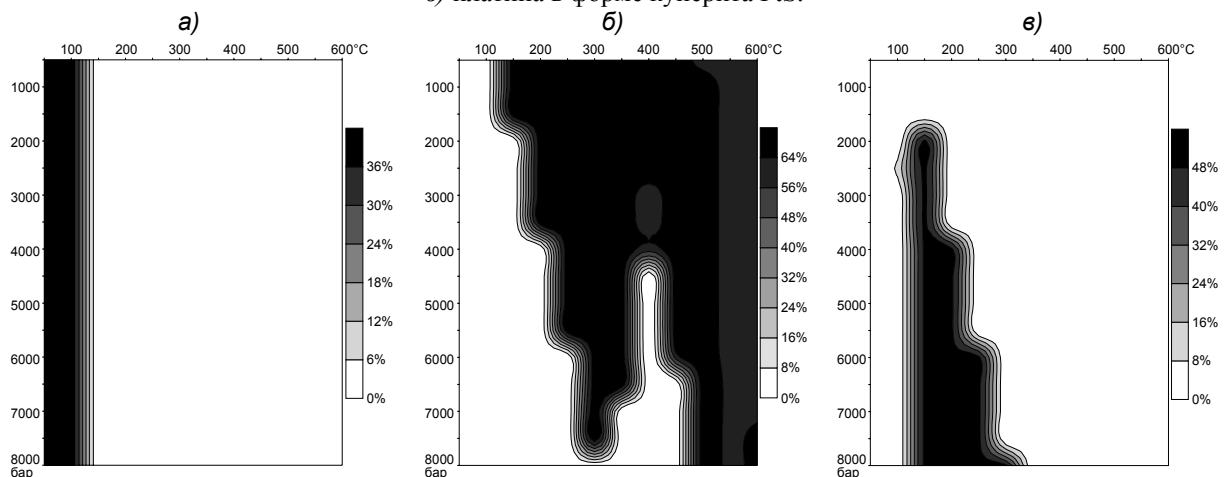


Рис. 5. Доля осажденного рудного компонента от исходной его массы (%) при исходной породе – пироксените. Рудные компоненты: а) палладий в самородном виде; б) палладий в форме PdS ; в) палладий в форме Pd_4S .

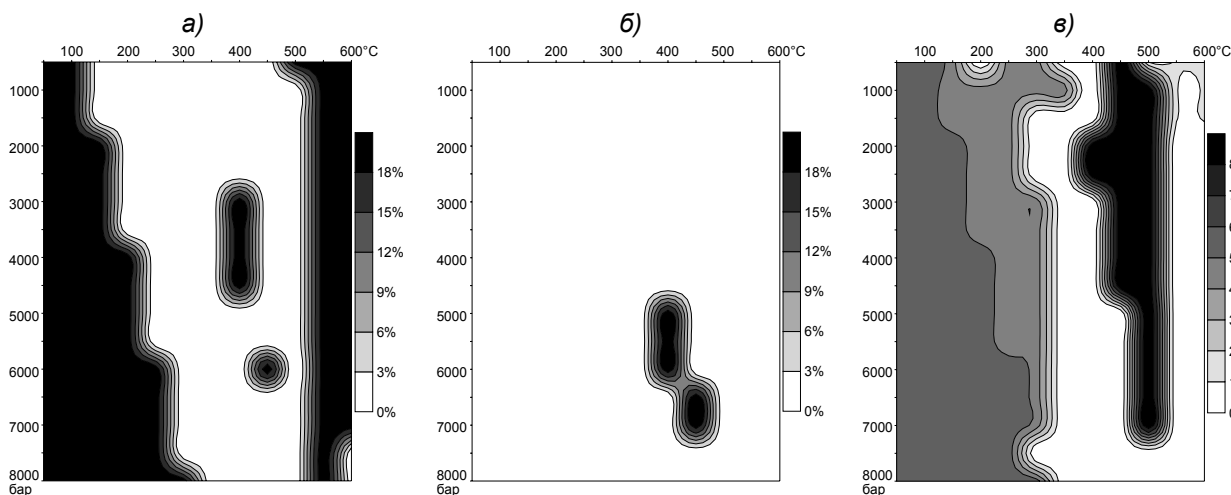


Рис. 6. Доля осажденного рудного компонента от исходной его массы (%) при исходной породе – пироксените. Рудные компоненты: а) палладий в форме котульскита PdTe; б) палладий в форме меренскита PdTe₂; в) ртуть в самородном виде.

При изменении лерцолита родингитовая ассоциация весьма маловероятна: поля андрадита и диопсида далеко отстоят друг от друга (рис. 1, в), а изменение исходной породы дает хлорит-серпентиновые равновесные ассоциации: ниже 450-550°C равновесен антигорит, для всей модельной P-T системы равновесен клинохлор. Антигорит граничит с форстеритом по моновариантной линии при 450-550°C, а при 350-400°C и 0.5-2.0 кбар может содержать сульфидную минерализацию (рис. 2, в).

Достоверность полученных результатов определяется методикой исследования – физико-химическим моделированием методом минимизации термодинамических потенциалов (в частности, свободной энергии Гиббса). Количественные значения интервалов температуры и давления проверить сложно, так как взгляды исследователей на образование данных пород слишком различаются, а методики анализа фактического материала, по сути дела, сводятся к термобарометрии, которая не дает исчерпывающих ответов. Тем не менее, полученные модельные парагенезисы соответствуют природным, наблюдаемым в родингитах юго-восточной части Восточного Саяна [Дамдинов и др., 2004].

Литература

Васильев В.И., Чудненко К.В., Жатнуев Н.С., Васильева Е.В. Комплексное компьютерное моделирование геологических объектов на примере разреза зоны субдукции // Геоинформатика. 2009. №3. С. 15–30.

Дамдинов Б.Б., Жмодик С.М., Миронов А.Г., Очиров Ю.Ч. Благороднометалльная минерализация в родингитах юго-восточной части Восточного Саяна // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. №5. С. 277–287.

АНАЛИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЬЮТЕРНОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Головных Н.В., Бычинский В.А., Чудненко К.В.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Методы исследования. Прогнозирование экологических последствий промышленных выбросов невозможно без системного анализа сложных интегрированных систем «природные ресурсы – технологические циклы – окружающая среда». Нами осуществлен инновационный подход к проблеме моделирования физико-химических процессов, связанных с образованием, переработкой и рециклингом производственных продуктов и

отходов. Использован прошедший многолетнюю проверку при решении ряда теоретических и прикладных задач программный комплекс (ПК) «Селектор» [Карпов, 1981].

Благодаря развитию теории физико-химического моделирования (ФХМ) созданы современные компьютерные алгоритмы для расчета сложных равновесий и динамики физико-химических систем [Ватолин и др., 1994; Karпов et al., 1997; Shvarov, Bastrakov, 1999]. Метод минимизации свободной энергии (МСЭ) [Карпов, 1981; Карпов и др., 2001; Чудненко, 2007] дает возможность определять равновесное соотношение фаз с учетом кинетических особенностей и метастабильного состояния компонентов. Это позволяет рассчитывать компонентный состав системы и распределение элементов между фазами.

При решении физико-химических задач методом минимизации свободной энергии используется систематизированный пакет входной информации, обеспечивающий быструю сборку, запуск, отладку и верификацию компьютерных моделей. В такой пакет входят: базы данных термодинамических свойств индивидуальных веществ и отдельных фаз; массивы мольных количеств исходных компонентов расходуемых сырьевых и технологических материалов; параметры технологических переделов.

ПК «Селектор» снабжен системой встроенных баз термодинамических данных и модулем формирования моделей различной сложности и архитектуры. Его алгоритм позволяет производить расчеты химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где могут присутствовать водные растворы электролитов, газовые смеси, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма. Базы данных включают более 15000 химических соединений, веществ и минералов.

1. Моделирование процессов при вводе в систему энергии. При моделировании технологических процессов, в которых предусмотрен ввод энергии в исходные данные, вводятся ограничения на их содержание, отвечающее метастабильному равновесию. Метастабильный процесс характеризуется изменением энтропии ($\Delta S \rightarrow \min$), в отличие от полностью равновесного процесса, при котором энтропия стремится к максимуму ($S \rightarrow \max$).

2. Сложные динамические системы (мегасистемы). Моделирование динамических систем позволяет исследовать процессы в пространственно-эволюционном развитии. Динамика моделируемого процесса реализуется за счет того, что сопряженные подсистемы при переработке сырья обмениваются потоками вещества и энергии, оставаясь в состоянии метастабильных или динамических равновесий.

Модель мегасистемы формируется как совокупность взаимодействующих термодинамических подсистем – резервуаров. Резервуар соответствует реакционной зоне либо сопряженной стадии процесса. Его структура характеризуется мультисистемой (матрицей зависимых компонентов) индивидуальных химических соединений и фаз. Между резервуарами и внешней средой поддерживается материальный и энергетический баланс. Массоперенос осуществляется в виде потоков подвижных фаз с различной скоростью переноса. В каждую единицу времени (цикл) достигаются равновесия во всех резервуарах, и затем – перемещение вещества с потоками, согласно коэффициентам переноса.

3. Особенности моделирования технологических процессов. При моделировании технологических процессов выделяются базовые физико-химические объекты, функционирующие как единые системы, взаимодействующие с окружающей средой [Чудненко, Головных, 2010]. Для достижения оптимального баланса компонентов имитируются стационарные процессы, в которых учитывается вклад и динамика протекания сопряженных стадий, варьируются условия массо- и энергообмена. Разработка модели предусматривает предварительный анализ сырья, материалов и отходов, на основании чего готовятся компьютеризированные базы составов исходных веществ и компонентов. Учитываются характеристики основных и вспомогательных производств и переделов, технологические и физико-химические параметры процессов и компонентов, условия ввода в систему энергии и ее преобразования.

Модель имеет структурное и функциональное описание. Для представления динамических моделей (мегасистем) используются блок-схемы, которые отображают особенности процессов и корректно представляют их внутренний сценарий развития. Под действием сил, вызванных градиентами температуры, давления, осмоса, электрического поля, полученные продукты перемещаются в смежные резервуары, где завершается их преобразование в вещества, обладающие минимальной активностью и реакционной способностью – с наименьшим запасом свободной энергии. На завершающем этапе осуществляется вывод из реактора полученных продуктов и отходов, в окружающую среду поступают техногенные выбросы.

Системный анализ технологических процессов (на примере получения алюминия). При анализе процессов получения алюминия электролитическим способом важнейшее значение имеет корректировка состава криолит-глиноземных расплавов в процессе электролиза. Производственный цикл получения черного алюминия может быть рассмотрен с помощью отдельных моделей технологических процессов и подсистем.

1. Статическая модель криолит-глиноземного расплава. В основу компьютерной модели расплавленных компонентов положен физико-химический процесс растворения глинозема в расплаве криолита и других фтористых солей. Компьютерная модель включает массивы исходных данных; результаты расчетов изменения содержания фаз и структурных соединений в зависимости от температуры в интервале $t = 500-1100$ °С и КО от 1.0 до 3.5. Термодинамические свойства отдельных веществ взяты из баз данных ПК «Селектор», определенная их часть подготовлена на основании литературных данных.

Образование жидкой фазы при нагревании шихтовых материалов отмечается при температурах выше 680–730°С. Фаза расплава представлена гомогенной смесью криолита, хиолита, фторидов натрия, алюминия, кальция, глиноземом. Расплав электролита характеризуется технологическим модулем или криолитовым отношением (КО), задаваемым путем изменения мольных соотношений NaF/AlF_3 . Можно выделить при 930-970°С две области равновесных составов электролита: первая – с низким модулем ($\text{КО} \leq 2.2$), где растворителем является преимущественно хиолит $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$; и вторая – с более высоким модулем ($\text{КО} > 2.2$), в которой растворитель представлен криолитом Na_3AlF_6 с примесью хиолита. В жидком состоянии также возможно существование ряда соединений: NaAlF_4 , Na_2AlF_5 , AlF_3 , SiO_2 , Na_2SiO_3 , Na_2S , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 .

Растворимость глинозема в расплавах фтористых солей определяется равновесным соотношением в системе $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})$ и твердыми фазами, содержащими глинозем. При $\text{КО} > 2.2$ и $t \geq 930$ °С концентрация $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})$ может достигать 19 масс%.

Основу твердых фаз, находящихся в равновесии с расплавом в области КО от 1.7 до 3.5, составляет криолит и глинозем ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), при $\text{КО} < 1.7$ – глинозем. В качестве примесей в состав твердых фаз могут входить алюминаты, алюмосиликаты, силикаты, сульфиды, сульфаты, карбонаты, карбиды, твердый углерод.

В моделях расплава с $\text{КО} \leq 2.0$ установлен высокий выход газовой фазы. Основные компоненты газовой фазы – NaAlF_4 и AlF_2O , содержание других незначительно. При повышении температуры эмиссия фтора из низкомолекулярного расплава увеличивается, в интервале от 900°С до 1000°С она возрастает с 8 до 15%. Образование газовой фазы в моделях расплава с $\text{КО} \geq 2.2$ отличается меньшими масштабами, потери фтора при 1000°С не превышают 1.2% (0.5% при $\text{КО} = 2.55$).

2. Балансовая модель электролиза. В условиях стабильного режима электролиз рассматривается как динамически равновесный процесс. Его технологический баланс поддерживается за счет того, что сопряженные резервуары (газоочистка - анод - электролит - катод - подина электролизера) находятся в состоянии метастабильного временного равновесия и обмениваются между собой и внешней средой потоками вещества и энергии.

Этот процесс сопровождается фазовыми превращениями компонентов. Так, основные структурные соединения расплава – $\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{ж})$, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{ж})$ – переходят в кристаллическое

состояние, а также диссоциируют на ионы Na^+ и алюмофторидов AlF_6^{3-} , AlF_4^- . Соединение $\text{NaAlOF}_2(\text{ж})$ и другие оксифториды, образующиеся при взаимодействии глинозема с криолитом, частично распадаются на ионы Na^+ и AlOF_2^- . Повышенная летучесть фторидов при нагревании сырьевых материалов вызывает выделение из расплава ряда газообразных компонентов (NaAlF_4 , AlF_2O).

Поступающая в систему электрическая энергия повышает запас ее внутренней энергии, что способствует увеличению термодинамической активности компонентов, прежде всего ионов AlF_4^- , AlF_6^{3-} , AlOF_2^- в криолит-глиноземном расплаве.

Ионы, участвуя в процессе электрохимического разложения растворенного глинозема и затрачивая энергию на выделение жидкого алюминия $\text{Al}(\text{ж})$ на катоде, снижают свою термодинамическую активность, что приводит к изменению важной технологической характеристики – электрохимического потенциала Нернста.

В результате разрядки ионов, окисления угольного анода и других химических реакций, сопровождающих процесс электролиза, наряду с получением новых конденсированных фаз происходит образование значительного количества газообразных соединений (CO , CO_2 , CF_4 , HF). Анализ показывает, что компоненты расплавов в условиях электролиза подвергаются глубоким физико-химическим преобразованиям. Согласно моделированию: 62.1% алюминия находится в ионизированном состоянии (AlF_4^- , AlOF_2^- , AlF_6^{3-}); степень испарения расплава 1.82% (NaAlF_4 , OAlF_2); при $E = 1.44$ В начинает выделяться жидкий алюминий (1.32% от массы системы).

Полный цикл работы электрохимической системы характеризуется уменьшением ее свободной энергии ΔG (Дж), количество которой равноценно изменению электрохимического потенциала E (В): $-\Delta G = nFE$ (2), где n – число зарядов электричества; F – константа Фарадея (Дж/В).

Результаты верификации статической модели криолит-глиноземного расплава и динамической модели электролиза хорошо согласуются с теоретическими положениями, известными в электрометаллургии, и адекватны производственно-статистическим данным. Разработанные модели были использованы при выполнении балансовых инженерно-технологических обследований процесса электролиза [Golovnykh et al., 2004].

3. Модель газоочистки. В моделируемых газах электролиза установлены: NaAlF_4 , AlOF_2 , HF , AlF_3 , NaF , SiF_4 . Преобладающим фторсодержащим компонентом является тетрафторалюминат натрия NaAlF_4 , содержание которого в производстве не контролируется. Соотношение отдельных соединений определяется величиной KO , а также температурами зон газоочистки.

Снижение температуры отходящих газов по мере выноса соединений фтора в системы газоудаления сопровождается превращениями. Конденсированными продуктами служат высокодисперсные натриево-алюминиевые фториды и глинозем. В газовой фазе остается фтористый водород, который, являясь продуктом разложения и гидролиза фторидов, поступает в составе охлажденных газов в систему очистки газов. Снижение криолитового отношения расплава $\text{KO} < 2$ приводит к резкому увеличению фторсодержащих выбросов и ухудшению растворимости глинозема в расплаве.

Присутствие частиц размером менее 30 мкм в составе газопылевых выбросов нельзя объяснить только механическим уносом при загрузке сырьевых материалов. Образование высокодисперсных отходов достигает 40 кг при выпуске 1 т Al , что согласно результатам физико-химического моделирования является следствием конденсации компонентов газовой фазы в системах газоочистки. Очевидно, избежать полностью образования высокодисперсных отходов в процессе электролиза невозможно, поэтому требуется улавливание, технологическая переработка и рециклинг указанных отходов.

Выводы. Методология физико-химического моделирования технологических процессов основана на алгоритме минимизации свободной энергии. В ходе моделирования

наряду с равновесными условиями учитываются и метастабильные равновесия. Сложные динамически неравновесные процессы моделируются с помощью объединения отдельных систем в мегасистему, в которой сопряженные системы (резервуары) связаны потоками подвижных фаз, что позволяет имитировать перемещение вещества и энергии. К настоящему времени разработаны компьютерные модели электрометаллургических процессов, позволяющие решать конкретные проблемы промышленной экологии в производстве алюминия.

Литература

Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

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

Карпов И. К., Чудненко К. В., Кулик Д. А., Авченко О. В., Бычинский В.А. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001. № 11. С. 1207-1219.

Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач. Автореферат диссертации доктора геолого-минералогических наук. – Иркутск, ИрГТУ, 2007. – 54 с.

Чудненко К.В., Головных Н.В. Использование метода физико-химического моделирования при оптимизации техногенных систем и технологических процессов. Экологические проблемы Северных территорий и пути их решения. Материалы III-ей Всероссийской научной конференции с международным участием. – Апатиты, Издательство Кольского научного центра РАН, 2010. С. 31-36.

Golovnykh N.V., Dorofeyev V.V., Bychinsky V.A., Polonsky S.B. A concept of technical measures aimed at improvement of fluorine balance during aluminium reduction // 15-th International Symposium of IKSObA «Aluminium Industry within World Economy: Problems and Trend of Development». Edited and published by JSC «VAMI», S. Petersburg, 2004, Travaux IKSObA, V. 31, № 35, P. 236-240.

Karpov J. K., Chudnenko K. V., Kulik D. A. Modeling chemical mass-transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // Amer. J. Sci. 1997. V. 297. P. 767-806.

Shvarov Yu. V., Bastrakov E.N. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling. User's Guide. // AGSO Record. 1999/25, Canberra, 1999. – 56 p.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВОДЫ С ПОРОДАМИ И РУДАМИ ВОЛЬФРАМОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОМ-ГОРХОН (ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Ерёмин¹ О.В., Эпова¹ Е.С., Смирнова² О.К., Юргенсон¹ Г.А.

¹ *Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
г. Чита, e-mail yeroleg@yandex.ru*

² *Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ*

Введение

Бом-Горхонское вольфрамовое месторождение расположено в юго-восточной части Забайкальского края, недалеко от села Новопавловка. Рудные проявления представлены кварц-гюбнерит-сульфидными жилами в гранитных массивах. В настоящее время на действующем руднике ведётся добыча и обогащение вольфрамовых руд. В предлагаемой работе представлено изучение взаимодействий руд и пород месторождения со слабокислыми

растворами серной кислоты с целью оценки подвижности рудных элементов и их возможного влияния на окружающую среду.

Материалы и методы

Образцы пород отобраны из карьера месторождения. Минералогический анализ проведён для пяти классов: крупностью более 1 мм; 0.5-1 мм; 0.5-0.1 мм; 0.1-0.074 мм, менее 0.074 мм. Использовались методы разделения в бромформе, магнитная и электромагнитная сепарация с применением магнитов Сочнева и электромагнита УЭМ-1. Все классы взвешивались на электронных весах и изучались под биноклем, при необходимости в иммерсионных препаратах. Во всех классах отмечен гюбнерит, представленный таблитчатыми, реже призматическими зёрнами. Шеелит также содержится во всех фракциях, около половины этого минерала отмечается в сростках с гюбнеритом. Из рудных минералов также присутствует пирит, часто в сростках с кварцем. Сфалерит наблюдается в пластинках неправильной формы, реже в зёрнах. Висмутин отмечен во всех классах. При изучении аншлиф-брикетов установлено, что висмутовый минерал представлен также анизотропной свинцово-висмутовой сульфосолью типа айкинита. В небольших количествах отмечены халькопирит, ковеллин и магнетит. Из породообразующих минералов определены кварц, полевые шпаты, эпидот, мусковит и биотит.

Техногенные воды отобраны из старых отстойников рудника. Химический анализ макрокомпонентного и микрокомпонентного состава проведён методами «мокрой» химии, атомно-абсорбционной спектроскопии и потенциометрии.

Растворы серной кислоты для экспериментов по выщелачиванию готовились из дистиллированной воды и концентрированной кислоты марки ЧДА.

Экспериментальная часть

Динамичные эксперименты по сернокислотному выщелачиванию Бом-Горхонских руд проводились в прозрачных пластиковых сосудах объемом 20 мл, в которые помещались образцы дробленой руды весом 40 г, крупностью 1÷2 мм и 3÷4 мм. Руда перед экспериментом промывалась дистиллированной водой и высушивалась в сушильном шкафу при температуре 120°C. На одну навеску приходилось 500 мл сернокислого раствора. Исходные растворы имели pH=2, кислотность определялась pH-метром «Анион-7000» с использованием универсального pH-электрода ЭСК 10601/7. Регулярная подача свежего раствора обеспечивалась с помощью перистальтического насоса «Peristaltic pump type pp1-05» с постоянной скоростью 1.5 мл/мин. Руда на протяжении всего эксперимента была погружена в протекающий раствор. Конечные растворы отбирались по 45 мл, химический анализ последних проводился методом ICP-84T.

Выщелачивание дробленых образцов Бом-Горхонской руды сернокислотными растворами показали высокую мобильность следующих элементов Zn, Pb, Cu, Cd, W, Fe, Sr, Ca, Mn. Изменение их концентраций в отработанных растворах представлены на рисунках 1-8. Содержание Ag и Y с течением времени в растворе не меняется и составляет 0.01 мг/л и 0.02 мг/л соответственно.

Во всех случаях максимальные значения концентраций характерны для первых минут выщелачивания, после чего постепенно снижаются, за исключением Sr, Ca и Mn. Содержание этих элементов с течением времени в растворе повышается, такая закономерность характерна лишь для опытов с рудой крупностью 1÷2 мм. В целом, все динамичные эксперименты показали, что более интенсивно идет преобразование руды именно этой фракции.

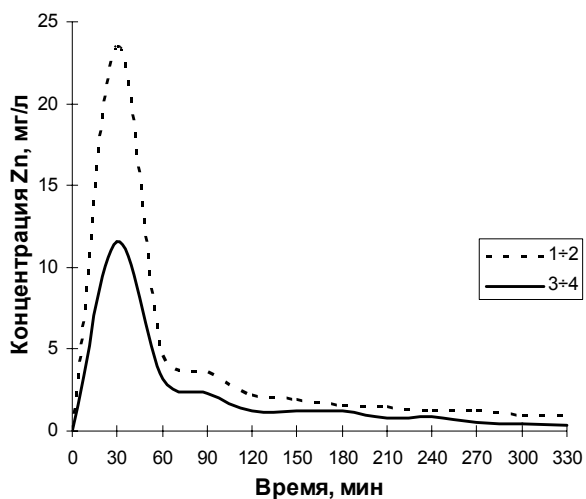


Рис. 1. Изменение концентрации Zn в отработанном растворе

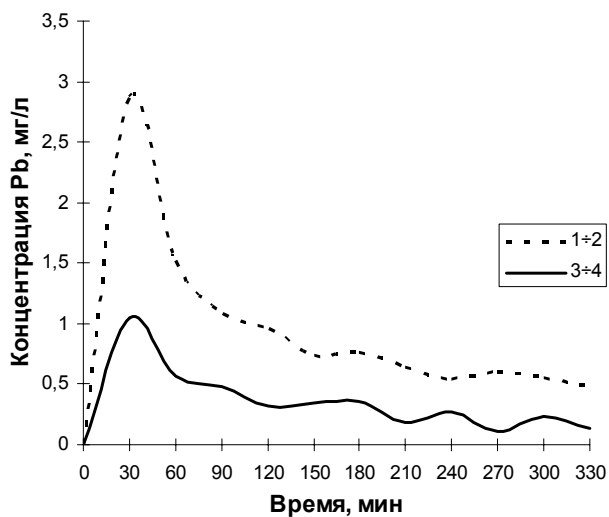


Рис. 2. Изменение концентрации Pb в отработанном растворе

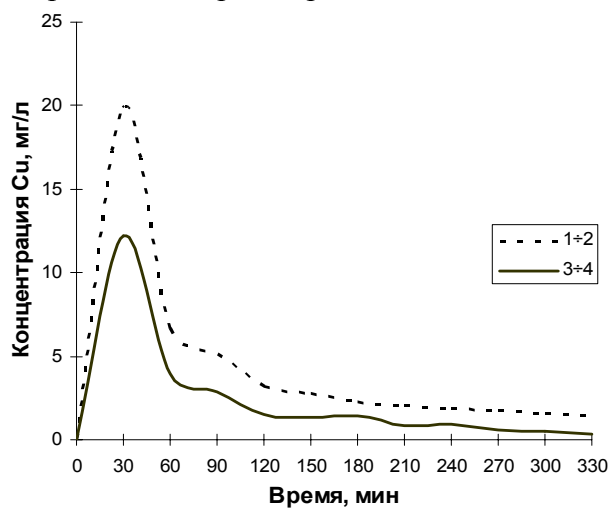


Рис. 3. Изменение концентрации Cu в отработанном растворе

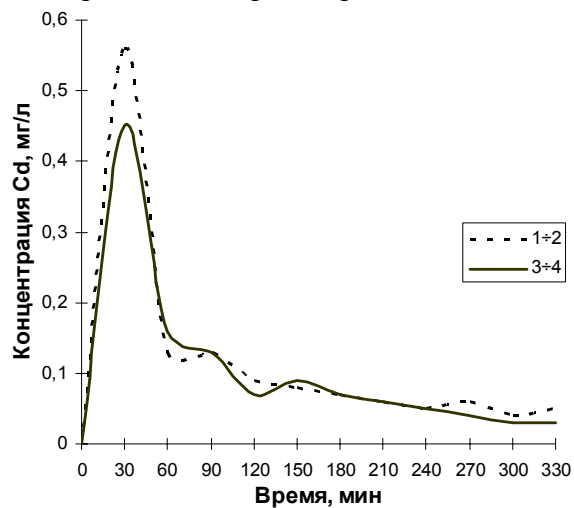


Рис. 4. Изменение концентрации Cd в отработанном растворе

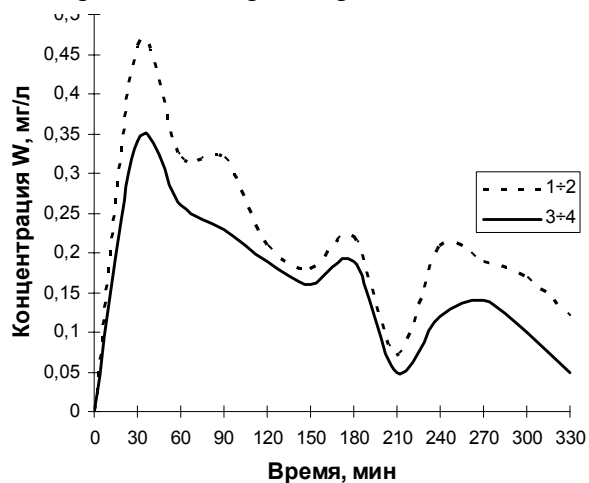


Рис. 5. Изменение концентрации W в отработанном растворе

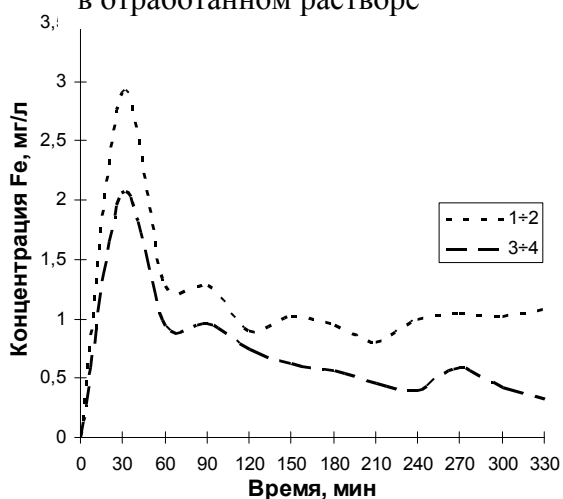


Рис. 6. Изменение концентрации Fe в отработанном растворе

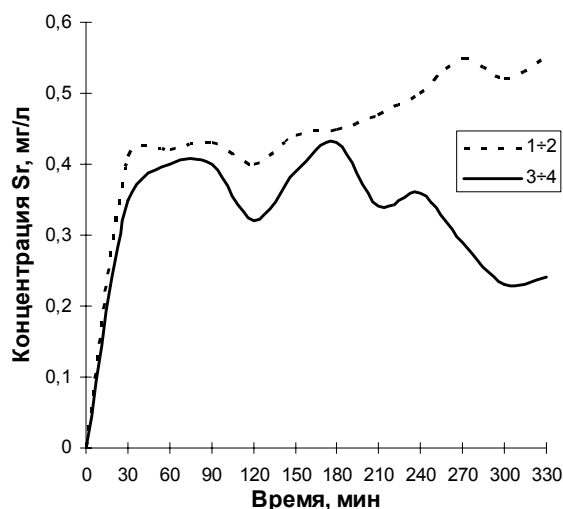


Рис. 7. Изменение концентрации Sr в отработанном растворе

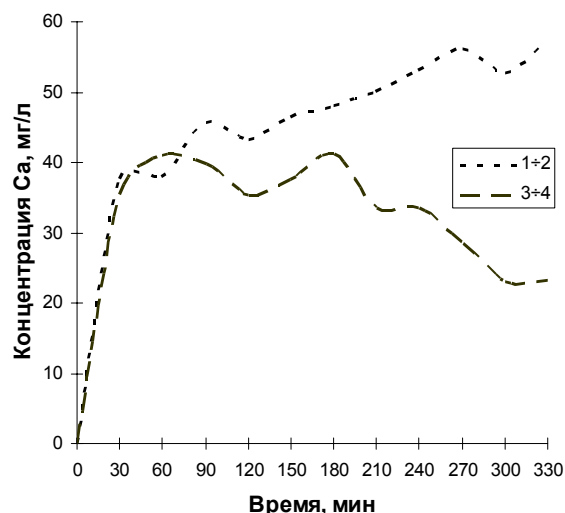


Рис. 8. Изменение концентрации Ca в отработанном растворе

Термодинамическая модель равновесных состояний вод старых отстойников

Для макрокомпонентов раствора старых отстойников рудника (таб.1) а также (Sr, Li, Cu, Cd, F) (таб.2) была сформирована термодинамическая модель равновесий с твёрдыми фазами в среде программного комплекса «Селектор» [Чудненко, 2010]. Рассмотрены два варианта: при контакте с современной атмосферой (окислительная среда) и в анаэробных условиях – при отсутствии контакта с земной атмосферой (восстановительные условия).

Возможные компоненты модельной системы формировались из баз данных термодинамических свойств газов, твёрдых веществ и компонентов водных растворов [Рид и др, 1982; Johnson et al. 1992; Yokokawa, 1988; Harvie et al. 1984].

Выпадающие в осадок фазы представлялись твёрдыми растворами кристаллогидратов для каждого химического класса (сульфаты, карбонаты и др.)

Результаты моделирования при стандартных температуре и давлении приведены ниже.

Окислительная среда. Равновесные с литром раствора твёрдые фазы представлены: биотит – 1.0 г, монтмориллонит – 0.1 г, бианкит – 0.7 г, окись марганца, гидроокись железа (гидрогётит с примесью гидроксида меди), диаспор ($AlOOH$, $Al_2O_3(H_2O)$) – 0.2 г, доломит – 1.5 г с примесью кадмия, стронций выпадает в осадок в виде сульфата. Литий и фтор остаются в растворе. Равновесный раствор имеет слегка щелочную среду $pH = 8.3$ и электродный потенциал составляет $Eh = 734$ мВ.

Таблица 1.

Химический состав макрокомпонентов воды нижнего отстойника (мг/л)

Компонент	K+Na	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Zn	Si	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	CO ₂
Содержание	2266.2	340.7	255.2	331.5	356.2	61.33	179.1	25.4	4623.1	74.8	356.7

Таблица 2.

Химический состав микрокомпонентов воды нижнего отстойника (мкг/л)

Компонент	Sr	Li	Cu	Cd	W	La	Ce	Nd	Gd	Dy	U	F	NO ₃
Содержание	2299	2071	1442	2770	2	1604	4039	866	186	130	564	3400	400

Восстановительная среда. Равновесные фазы с литром раствора в граммах: монтмориллонит – 0.1, карбонаты – 1.7, сульфаты – 2.3, сульфиды – 0.4, диаспор – 0.7. Основную массу карбонатов представляет доломит, включающий карбонаты железа, марганца, магния и стронция. Сульфаты представлены солями цинка, калия и магния.

Сульфиды выпадают в осадок в виде марказита, медь переходит в борнит, кадмий в CdS. Литий и фтор присутствуют в растворённом виде. Кислотность раствора составляет $\text{pH} = 6.9$, электродный потенциал соответствует восстановительным условиям и равен $E_h = -154$ мВ.

Результаты и обсуждение

По результатам проведённых экспериментов и модельных расчётов можно сказать, что все рудные элементы и их примеси активно выносятся при контакте со слабокислыми серными растворами, что в природных условиях способствует их активному распространению из областей хранения продуктов горного производства и способствует концентрированию металлов в водоотстойниках, с последующим их осаждением в виде различных твёрдых фаз, зависящих от восстановительных или окислительных условий среды.

Литература

Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.

Harvie C.E., Moller N.M., Weare J.H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C // GCA. 1984. V. 48. P. 723-751.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C., SUPCRT 92: A software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 °C to 1000 °C // Computers and Geosciences. 1992. V. 18. № 7. P. 899-947.

Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry, Tsukuba Ibaraki 305, Japan. 1988. V.83. P. 27-118.

СУЛЬФОАРСЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА В РУДНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ (ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Казьмин¹ Л.А., Вилор² Н.В., Павлова² Л.А.

¹Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, e-mail: kazmin@igc.irk.ru

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vilor@igc.irk.ru

Рудно–минеральным фоном крупнейших месторождений золота является парагенезис арсенопирит (АПИ)+пирит(ПИ) с широким распространением замещений ранних пиритовых генераций арсенопиритом и его ассоциацией с «арсеникальным», мышьяковистым пиритом – ПИ_{As}. Рассмотрена ассоциация АПИ+ПИ+ПИ_{As} на рудном месторождении Верный (Бодайбинский рудно-россыпной район, Восточная Сибирь) с запасами около 200 т золота. Содержания Au и As в руде прямо пропорциональны. Концентрации мышьяка не превышают 3 вес % при квазиоднородном, неравномерном и нечетко зональном распределении в ПИ_{As}. По содержанию As в «арсеникальных» пиритах выделяется группа с замещающей серой (As_{средн} 0.443 вес. %), ПИ_{As} 1:

Fe	1.0036	S	1.9624	As	0.0187	Co	0.0068	Ni	0.0084
$\sigma \pm$	0.0017		0.0115		0.0137		0.0027		0.0055

и группа составов с мышьяком, замещающим серу и железо (As_{средн} 1.545 вес. %), ПИ_{As} 2:

Fe	0.9903	S	1.9244	As	0.0627	Co	0.0132	Ni	0.0093
$\sigma \pm$	0.005		0.019		0.0189		0.0127		0.012

Цель работы состоит в изучении формирования АПИ+ПИ ассоциации, содержащей ПИ_{As}, путем физико-химического моделирования (ФХМ) процесса минералообразования при температурах, давлениях и концентрациях, типичных для месторождений золота с сульфоарсенидной системой **Fe–As–S–Na–Cl–H–O**, для последующего включения в расширенный список компонентов с золотом и золотомышьяковистыми комплексами.

Термодинамический анализ и результаты ФХМ в системе **Fe-As-S-Cl-Na-H-O** получены с применением программного комплекса ПК «Селектор» в ходе решения прямых задач моделирования [Чудненко, 2010]. Температура Т, давление Р и исходный параметр кислотности-щелочности рН, заданный составом раствора, являются независимыми факторами состояния. Химическое взаимодействие в рудной системе оценивается ПК по алгоритму минимизации изобарно-изотермического потенциала – энергии Гиббса G(T,P). Открытая мультисистема формирования оруденения воспроизведена способом проточных реакторов и последовательных резервуаров с поступлением раствора из внешней среды. Рассмотрены 3 варианта (табл.1), свойственные большинству жильных и жильно-вкрапленных золотых месторождений, в том числе и дислоцированных среди углеродисто-сланцевых толщ: 1) просачивания–перколяции, 2) растекания и 3) стягивания–«всасывания». Определена изобарическая устойчивость парагенезисов минеральных фаз в трехмерном пространстве независимых параметров: рН (кислотности–щелочности), t°C (температуры 100-300°C и давления 300 бар), -lg п/р (где п-масса реагирующего пирита, р–1 кг раствора, mH₂S 0.001). Термодинамические константы согласованы для Fe комплексов в растворе: тиоарсенидов, арсенидов, арсенатов Fe и Na, а также для минеральных фаз – АПИ и ЛЕ (лелингита). Расчетные функции ПИ_{As} получены при согласовании серии составов [Blanchard et al, 2007], представленной 4 стехиометрическими миналами: ПИ_{As1} - Fe_{0.96875} S₂ As_{0.03125} (1 As замещает 1 Fe); ПИ_{As2} - Fe S_{1.96785} As_{0.03125}(1 As S замещает 1 S₂); ПИ_{As3} - Fe S_{1.93375} As_{0.03125} (1 As замещает 1 S₂ + 1 S_{вакансия}); ПИ_{As4} - Fe S_{1.93375} As_{0.0625} (2 As⁻¹ замещает 1 S₂²⁻). Их функции ΔG^o_{t298.25} получены при пересчете энергии растворения [Blanchard et al, 2007].

В рассчитанных вариантах по резервуарной модели образуется трехчленная колонка взаимодействия ПИ матрицы с фильтрующимся сульфоарсенидным раствором (табл. 1), сложенная внешней тыловой зоной (I) с ПИ и ПИ_{As}, (-lg п/р = 1-2), переходной зоной (II) (-lg п/р =

Таблица 1. Рассчитанные парагенезисы при взаимодействии пирита ранней рудной стадии с сульфоарсенидным раствором

А								Б														
pH	t°C	-lg п / р						I						II						t°C	pH	
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	6	5	4	3	2	1			
		П а р а г е н е з и с						П а р а г е н е з и с						П а р а г е н е з и с								
0.1 HCl 1.65	300	11	22	33	33	33	33	11	11	P-P	33	33	33	33	33	33	33	33	P-P	11	300	0.1 HCl 1.65
	250	11		22	33	33	33	11	11	P-P	33	33	33	33	33	33	33	33	P-P	11	250	HCl 1.65
	200	00	11					11	11	P-P	P-P	P-P	p-p	22	P-P	P-P	P-P	P-P	11	11	200	HCl 1.65
	150	11		22	22	22	22	00	11	P-P	22	22	22	22	22	22	22	22	P-P	11	150	HCl 1.65
	100	11	11	22	22	22	22	11	11	11	22	33	33	33	33	33	22	00	00	100	HCl 1.65	
0.01 HCl 2.5	300	11	11	22	33	33	33	11	11	11	P-P	33	33	33	33	33	22	11	11	300	0.01 HCl 2.5	
	250	11	11		22	22	22	11	11	11	P-P	P-P	22	22	22	P-P	P-P	11	11	250	HCl 2.5	
	200	11						11	11	11	P-P	22	22	22	22	22	P-P	11	11	200	HCl 2.5	
	150	11	11	11	22	22	22	11	11	11	22	22	22	22	22	22	22	P-P	11	150	HCl 2.5	
0.001 HCl 3.65	300	11	55	55	22	22	22	11	11	11	55	22	22	22	22	22	22	55		11	300	0.001 HCl 3.65
	250	11			22	22	22	11	11	11	00	22	22	22	22	22	22		11	11	250	HCl 3.65
	200	11	11	2200	22	22	22	11	11	11		P-P	22	22	22	22	22		11	11	200	HCl 3.65
	150	11	11			PE	PE	11	11			22	22	22	22	22	22		11	11	150	HCl 3.65
0.0001 HCl 4.14	300	11	55	55	22	22	22	11	11	11	55	22	22	22	22	22	22	55	11	11	300	0.0001 HCl 4.14
	250	11	11	11	22	22	22	11	11	11		22	22	33	22	22	22	11	11	11	250	HCl 4.14
	200	11	11					11	11	11		22	22	33	33	22	22	11	11	11	200	HCl 4.14
	150	11	11	200	22	22	22	11	11	11	22	22	22	22	22	22	22	22	11	11	150	HCl 4.14
0.001 NaOH 4.8	300	11	55	55	22	22	22	11	11	11	55	22	22	22	22	22	22	55	55	11	300	0.001 NaOH 4.8
	250	11	11	11	22	22	22	11	11	11	11	22	22	22	22	22	22	11	11	11	250	NaOH 4.8
	200	11	11	11	22	22	22	11	11	11	11	22	22	33	22	22	22	11	11	11	200	NaOH 4.8
	150		11		22	22	22	11	11	11	22	22	22	22	22	22	22	22	11	11	150	NaOH 4.8
0.0016 NaOH 5.96	300	11	55	55	22	22	44	11	11	11	55	22	22	22	33	33	22	55	55	11	300	0.0016 NaOH 5.96
	250	11	11	55	22	22	22	11	11	11	11	22	22	22	22	22	22	55		11	250	NaOH 5.96
	200	11	11	22	22	22	22	11	11	11		22	22	22	22	22	22	11	11	11	200	NaOH 5.96
	150		11			22	22	11	11	11	11	22	22	22	22	22	22	11	11	11	150	NaOH 5.96
	100					22	22	11	11	11	55	22	22	22	22	22	22	22	11	11	100	NaOH 5.96
0.01 NaOH 7.2	300	55	55	55	44	44	44	11	11	11	55	22	44	22	22	22	22	55	11	11	300	0.01 NaOH 7.2
	250	11	11	55	22	44	44	11	11	11	11	22	22	22	22	22	22	55	11	11	250	NaOH 7.2
	200	11	11		22	22	22	11	11	11		22	22	22	22	22	22	11	11	11	200	NaOH 7.2
	150				11	22	22	11	11	11	11	22	22	22	22	22	22	11	11	11	150	NaOH 7.2
0.1 NaOH 8.2	300	55	55	55	44	44	44	11	11	11	55	55	22	44	44	44	44	55	55		300	0.1 NaOH 8.2
	250	11	11	55	55	22	22	11	11	11	55	55	22	44	44	44	44	55	55		250	NaOH 8.2
	200	11	11	55	55	22	22	11	11	11	55	55	22	44	44	44	44	55	55		200	NaOH 8.2
	150		11	11	55	22	22	11	11	11	55	55	22	44	44	44	44	55	55		150	NaOH 8.2
	100	11			11	22	22	11	11	11	55	55	22	44	44	44	44	55	55		100	NaOH 8.2

Примечание: 1) стрелки – направление фильтрации раствора; 2) парагенезисы: 11-пирит, 00- As пирит, 22-арсенопирит, 33-элементарный As + арсенопирит, 55-магнетит, 44- лелингит, 2200 -мышьяковистый пирит + арсенопирит, PE-реальгар. А,Б,В динамические режимы. А- перколяция, Б-стягивание, В-растекание. I – III-зоны замещения; I-тыловая, II-переходная, III-фронтальная

Таблица 2.

Рассчитанные концентрации As, Fe (м) и состав их водных комплексов (мол.%) в зависимости от температуры, pH и $-\lg p/p$ в режиме перколяции

Элемент t, °C	HCl 0.1 м, pH = 1.85			NaOH = 0.00001 м, pH = 4.14			NaOH = 0.1 м, pH = 8.15		
	- lg p/p								
	1	3	6	1	3	6	1	3	6
As 150	0.0118 H ₃ AsS ₃ 97.15 H ₅ As ₂ S ₅ 28.3 As ₅ S ₃ ³⁻ 0.03	1.71·10⁻³ H ₃ AsS ₃ 98.99 H ₅ As ₂ S ₅ 0.9 As(HS) ²⁺ 0.11	1.3·10⁻³ H ₃ AsS ₃ 98.99 H ₅ As ₂ S ₅ 1.19 As(HS) ²⁺ 0.13	3.95·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 83.18 H ₂ AsS ₃ ⁻ 5.07 H ₄ As ₂ S ₅ ⁻ 11.75	2.22·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 94.55 H ₂ AsS ₃ ⁻ 5 H ₄ As ₂ S ₅ ⁻ 0.45	1.99·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 90.31 H ₂ AsS ₃ ⁻ 8.67 H ₄ As ₂ S ₅ ⁻ 0.45	0.0137 AsS ₃ ³⁻ 89.7 HAsS ₃ ²⁻ 10.29 As ₂ S ₅ ⁴⁻ 0.02	0.0137 AsS ₃ ³⁻ 99.39 HAsS ₃ ²⁻ 0.52 H ₂ AsS ₃ ⁻ 0.08 As(OH) ₄ ⁻ 0.01	0.0137 AsS ₃ ³⁻ 99.85 HAsS ₃ ²⁻ 0.11 As(OH) ₄ ⁻ 0.02 H ₂ AsO ₃ ²⁻ 0.01 NaAsO ₃ ²⁻ 0.02
Fe 150	0.0424 Fe ²⁺ 44.4 Fe(HS) ⁺ 51.27 FeCl ⁺ 4.3 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.03	0.0334 Fe ²⁺ 57.1 Fe(HS) ⁺ 37.3 FeCl ⁺ 5.5 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.1 FeAs(HS) ⁴⁺	0.0236 Fe ²⁺ 62.47 Fe(HS) ⁺ 31.45 FeCl ⁺ 6.04 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.1 FeAs(HS) ⁴⁺	9.24·10⁻⁵ Fe ²⁺ 2.36 Fe(HS) ⁺ 96.47 Fe(HS) ₂ 1.17	1.99·10⁻⁴ Fe ²⁺ 1.65 Fe(HS) ⁺ 98.15 Fe(HS) ₂ 0.2	2.08·10⁻⁴ Fe ²⁺ 2.06 Fe(HS) ⁺ 97.79 Fe(HS) ₂ 0.14	2.164·10⁻⁸ Fe(HS) ⁺ 68.75 Fe(HS) ₂ 17.31 Fe(HS) ₃ 13.94	9.21·10⁻⁷ Fe(HS) ⁺ 40.54 Fe(HS) ₂ 12.16 Fe(OH) ₂ 44.59 Fe(OH) ₃ 2.7	8.62·10⁻⁹ Fe(OH) ₂ 99.88 Fe(OH) ₃ ⁻ 0.12
As 300	0.01945 H ₃ AsS ₃ 99.99 H ₂ AsS ₃ ⁻ 0.01	0.01945 H ₃ AsS ₃ 99.97 H ₃ AsO ₃ 0.02 As(HS) ²⁺ 0.01	0.01944 H ₃ AsS ₃ 87.78 H ₃ AsO ₃ 10.6 HAsO ₂ 1.48 HAsS ₃ 0.13	3.946·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 99.78 H ₂ AsS ₃ ⁻ 0.013 H ₃ AsO ₃ 0.18 HAsO ₂ 0.01	3.921·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 99.89 H ₃ AsO ₃ 0.11	3.921·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 45.37 H ₃ AsO ₃ 47.69 HAsO ₂ 6.94	0.01375 H ₃ AsS ₃ 99.66 H ₂ AsS ₃ ⁻ 0.33 H ₃ AsO ₃ 0.01	0.01375 H ₃ AsS ₃ 24.1 H ₂ AsS ₃ ⁻ 2.43 H ₃ AsO ₃ 63.83 H ₂ AsO ₃ ⁻ 0.84 HAsO ₂ 9.0	0.01374 AsS ₃ ³⁻ 0.15 H ₃ AsO ₃ 24.27 H ₂ AsS ₃ ⁻ 16.86 As(OH) ₄ ⁻ 58.72
Fe 300	0.058 Fe ²⁺ 36.44 FeCl ⁺ 9.33 FeCl ₂ 0.35 Fe(HS) ⁺ 52.51 Fe(HS) ₂ 0.02 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 1.35 FeAs(HS) ⁴⁺	0.0388 Fe ²⁺ 54.05 FeCl ⁺ 13.68 FeCl ₂ 0.51 Fe(HS) ⁺ 11.84 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 19.9 FeAs(HS) ⁴⁺	0.0238 Fe ²⁺ 62.5 FeCl ⁺ 5.99 FeCl ₂ 0.51 Fe(HS) ⁺ 31.47 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.04 FeAs(HS) ⁴⁺	1.29·10⁻³ Fe ²⁺ 13.67 Fe(HS) ⁺ 85.14 Fe(SO ₃) ₂ ²⁻ 1.17 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.02	1.305·10⁻³ Fe ²⁺ 11.58 Fe(HS) ⁺ 88.07 Fe(HS) ₂ 0.21 Fe(OH) ⁺ 0.14	4.021·10⁻⁴ Fe ²⁺ 27.75 Fe(HS) ⁺ 71 Fe(OH) ⁺ 1.25	6.32·10⁻⁵ Fe ²⁺ 0.17 Fe(HS) ⁺ 69.8 Fe(HS) ₂ 9.36 Fe(HS) ₃ ⁻ 20.62 Fe(OH) ₂ 0.05	1.77·10⁻⁶ Fe(HS) ⁺ 48.68 Fe(HS) ₂ 6.59 Fe(HS) ₃ ⁻ 14.68 Fe(OH) ₂ 28.78 Fe(OH) ₄ ⁻ 1.26	2.56·10⁻⁶ Fe(OH) ₂ 91.09 FeO ₂ ²⁻ 8.91

Примечание: Жирным шрифтом выделены концентрации As и Fe (м), в поле As выделена область устойчивости комплексных тиоарсенитов, в поле Fe выделены области устойчивости комплексных гидросульфидов (желтый) и смешанных арсенит-гидросульфидов (зеленый) при совместном переносе As и Fe.

3-4) с ее подвижными границами, зависящими от состава раствора, и фронтальной зоной (III) ($-\lg p/p = 5-6$), замещенной АПИ. Пиритовый субстрат замещается в тонких слоях АПИ с сопутствующим образованием ПИ_{As} , рассеянных вкрапленников сульфидов мышьяка и блоков с примесью элементарного As. Изменения фазового состава выделенных зон в соответствии с балансом масс, т. е. отношением пирит/раствор – p/p , являются основной причиной вариаций величин As/Fe в растворе. Миналы $\text{ПИ}_{\text{As}1,2,3}$ с долями As, замещающего Fe, S и вакантную S, размещаются в ПИ тыловой и в начале переходной зон (табл. 1) с $-\lg p/p=1\div 3$ при температурах от 150 до 300°C и 200-250°C в режиме перколяции. $\text{ПИ}_{\text{As}2,3}$ и $\text{ПИ}_{\text{As}3}$ с однозамещенной и вакантной S распределены в переходной зоне и в ее начале $-\lg p/p = 2\div 4$ на интервале 100-250 °C. ПИ_{As} с вакантной S, соосаждающийся с тонкодисперсным золотом, присутствует во всем интервале рН. $\text{ПИ}_{\text{As}4}$ с двойным замещением S на As локализуется в переходной зоне или сосуществует с АПИ при 100-150°C в умеренно кислотных и близонейтральных растворах.

Рассчитанные концентрации As, Fe и составы их комплексов изменяются в зависимости от параметров рН, температуры и p/p – баланса масс, как показано по варианту перколяции при 150 и 300 °C (табл.2). Тиоарсениты преобладают в растворе. Значение гидросульфидов As, мышьяковистой кислоты и гидроксокомплексов невелико, менее 0.02-0.13 мол.%. Лишь при 300 °C количество мышьяковистых кислот (AsIII) с диссоциатами возрастает почти до 55 мол. % с увеличением рН и снижением p/p . Концентрации Fe в растворе уменьшаются со снижением температуры, $\lg p/p$ и ростом рН. При 150 °C и в начале шкалы рН преобладание акваиона Fe^{2+} и монохлорида FeII, особенно заметное (68.5 %) около $-\lg p/p = 6$, исчезает с уменьшением кислотности. Преимущественно образуются гидросульфиды Fe за исключением малых p/p при наибольшей щелочности, где доминируют гидрооксокомплексы. С повышением температуры значение гидросульфидов снижается. Низкое рН растворов способствует появлению сложных **Fe–As арсенит-гидросульфидных Fe-комплексов** в количестве почти до 20 мол.%, ответственных за совместный перенос обоих элементов в кислотных рудных гидротермах. Рассчитанные варианты отражают градиент окислительно-восстановительного потенциала в растворе, достигающий $-0.055\div -0.55\text{V}$ с увеличением щелочности. Снижение Eh в переходной и фронтальной зонах при $-\lg p/p = 2\div 5$ обусловлено сменой минеральных парагенезисов. Градиент редокс-потенциала при появлении ПИ_{As} формирует межфазовый электрохимический геохимический барьер осаждения золота в АПИ-ПИ рудах. Аномальные максимумы на концентрационных кривых золота в сульфидно-арсенидных растворах при совместном растворении $\text{Au}_{\text{крист}}$ и аурипигмента As_2S_3 [Ахмеджанова и др. 1988; Некрасов, 1991] – следствие полимеризации - олигомеризации тиоарсенитов, нарастающей при $-\lg m \text{As} \geq -2.8\div -2.3$. Увеличение содержания олигомеров $\text{H}_2\text{As}_2\text{S}_4^0$ и $\text{H}_3\text{As}_3\text{S}_6^0$ понижает концентрацию образующегося тиоарсенита золота $\text{H}_2\text{AuAsS}_3^0$ за счет изъятия из его структуры в раствор комплексного аниона H_2AsS_3^- , а присутствующий буфер $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ обеспечивает восстановительную реакцию $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^0$.

Литература

Ахмеджанова Г.М., Некрасов И.Я., Тихомирова В.И., Конюшок А.А. Растворимость золота в сульфидно-арсенидных растворах при 200-300°C // ДАН СССР. 1988. т.300. №6. С 1453-1456.

Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. – М: Наука. 1991. – 302 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложение. – Новосибирск. Академическое изд-во «Гео». 2010. – 287 с.

Blanchard M., Alfredson M., Brodholt J., Wright K., Catlow C.R.A. Arsenic incorporation into FeS_2 pyrite and its influence on dissolution: ADFT study // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. № 3. P.624-630.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НАТРИЕВОСИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА КАК МЕТОД СОГЛАСОВАНИЯ БАЗЫ ДАННЫХ

Королева¹ О.Н., Тупицын² А.А., Бычинский² В.А.

¹*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, e-mail: koroleva@mineralogy.ru*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: val@igc.irk.ru*

Силикатные расплавы относятся к важнейшему классу высокотемпературных оксидных систем и играют важную роль, как в природе, так и в промышленности. Одним из наиболее эффективных методов изучения структуры расплавов *in situ* является высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света. Однако, эти экспериментальные исследования расплавов достаточно сложны и трудоемки и, кроме того, могут быть выполнены только на относительно простых по составу модельных системах. В связи с этим актуальным является использование термодинамического моделирования для получения информации о структуре силикатных расплавов в зависимости от состава и температуры. Формирование термодинамической модели расплавов подразумевает создание базы данных силикатов, согласование их термодинамических характеристик на основе экспериментальных результатов спектроскопии комбинационного рассеяния и возможность прогнозирования структурных особенностей расплавов в широком диапазоне составов и температур.

Важной особенностью силикатных расплавов является образование неупорядоченных полимеризованных анионов, из которых формируются структурные единицы расплавов, стекол и кристаллических силикатов. В данной системе это кремнекислородные тетраэдры, состоящие из центрального атома кремния и четырех атомов кислорода, объединяющиеся в анионные группировки. Экспериментальная информация о содержании структурных единиц стекол и расплавов, получаемая методами колебательной спектроскопии и ЯМР, представляет собой распределение структурных единиц Q^n – кремнекислородных тетраэдров с различным числом мостиковых атомов кислорода n , в зависимости от состава и температуры [Maekawa et al., 1991; Mysen, Frantz, 1994; Анфилогов и др., 2005; Malfait et al., 2007].

Для сопоставления результатов спектроскопических исследований с данными термодинамического моделирования предполагаем, что свободные энергии образования (ΔG_f°) кристаллических силикатов могут использоваться для оценки термодинамических характеристик структурных единиц Q^n . В работе [Hess, 1977] показано, что энергетика процессов взаимодействия в силикатных системах определяется ‘короткодействующими’ силами, следовательно, такое квазикристаллическое приближение может быть использовано для термодинамического описания силикатных расплавов. Поэтому в список вероятных компонентов модели включены силикаты, стехиометрически соответствующие структурным единицам Q^n . Для оценочной калибровки адекватности термодинамической модели использованы результаты высокотемпературной спектроскопии КР.

Вследствие особенностей способов обработки результатов калориметрии и методов оценки неизвестных термодинамических свойств в справочниках и периодической научной литературе встречаются резко отличающиеся величины термодинамических потенциалов силикатов натрия, калия и лития [Тупицын и др., 2009]. Исходные данные, на основе которых могут быть сконструированы формуляры термодинамических свойств силикатов щелочных металлов в конденсированном состоянии, приводятся только для K_2SiO_3 и $K_2Si_2O_5$ в фундаментальном справочном издании [ТСИВ, Т. 4, кн. 1]. В справочниках JANAF [JANAF], ТКВ [ТКВ, X, 1; ТКВ, X, 2] и ряде научных публикаций [Téqui et al., 1992; Kleykamp, 1996; Fasshauer et al., 1998; Бабушкин и др., 1972; Labban et al., 2007; Naylor, 1945; Richet et al., 1984] приводятся отрывочные, как экспериментальные, так и расчетные сведения для K_2SiO_3 , Li_2SiO_3 , $Na_2Si_2O_5$, Na_2SiO_3 .

Поскольку согласование термодинамических величин следует выполнять на основе

представительного количества изоструктурных веществ, расчеты проводились одновременно для силикатов калия, лития и натрия. Получены зависимости термодинамических свойств от типа структурных единиц, позволившие согласовать существенно различающиеся величины термодинамических потенциалов, а также рассчитать термодинамические свойства и оценить температуры плавления неисследованных ранее силикатов щелочных металлов методами, описанными в работе [Тупицын и др., 2009]

В программном комплексе «Селектор» [Карпов и др., 2001] для расчета фазового состава систем, у которых температура плавления ниже температуры плавления чистых компонентов, предусмотрено отдельное описание твердого, жидкого и газообразного состояния индивидуальных веществ. Для этого используется вид представления термодинамических свойств, аналогичный применяемому в справочнике [JANAF]. Принципы экстраполяции термодинамических функций вещества в жидком состоянии от температуры плавления к отсчетной температуре (298.15 К) описаны в книге [Тупицын и др., 2009].

Результат обработки спектров комбинационного рассеяния представляет собой распределение структурных единиц Q^n в зависимости от температуры и состава. Исходя из предположения о квазикристалличности, термодинамические функции кремнекислородных тетраэдров Q^0 - Q^3 приняты, равными термодинамическим функциям Na_2SiO_3 , $0.5Na_2Si_2O_5$, Na_4SiO_4 и $0.5Na_6Si_2O_7$, тогда, как структурная единица Q^4 характеризуется термодинамическими функциями чистого SiO_2 .

База данных для силикатов щелочных металлов была создана на основе вышеописанных методов [Тупицын и др., 2009; Королева, 2009; Королева и др., 2009] и встроена в *Селектор-С*. База включает в себя термодинамические характеристики силикатов лития, натрия и калия в диапазоне температур от 298.15 до 6000 К. Для формирования моделей рассматривалось влияние исходного химического состава (соотношения SiO_2/Na_2O) и температуры на компонентный состав силикатного расплава. Состав расплава менялся от чистого кремнезема до ортосиликата натрия (67 мол % Na_2O), температурный диапазон задавался от 298.15 до 1473 К. В системе $Na-Si-O$ задаваемый список потенциально возможных веществ в равновесии состоял из 25 зависимых компонентов.

Обычно при термодинамических расчетах взаимодействие компонентов расплава, влияющее на равновесие рассматриваемой системы, учитывается с помощью коэффициентов активности. Несмотря на то, что расчет коэффициентов активности для компонентов сложного силикатного расплава затруднен, в термодинамических моделях, рассчитываемых с помощью ПК «Селектор», взаимное влияние компонентов расплава можно оценить. Для этого в модель вводятся известные из экспериментальных данных ограничения на содержание индивидуальных компонентов и на основе результатов расчетов вынужденных равновесий производится корректировка термодинамических функций [Карпов и др., 2001]. Полученные термодинамические функции компонентов расплава могут быть использованы в качестве их исходных термодинамических свойств. В результате введения поправок происходит корректировка исходной базы термодинамических данных силикатов. В этом случае результаты расчета в модели без ограничений, но с новыми термодинамическими данными, с высокой точностью описывают результаты экспериментальных исследований.

На рисунке 1 представлено сопоставление распределения структурных единиц в зависимости от температуры для системы $x\%Na_2O \times (1-x)\%SiO_2$, при $x = 33, 50, 60, 67$, соответственно, с результатами спектроскопии КР для расплавов и стекол [Королева, 2009] и ЯМР [Maekawa et al., 1991] для стекол. При увеличении температуры и переходе стекло-расплав наблюдается разупорядочение структуры для состава 33 мол % (а), что соответствует сдвигу соответствующего равновесия вправо в сторону образования структурных единиц Q^2 и Q^4 . Для состава 50 мол % (б) результаты моделирования находятся в пределах погрешности экспериментального метода. Для состава 60 мол % (в) экспериментальные данные представлены в узком интервале температур, тем не менее, можно говорить о качественном соответствии модели. Для состава 67 мол % Na_2O (г)

экспериментальные данные ограничиваются одной точкой при температуре 1143 К, однако в целом результаты термодинамического моделирования и эксперимента качественно совпадают.

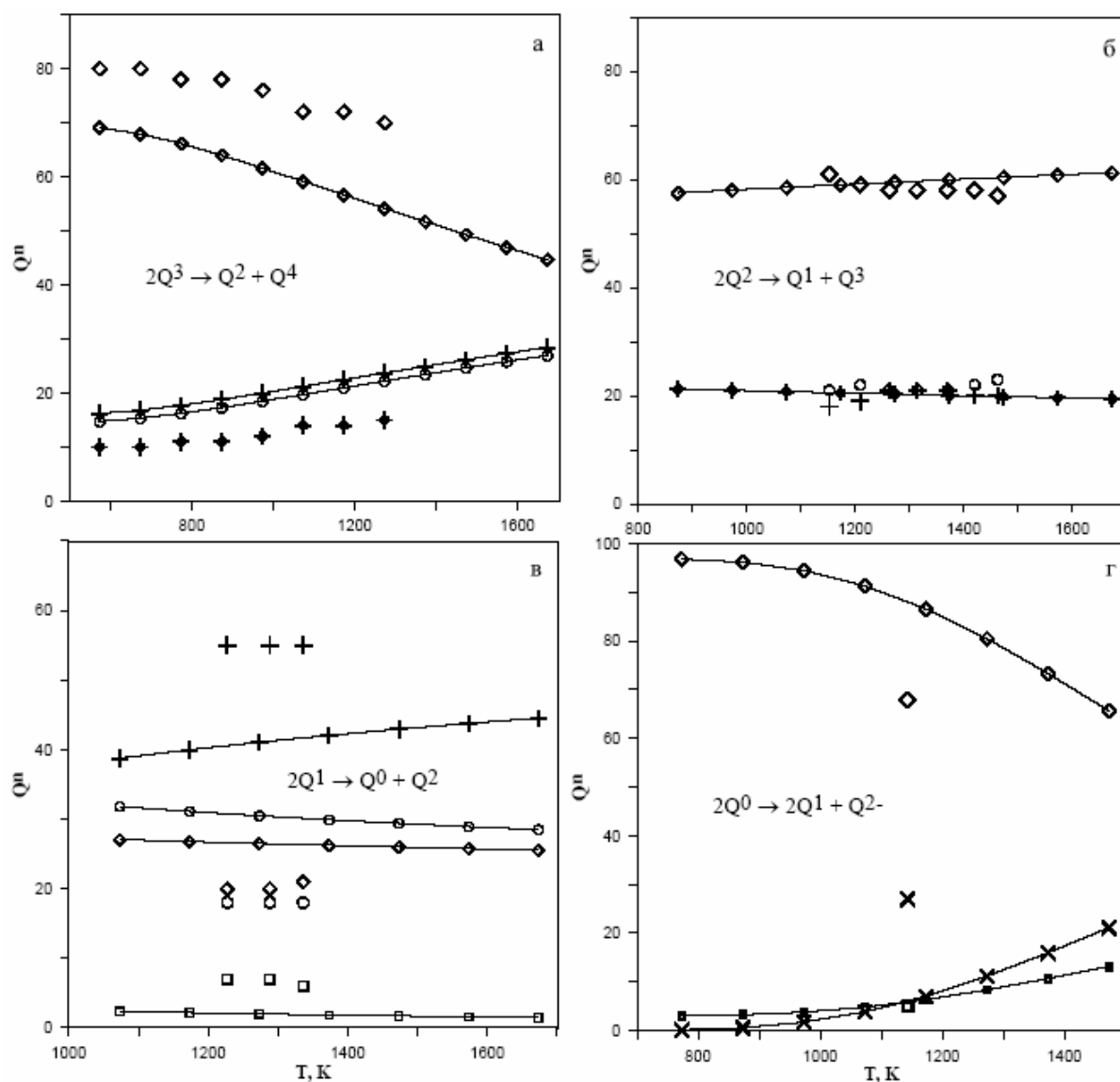


Рис. 1 Распределение структурных единиц Q^n в зависимости от температуры для системы $x\text{Na}_2\text{O} \times (1-x)\text{SiO}_2$, при $x = 33$ (а), 50 (б), 60 (в), 67 (г) мол. % (точки – экспериментальные данные спектроскопии КР [Королева, 2009]).

В итоге были сформированы база данных силикатов натрия и термодинамическая модель натриевосиликатного расплава, работающая в области составов от 0 до 67 мол % Na_2O . Показано, что результаты моделирования процесса распределения структурных единиц расплава от его химического состава находятся в хорошем соответствии с результатами высокотемпературной спектроскопии КР. Для низкощелочных составов термодинамическая модель описывает влияние температуры на структуру расплава в пределах погрешности измерений. Для высокощелочных расплавов достигнуто качественное соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ №12-05-00294-а и №12-05-90824-мол_рф_нр, гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (МК-109.2011.5) и гранта молодых ученых УрО РАН.

Литература

- Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. – М.: Наука, 2005. – 361 с.
- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.; Термодинамика силикатов, 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во лит. по строительству, 1972. – 351 с.
- Карпов И. К., Чудненко К. В., Кулик Д. А., Авченко О. В., Бычинский В. А. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001. № 11. С. 1207-1219.
- Королева О.Н. Термодинамическое моделирование и спектроскопия комбинационного рассеяния силикатных расплавов (диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук) / Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук. Екатеринбург, 2009. – 154 с.
- Королева О.Н., Тупицын А.А., Бычинский В.А., Согласование и оценка термодинамических свойств силикатов щелочных металлов // Материалы XVII Международной конференции по химической термодинамике в России, Казань, 2009. С. 60.
- Тупицын А. А., Мухетдинова А. В., Бычинский В. А.. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009. – 303 с.
- Термические константы веществ : справ. под ред. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1981. – Вып. 10, ч. 1. – 299 с.
- Термические константы веществ : справ. под ред. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1981. – Вып. 10, ч. 2. – 441 с.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справ. изд. : в 4 т. / Л. В. Гурвич [и др.]. – 3-е изд., перераб. и расш. – М.: Наука, 1982. Т. 4, кн. 1. – 623 с.
- Fasshauer D. W., Wunder B., Chatterjee N. D., Höhne G. W. H. Heat capacity of wadeite-type $K_2Si_4O_9$ and the pressure-induced stable decomposition of K-feldspar // Contrib. Min. Petrol. 1998. V. 131. P. 210-218.
- Hess P.C. Structure of silicate melts // Can. Mineral. 1977. V. 15. P. 162-178.
- JANAF Thermochemical Tables. Part I, Al–Co / M. W. Chase [et al.]. 3th ed. // J. of Phys. and Chem. Ref. Data. – Washington: 1985. V. 14. Sup. 1. – 926 p.
- JANAF Thermochemical Tables. Part II, Cr–Zr / M. W. Chase [et al.]. 3th ed. // J. of Phys. and Chem. Ref. Data. – Washington: 1985. V. 14. Sup. 1. – 929 p.
- Kleykamp H. Enthalpy, heat capacity, second-order transitions and enthalpy of fusion of Li_4SiO_4 by high-temperature calorimetry // Thermochim. acta. 1996. V. 2. № 2. P. 191-201.
- Labban A., Berg R., Zhou J., Johnson D.A., Westrum E.F. Heat capacities and derived thermodynamic properties of lithium, sodium, and potassium disilicates from $T = (5 \text{ to } 350) \text{ K}$ in both vitreous and crystalline states // J. of Chem. Thermodynamics. 2007. № 39 (7). P. 991-1000.
- Maekawa H., Maekawa T., Kamamura K., Yokokawa T. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 127, 53.
- Malfait W.J., Zakaznova-Herzog V.P., Halter W.E. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts // J Non-Cryst Solids. 2007. V. 353. P. 4029-4042.
- Mysen B.O., Frantz J.D., Silicate melts at magmatic temperatures: in-situ structure determination to 1651 °C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units // Contrib Mineral Petrol, 1994, 117:1-14.
- Naylor B. F. High-temperature heat contents of sodium metasilicate and sodium disilicate / Naylor B. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 466-467.
- Richet P., Bottinga Y., Téqui C. Heat capacity of sodium silicate liquids // Comm. Amer. Ceram. Soc. 1984. P. C.6-C.8.
- Téqui C., Grinspan P., Richet P. Thermodynamic Properties of Alkali Silicates: Heat Capacity of Li_2SiO_3 and Lithium-Bearing Melts // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V. 75., № 9. P. 2601-2604.

БИОГЕННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА В ПРИРОДНЫХ ЛАНДШАФТАХ И В УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТА

Квимова¹ Н.Г., Павлова¹ Л.М., Юсупов² Д.В.

¹*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск,
e-mail: ngkuimova@mail.ru*

²*Амурский государственный университет, г. Благовещенск,
e-mail: yusupovd@mail.ru*

Основной особенностью миграции химических элементов в биосфере является наличие биогенной формы, обуславливающей биологический круговорот элементов в земной коре. «Живое вещество в биосфере играет основную роль и не может быть сравнимо ни с какой геологической силой по своей активности и направленности во времени...» [Вернадский, 1994]. В геохимии и экологической геохимии концентрирование элементов организмами рассматривается как проявление биогеохимических барьеров. Биогеохимические барьеры составляют отдельный класс геохимических барьеров и представляют «выборочное накопление химических элементов живыми организмами» [Алексеев, 2000; 2011]. При расчете концентрирования элементов на биогеохимических барьерах используют коэффициент биологического поглощения (КПБ), показывающий во сколько раз содержание элемента в золе растений выше, чем в питающей его почве. При величине КПБ > 1 уже можно говорить о накоплении элемента растением, а значит и о формировании биогеохимического барьера.

В настоящее время в литературе имеется достаточное количество данных о концентрировании золота растениями, произрастающими на рудных площадях [Бабичка, 1954; Летунова, Ковальский, 1978; Olsen et al., 1981; Kotrba et al., 1994]. В золе берез, произрастающих в районах золоторудных месторождений Восточного Забайкалья, содержание золота колеблется от 0.5 до 10 г/т [Минеев, 1976]. В золе некоторых видов растений Узбекистана содержание благородного металла достигает 0.3-36 г/т. что во много раз превышает его содержание в подстилающей породе.

Накопление высоких концентраций золота продолжается в период торфообразования, о чем свидетельствуют данные изучения современных торфяников Западной Сибири [Арбузов и др, 2004], Уэльса [Andrews, Fuge, 1986], Индонезии [Palmer, Cameron, 1989]. Благодаря интенсивной жизнедеятельности микроорганизмов, перерабатывающих растительный материал, обеспечиваются резкие перепады окислительно-восстановительного потенциала (ox/red), создается кислотно-щелочная зональность, которые обеспечивают подвижность и доступность элементов.

В настоящее время достаточно убедительно показано, что микроорганизмы имеют особое значение в процессах концентрирования химических элементов в корках выветривания. Это обусловлено не только огромным разнообразием занимаемых ими экологических ниш, но и большими возможностями их ферментативного аппарата. К тому же бактерии имеют самую высокую сорбционную способность из всех форм жизни, так как имеют самое высокое отношение площади поверхности к объему клетки и отрицательно заряженную поверхность по отношению к окружающей среде [Trudinger, Swaine, 1979; Beveridge, 1989]. Концентрация золота микроорганизмами относительно окружающей среды достигает от 10^4 до 10^5 степени [Mann et al., 1987] – это очень высокий концентрационный фактор, учитывая низкое кларковое содержание Au в природе (2-6 мг/т).

Для оценки масштабов биогенного концентрирования золота выполнены полевые и экспериментальные исследования с учетом всех факторов биогенной миграции элементов – растений, торфа, микроорганизмов. Биогеохимические исследования проведены на двух участках: территории Покровского золоторудного месторождения и в бассейне р. Улунга (россыпное месторождение золота), расположенных в таежно-мерзлотной зоне Верхнего Приамурья.

Рельеф исследуемых территорий представлен заболоченными долинами с пологими склонами, переходящими в плоские водоразделы. По долинам рек и ручьёв, в нижних частях склонов в значительной степени развиты торфяно-глеевые и болотные торфяные почвы. Условия залегания этих почв обуславливают формирование торфянистого горизонта и развитие глеевых процессов. Район входит в зону распространения островной многолетней мерзлоты долинного типа мощностью до 50 м. В зоне холодных длительно промерзающих почв замедлено разложение органических веществ, что способствует торфообразованию. Таким образом, в таежных ландшафтах Верхнего Приамурья к основным факторам биогенного концентрирования благородных металлов относятся: растения, торфянистый горизонт заболоченных территорий и деятельность микроорганизмов.

Концентрирование золота растениями.

Видовой состав древесного яруса на территории Покровского месторождения представлен лиственницей даурской (*Larix dahurica*), березой плосколистной (*Betula platypholla*), сосной обыкновенной (*Pinus silvestris*) с обильно развитым густым подлеском из рододендрона даурского (*Rhododendron dahurica*) и багульника болотного (*Ledum palustre*). Биообъектами для опробования послужили кора лиственницы даурской и берёзы плосколистной, ветви с листьями рододендрона даурского и его сухостой [Юсупов, 2009]. Выполненные исследования показали, что уровень содержания золота в литохимических пробах на два порядка ниже, чем в пробах растительного материала. В соответствии со средними значениями содержания золота в золе исследуемых растений можно построить следующий ранжированный ряд: **рододендрон даурский, сухостой (2.52 г/т) > кора берёзы плосколистной (1.84 г/т) > кора лиственницы даурской (1.69 г/т) > рододендрон даурский, живые ветки (1.36 г/т).**

В долине ручья Малый Алкаган растительный покров представлен осоково-гипновым, кустарничко-осоково-сфагновым комплексами с багульником болотным (*Ledum palustre*) и голубикой (*Vaccinium uliginosum*). Марь занята преимущественно видами кустарниковых берез (ерником), состоящими из березы кустарниковой (*Betula exilis*) и овальнолистной (*Betula ovalifolia*). Повсеместно в долине распространены кустарники ивы черниковидной (*Salix myrtilloides*) и коротконожкой (*Salix brachypoda*), а также таволги иволистной (*Spiraea salicifolia*). Объектом опробования послужили три доминирующих вида многолетних растений – ива черниковидная (*Salix myrtilloides*), ива коротконожковая (*Salix brachypoda*) и береза кустарниковая (*Betula exilis*). Эти виды относятся к группе безбарьерных биообъектов и являются информативными биогеохимическими индикаторами Au, Ag [Ковалевский, 2002]. Выявлены следующие содержания золота в золе указанных растений [Юсупов, 2010]: **ива коротконожковая (0.06-10.47 г/т) > ива черниковидная (0.05-4.86 г/т) > береза кустарниковая (0.12-1.68 г/т).**

Концентрирование золота торфом.

Накопление торфяных залежей происходит в болотных системах за счёт неполной деструкции растительных остатков. В таежных ландшафтах торфянистый горизонт формируется неравномерно: на склонах – 5-20 см, тогда, как в долинах достигает от 40 см до 4 м. Потенциальная возможность и масштабы концентрирования золота торфом выявлены в модельных экспериментах. В качестве объекта исследования использован высокозольный низинный торф мощностью 2 м. Условия эксперимента были унифицированы: высушенные до воздушно-сухого состояния и гомогенизированные навески торфа (1 г) из разных горизонтов (0-10, 50-60, 100-110, 170-180, 180-190 см) помещали в колонки. В течение 80-ти суток по каплям добавляли раствор ионного золота (HAuCl_4) с концентрацией 5.9 мкг/мл. Через определённые промежутки времени (1 сутки, 3 суток, 10 суток, 30 суток, 80 суток) отбирали аликвоты раствора, просачивающегося через слой торфа, для определения остаточного количества золота атомно-абсорбционным методом (спектрофотометр Hitachi 180-50). По окончании эксперимента электронно-микроскопическим методом исследовали

ультраструктуру частиц торфа, формы нахождения золота, а также выполнен зондовый микроанализ (сканирующий микроскоп JEOL/LEO JSM-6390).

Результаты модельного эксперимента показали, что содержание золота в низинном торфе после инфильтрации золотосодержащих растворов увеличивалось вниз по профилю от 0.165 до 0.286 мг Au/г торфа, достигая максимума в средней части профиля. Степень извлечения золота торфом от общего объема инфильтрационного раствора изменялась от 29 до 40% с максимальным значением в наиболее гумусированном среднем горизонте (100-110 см). При продолжительной инфильтрации растворов через природный сорбент (30-80 суток) обнаружено присутствие нанодисперсного золота в пробах торфа, что свидетельствует о восстановлении ионного золота органической матрицей. Масштабы концентрирования золота в торфяном горизонте можно рассчитать, зная влажность, мощность залегания торфа и концентрацию золота в грунтовых и поверхностных водах (при концентрации золота 6 мкг/мл накопление золота в торфяном слое достигает 0.03% в пересчете на сухой вес торфа).

В условиях периодического оттаивания и промерзания пород таежных ландшафтов Верхнего Приамурья и смене окислительно-восстановительного режима увеличивается подвижность, миграционная способность золота, в результате чего происходит инфильтрация растворов через торфяной горизонт. Этим объясняется повышенное содержание золота в растениях и торфах в районах золоторудных полей Сибири и Дальнего Востока.

Концентрирование золота микроорганизмами.

В лабораторных модельных экспериментах изучены концентрационные функции микроорганизмов, выделенных из пород и почвогрунтов рудных и россыпных месторождений Амурской области. В зависимости от равновесной концентрации золота в растворах можно представить следующие ранжированные ряды сорбции золота биомассой бактерий и микроскопических грибов (Куимова, 2004):

– при концентрации золота в растворе меньше 20 мкгAu/мл

***B. subtilis* (62 мг/г) < *B. megaterium* < *P. chrysogenum* < *M. luteus* (125 мг/г)**

– при концентрации золота 20- 60 мкгAu/мл

***B. subtilis* (80 мг/г) < *B. megaterium* < *P. chrysogenum* = *M. Luteus* (160 мг/г)**

– при концентрации золота > 60 мкгAu/мл

***B. subtilis* (100 мг/г) < *B. megaterium* (125 мг/г) < *M. luteus* (165 мг/г) < *P. chrysogenum* (200 мг/г).**

Результаты исследований показали, что лучшими сорбционными свойствами обладает биомасса *P. chrysogenum* и *M. luteus*, которые имеют сравнительно одинаковую высокую емкость поглощения, изменяющуюся в зависимости от концентрации золота в растворе. Процесс сорбции ионного золота биомассой микромицетов происходил в широком диапазоне значений pH (от 2 до 9) с выраженным максимумом емкости извлечения металла при pH 5.

Результаты полевых и лабораторных исследований показали, что концентрирование золота микроорганизмами на два-три порядка выше, чем органическим веществом торфа, тогда, как торф накапливает его на порядок выше растений, произрастающих в таежных ландшафтах. Таким образом, для оценки масштабов концентрирования благородных металлов на биогеохимических барьерах в природных ландшафтах необходимо учитывать концентрационные функции всех факторов биогенной миграции элементов – растений, торфа, микроорганизмов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума ДВО РАН 12-III-A-08-142.

Литература

- Алексеев В.А. К вопросу о биогеохимических барьерах / Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах. – СПб: ВВМ, 2011. С. 7-11.
- Алесеенко В.А. Экологическая геохимия. – М.: Логос. 2000. – 627 с.
- Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Маслов С.Г., Архипов В.С., Павлов З.И. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Известия томского политех. ун-та. 2004. Т. 307. № 7. С. 25-30.
- Бабичка И. Золото в организмах. Геохимические методы поиска рудных месторождений. – М.: Иностран. лит., 1954. 373 с.
- Вернадский В.И. Живое вещество и биосфера. – М.: Наука, 1994. – 672 с.
- Ковалевский, А.Л. Выбор объектов опробования растений при биогеохимических поисках серебра // Отечественная геология. 2002. № 3. С. 47-54.
- Куимова Н.Г. Аккумуляция и кристаллизация золота микроорганизмами, выделенными из рудных и россыпных месторождений. – Владивосток: Дальнаука. 2004. – 135 с.
- Летунова С.В., Ковальский В.В. Геохимическая экология микроорганизмов. – М.: Наука, 1978. – 145 с.
- Минеев Г.Г. Участие микроорганизмов в геохимическом цикле миграции и концентрирования золота // Геохимия. 1976. № 4. С. 577-582.
- Юсупов Д.В. Биогеохимическая индикация золотоносных супераквальных закрытых ландшафтов Верхнего Приамурья // Вестник АМГУ. 2010. Вып. 49. С. 74-81.
- Юсупов Д.В. Биогеохимические ореолы золота и ртути Покровского золоторудного месторождения (Верхнее Приамурье) // Известия ВУЗов. 2009. № 6. С. 38-43.
- Andrews M.J., Fuge R. Cupriferous bogs of the Coed y Brenin area, North Wales and their significance in mineral exploration // Appl. Geochem. 1986. V.1. P. 519-525.
- Beveridge T.J. Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization // Annu. Rev. Microbiol. 1989. V. 43. P. 147 - 171.
- Kotrba P., Ruml T., Masek T. Vazba cadmia bunkami mikroorganismu a rostlin // Chem. Listy. 1994. V. 88. № 10. P. 642-649.
- Mann H., Tasaki K., Fife W.S. et al. Cellular precipitation and heavy-metal sorption in Euglena sp.: implication for biomineralization // Chem. Geol. 1987. V. 63. № 1. P. 39-43.
- Olsen R.A., Clark R.B., Bennett J.H. The enhancement of soil fertility by plants roots // Am. Sci. 1981. V. 69. P. 378-383.
- Palmer C.A., Cameron C.C. The occurrence of gold and arsenic in Sumatra, Indonesia, peat deposits // J. Coal Qual. 1989. V. 8. № 3-4. P.122.
- Trudinger P.A., Swaine D.G. Biogeochemical cycling of mineral forming elements. – Amsterdam: Elsevier, 1979. – 612 p.

ПЛАВЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ КАРБОНАТИТОВ В МАНТИИ ЗЕМЛИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 21 ГПА

Литасов¹ К.Д., Шацкий^{1,2} А.Ф., Отани² Е.

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: klitasov@yahoo.com*

²*Отделение наук о Земле, Университет Тохоку, г. Сэндай, Япония*

Введение

По данным изучения мантийных ксенолитов карбонатитовые расплавы являются одним из важнейших метасоматических агентов в верхней мантии Земли, что согласуется с экспериментальными данными по системам, содержащим CO_2 . Расплавы низких степеней плавления карбонатсодержащих перидотитовых и эклогитовых систем с небольшим содержанием щелочей имеют щелочно-карбонатитовый состав с низким содержанием SiO_2 . Однако точное определение состава расплавов в подобных системах затруднено из-за их малого количества, проблем с полировкой и электронно-зондовым анализом. Соответственно, затруднено и определение солидуса. Одним из возможных подходов являются экспериментальные исследования в системах, соответствующих составам расплавов низких степеней плавления перидотита и эклогита. Единственным экспериментальным исследованием по данному вопросу является работа [Sweeney, 1994] при давлениях до 5 ГПа, но в ней все эксперименты проводились выше солидуса и с добавлением H_2O .

Карбонаты являются не единственными фазами в мантии, которые могут содержать щелочи. Значительное количество Na_2O может быть сосредоточено в составе эклогитовых минералов, омфаците и майджорите. K_2O может входить в состав клинопироксенов, К-полевого шпата или К-голландита. В присутствии H_2O щелочи концентрируются в составе амфибола и флогопита. Тем не менее, в CO_2 -содержащих системах силикаты содержат гораздо меньше щелочей по сравнению с системами, не содержащими CO_2 [Litasov, Ohtani, 2009; 2010; Литасов, 2011].

В данной работе мы получили новые результаты по плавлению щелочных карбонатитов при давлениях до 21 ГПа с целью определения реальных солидусов перидотитов и эклогитов в мантии, что имеет важнейшее значение для построения моделей плавления субдукционных плит и последующего массопереноса.

Методика экспериментов

Исходные материалы для экспериментов представляли смесь карбонатов и оксидов. Были выбраны два состава, обогащенный Na_2O , далее Na-карбонатит (мас.%): $\text{SiO}_2=4$, $\text{FeO}=4$, $\text{MgO}=14$, $\text{CaO}=27$, $\text{Na}_2\text{O}=7$, $\text{K}_2\text{O}=2$, и обогащенный K_2O , далее K-карбонатит (мас.%): $\text{SiO}_2=4$, $\text{FeO}=4$, $\text{MgO}=20.2$, $\text{CaO}=20.2$, $\text{Na}_2\text{O}=2$, $\text{K}_2\text{O}=7$. Эти составы близки к расплавам, образующимся при малых степенях плавления карбонатизированных эклогита и перидотита, соответственно. Эксперименты проводили на многопуансонных прессах в Университете Тохоку (Япония) при давлениях 3-21 ГПа и температурах 750-1450°C. Использовали пуансоны из карбида вольфрама с рабочими площадками 12.6 и 3.5 мм. Ячейка состояла из оксида циркония с цилиндрическим нагревателем из графита или хромита лантана. Образец помещали в $\text{Au}_{75}\text{Pd}_{25}$ капсулу, изолированную от нагревателя и молибденовых электродов прокладками из MgO или ZrO_2 . Измерение температуры проводили в центре ячейки с помощью термопары $\text{W}_{97\%}\text{Re}_{3\%}$ - $\text{W}_{75\%}\text{Re}_{25\%}$. Калибровка давления для использованных ячеек приведена в работах [Litasov, Ohtani, 2009; 2010]. Электронно-зондовый анализ состава фаз проводили на приборе JEOL Superprobe JXA-8800L с использованием специальных методик для анализа карбонатов.

Результаты экспериментов

Основными фазами в обеих системах являются арагонит и магнезит. Магнезит является ликвидусной фазой совместно с силикатами, поэтому расплавы низких степеней плавления обогащены щелочами и кальцием. Доломит присутствует в опытах при 3 и 6.5 ГПа. Диопсид является единственной силикатной фазой, за исключением опытов при 21 ГПа и некоторых при 15.5 ГПа, где он замещается или присутствует совместно с мелилитоподобной фазой, $(Ca,Na)_2(Fe,Mg)Si_2O_7$. Са-перовскит, магнезиовюстит и стишовит образуются вместо диопсида при 21 ГПа (рис. 1).

В Na-системе арагонит содержит до 7 мас.% Na_2O , до 1 мас.% K_2O и до 8 мас.% MgO . Поскольку большая часть натрия концентрировалась в арагоните, другие щелочные карбонаты в натровой системе были обнаружены в незначительном количестве только при низких температурах. Установлено, что максимальная температура стабильности Na-арагонита составляет около $1400^{\circ}C$ при 15 ГПа. При 21 ГПа температура стабильности снижается до $1300^{\circ}C$ (рис. 2).

В экспериментах были установлены несколько щелочных карбонатов, некоторые из которых являются новыми фазами (рис. 1, 3). Новая фаза $K_2Mg_2(CO_3)_3$ (K_2Mg_2) обнаружена в ряде опытов 6.5-10.5 ГПа. Она образует ряд составов, смещенных в сторону другого карбоната $K_2Mg(CO_3)_2$ (K_2Mg) (рис. 3). Последний является важной стабильной фазой как в составе K-карбонатита, так и в составе Na-карбонатита во всем интервале давлений, но главной фазой становится при 10.5-21 ГПа. При этом увеличивается ее температурная стабильность (до $1350^{\circ}C$ при 21 ГПа, рис.2). K_2Mg фаза была обнаружена ранее в экспериментах по синтезу алмаза среди продуктов закалки карбонатного расплава [Taniguchi et al., 1996]. Новая фаза $K_2Ca_4(CO_3)_5$ также присутствует во всем интервале давлений, но становится главной фазой только при давлении 21 ГПа, где ее температурная стабильность в K-карбонатите возрастает до $1250^{\circ}C$. Эта фаза образует ряд составов в сторону арагонита до (возможно, стехиометрического) $K_2Ca_5(CO_3)_6$ (рис. 3). В Na-системе она находится совместно с Na-арагонитом, но при 21 ГПа начинает доминировать над ним. В Na-системе наблюдались также фазы состава $Na_2Mg_2(CO_3)_2$ при 3 ГПа и $750^{\circ}C$, состава шортита $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ при 10 ГПа и $1100^{\circ}C$ и ниеререйта $Na_2Ca(CO_3)$ при 15 ГПа и $1100^{\circ}C$. Составы карбонатитовых расплавов малых степеней плавления обогащены щелочами и кальцием вследствие того, что доломит (при низких давлениях) и магнезит являются ликвидусными фазами (рис. 3).

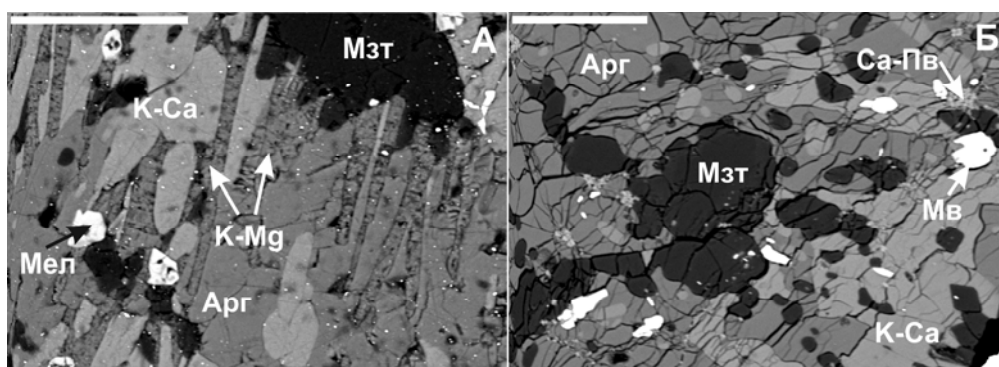


Рис. 1. Микрофотографии образцов Na- и K-содержащих карбонатитов в отраженных электронах. А) K-карбонатит при 15.5 ГПа и $1200^{\circ}C$; Б) Na-карбонатит при 21 ГПа и $1100^{\circ}C$. Фазы: К-Са – $K_2Ca_4(CO_3)_5$, К-Мг – $K_2Mg(CO_3)_2$, Мзт – магнезит, Арг – Na-арагонит (в K-системе – чистый арагонит), Мел – мелилитоподобная фаза (см. текст), Са-пв – Са-перовскит, Мв – магнезиовюстит. Шкала = 50 мкм.

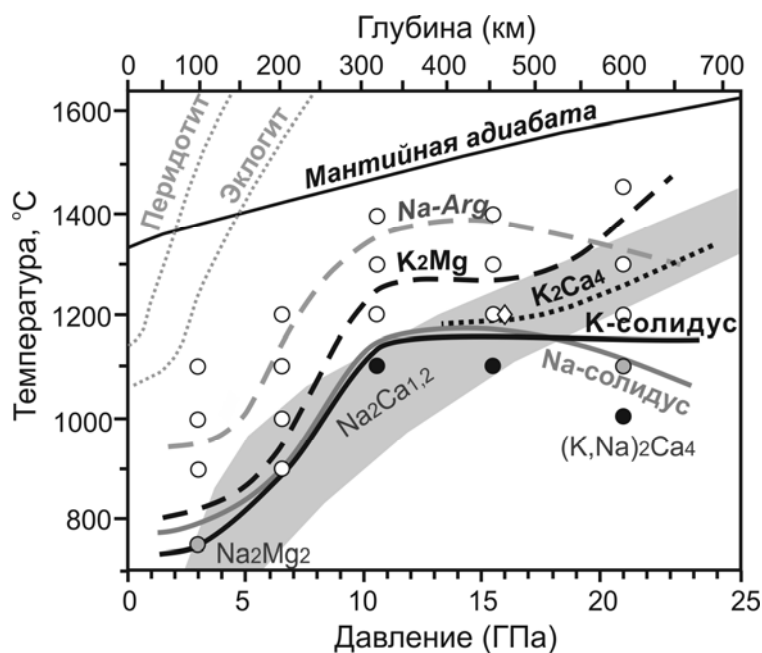


Рис. 2. Результаты экспериментов, положение солидусов и стабильность карбонатных фаз в системах Na- (серые линии) и K-содержащего (черные линии) карбоната при давлениях 3-21 ГПа. Черные кружки – субсолидусные эксперименты, серые – субсолидусные только в Na-системе, белые – частичное плавление. Ромбом показан дополнительный эксперимент при 16 ГПа, используя конфигурацию ячейки для 21 ГПа (для подтверждения положения кривой солидуса при 21 ГПа). Обозначения фаз см. рис.3. Серым полем показаны средние РТ-профили для субдукционных плит. Также показаны линии плавления сухих перидотита и эклогита, а также средняя мантийная адиабата [Литасов, 2011].

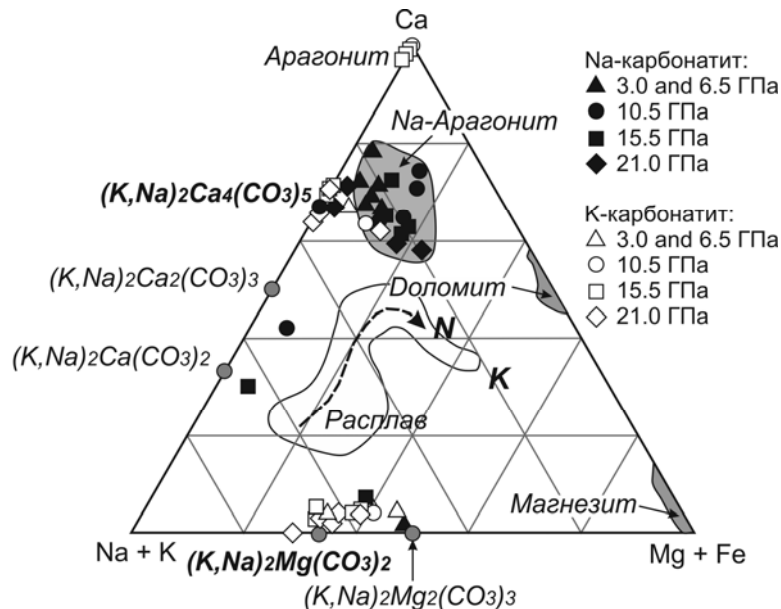


Рис. 3. Состав расплавов и карбонатных фаз на диаграмме Ca–(Mg+Fe)–(Na+K). Буквами N и K показаны исходные составы. Стрелкой показан тренд изменения состава расплавов с увеличением температуры.

Обсуждение результатов

Согласно нашим экспериментам щелочные карбонаты могут субдуцироваться в переходный слой мантии, по крайней мере, в холодных субдукционных зонах. Из-за выполаживания солидуса карбонатсодержащих пород при давлениях выше 10 ГПа

переходный слой может рассматриваться как наиболее важный уровень декарбонатизации. При этом магнезит может оставаться стабильным вплоть до глубин нижней мантии. Длительная субдукция карбонатов в переходный слой и их плавление может иметь следующие следствия: а) сегрегация карбонатитового диапира и его всплытие к границе литосфера-астеносфера, б) просачивание карбонатитового расплава вверх по разрезу, в) восстановление карбонатита при реакции с окружающей мантией (см. [Rohrbach, Schmidt, 2011]). Сценарий, который реализуется в природных условиях, зависит от баланса поступающих в переходный слой карбонатов и буферной емкости окислительно-восстановительных резервуаров.

Согласно нашим расчетам наиболее вероятным является первый механизм – подъем карбонатитовых диапиров по принципу растворения-осаждения. Действительно, скорость инфильтрации выделяющегося при плавлении слэба расплава [Hammouda, Laporte, 2000] в окружающие низкопористые породы на три порядка ниже, чем скорость привноса карбонатов в результате субдукции. Это ведет к сегрегации расплава вдоль границы слэб-мантия. А первый же карбонатитовый диапир полностью окисляет вышележащую восстановленную мантию в процессе подъема с глубины, например, 550 км до глубины 200-250 км. По нашим оценкам, если в переходном слое и верхней мантии ниже 250 км содержится 0.1-0.2 мас.% свободного железа, углерод карбонатитового диапира диаметром 500-1000 м восстановится не более, чем на 30%, следующий диапир проследует вверх без существенных окислительно-восстановительных реакций. Диапиризм в глубинных частях мантии предполагался как эффективный механизм массопереноса не только карбонатных, но и силикатных расплавов [Weinberg, Podladchikov, 1994]. Подъем карбонатитовых диапиров к границе литосферы, где процесс переноса расплавов может меняться на движение по разрывным трещинам или просачивание, вполне подходит для заложения зоны магмогенерации кимберлитов и других щелочных пород, а также является эффективным механизмом образования глубинных алмазов.

Работа поддержана грантами РФФИ №09-05-00917-а, №12-05-00841-а, №12-05-01167-а и Интеграционным проектом СО РАН №97 на 2012-2014 гг.

Литература

- Литасов, К.Д. Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии С–О–Н–флюида по экспериментальным данным // Геология и геофизика. 2011. т.52. С.613-635.
- Hammouda T., Laporte D. Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts // Geology. 2000. V.28. P.283-285.
- Litasov K.D., Ohtani E. Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-Na₂O-CO₂ to the lower mantle depths // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2009. V.177. P.46-58.
- Litasov K.D., Ohtani E. The solidus of carbonated eclogite in the system CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-Na₂O-CO₂ to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle // Earth and Planetary Science Letters. 2010. V.295. P.115-126.
- Rohrbach A., Schmidt M.W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling // Nature. 2011. V.472. P.209-212.
- Sweeney R.J. Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle // Earth and Planetary Science Letters. 1994. V.128. P.259-270.
- Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P., Rabe R., Milledge H.J. Synthesis of cubic diamond in the graphite-magnesium carbonate and graphite-K₂Mg(CO₃)₂ systems at high pressure of 9-10 GPa region // Journal of Materials Research. 1996. V.11. P.2622-2632.
- Weinberg R.F., Podladchikov Y. Diapiric ascent of magmas through power-law crust and mantle // Journal of Geophysical Research. 1994. V. 99B. P.9543-9559.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА МЕТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Лобанов^{1,2} С.С., Гончаров² А.Ф., Литасов¹ К.Д.

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: geoggf@ngs.ru*

²*Геофизическая лаборатория, Институт Карнеги, г. Вашингтон, США*

Введение

Фазовая диаграмма метана при высоких температурах и/или давлениях принципиально важна для понимания различных аспектов эволюции вселенной, планет, зарождения жизни, флюидного режима и плавления пород мантии Земли и т.д. В частности, химические реакции в простых молекулярных системах (метан, вода, аммоний) в условиях высоких температур и сверхвысоких давлений могут определять ряд необычных физических свойств ледяных планет-гигантов (неаксиальное магнитное поле) [Chau et al., 2011]. Отдельного внимания поведение углеводородов в условиях, моделирующих верхнюю мантию Земли (P , T , fO_2), заслуживает с точки зрения проблемы абиогенного синтеза нефти и природного газа, а также образования водно-метановых клатратов [Lollar et al., 2002 и др.]. Учитывая исключительную важность метана, отсутствие надёжных данных по его плавлению при давлениях выше 7 ГПа выглядит удивительным. Такой недостаток информации обусловлен чрезвычайной технической сложностью проведения экспериментов в метансодержащих системах.

Согласно термодинамическим расчётам, углеводороды играют важную роль в мантийном С-О-Н флюиде на глубинах более 120 км (3-4 ГПа). В первую очередь это связано с пересечением, так называемого, водного максимума в координатах $P(T)-fO_2$. На этой глубине (110-120 км [Zhang, Duan, 2009]) предположительно происходит изменение состава С-О-Н флюида с H_2O-CO_2 на H_2O-CH_4 . В то же время непосредственные наблюдения восстановленных флюидов в мантийных минералах довольно редки, что, вероятно, связано со сравнительной редкостью столь глубинных (>150 км) образцов в трубках взрыва. Простейшие термодинамические расчёты в системе С-Н указывают на уменьшение роли насыщенных углеводородов вдоль мантийной адиабаты [Чекалюк, 1967; Зубков, 2001]. Такие расчёты основаны на параметрах, определенных в ограниченном диапазоне T и P .

Моделирование поведения CH_4 при сверхвысоких температурах и давлениях (до 300 ГПа и 6000 К) методами молекулярной динамики предсказывает образование более длинных (C_2-C_8) алканов и/или диссоциацию метана на углерод и молекулярный водород [Ancilotto et al., 1997; Spanu et al., 2011 и др.], что находит экспериментальное подтверждение [Benedetti et al., 1999; Hirai et al., 2009 и др.].

В настоящей работе мы приводим результаты экспериментального изучения поведения метана в области температур до 2000 К и давлений до 80 ГПа с использованием метода алмазных наковален с лазерным нагревом.

Методика экспериментов

Эксперименты проводились в Геофизической Лаборатории Института Карнеги (Вашингтон, США). Для достижения высоких давлений использовались симметричные алмазные ячейки (DAC) с диаметром наковален 300-100 μm . Метан (Airgas, 99,99+) нагнетался в ячейку на специальном стенде газовой загрузки. Давление определялось при комнатной температуре по величине сдвига линии флуоресценции рубина (R1) [Mao, Bell, 1976]. Погрешность составляла ~ 0.1 ГПа. Во всех экспериментах применялся двусторонний нагрев образца с помощью различных ИК лазеров (1060-1075 nm, 200 W), для чего в ячейку помещалась Ir фольга (50 \times 50 \times 5 μm), поглощавшая излучение ИК лазера и нагревавшая окружающий метан. Измерение спектральных характеристик термальной радиации позволяло определять температуру с точностью $\pm 100-200$ К. Основным методом исследования химических реакций являлась Рамановская спектроскопия, совмещённая с

лазерным нагревом. Ar-лазеры различной длины волны (458 и 488 nm) использовались для возбуждения Рамановского излучения. Схема эксперимента в алмазной ячейке показана на рис.1. Подробное описание оптической схемы лазерного нагрева, совмещённого с измерением Рамановского излучения можно посмотреть в работе [Goncharov et al., 2008].

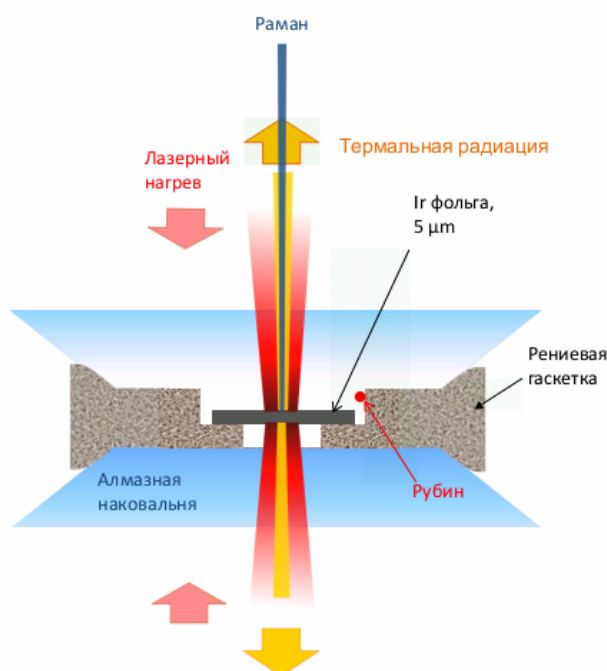


Рис. 1. Схема эксперимента в алмазной ячейке с лазерным нагревом и измерением Рамановского излучения *in situ*.

Для измерения кривой плавления при высоких давлениях нами использовано три различных экспериментальных метода совмещённых с лазерным нагревом: 1 – рентгеновской дифракции (на станции синхротронного излучения GSECARS, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory), 2 – Рамановской спектроскопии, 3 – визуального наблюдения появления фазовой границы.

В качестве основного метода изучения продуктов разложения метана, использована Рамановская спектроскопия. Наблюдения проводились как во время нагрева, так и после охлаждения образца. В общей сложности была сделана 21 загрузка метана, которая позволила провести 43 различных эксперимента по его плавлению и изучению химических реакций при более высоких температурах.

Результаты экспериментов

Температуры плавления метана, полученные с использованием методов рентгеновской дифракции и Рамановской спектроскопии в диапазоне давлений 7-20 ГПа, оказались существенно выше данных по плавлению полученных в алмазных ячейках с внешним нагревом [Yagi, Suzuki, 1990; Abramson, 2011]. С другой стороны, температуры плавления, полученные в экспериментах с визуальным наблюдением фазовой границы твёрдое-жидкое, показали удовлетворительную сходимость с опубликованными работами. Таким образом, кривая плавления метана была измерена в интервале давлений 10-77 ГПа. Рамановские спектры расплавленного метана при $T > T_{пл}$ и давлениях, не превышающих 25-30 Гпа, свидетельствуют об области существования стехиометричной жидкости. При $P > 30$ ГПа плавление происходит с частичным разложением на $C + H_2$. Во всём интервале давлений и $T > 1350-1400$ К происходит формирование более длинных алканов (этан, пропан). При $T \sim 2000$ К формируются углеводороды, содержащие двойную связь (алкены). На рис.2 приводится кривая плавления метана и последующие реакции. Поскольку равновесные

концентрации продуктов преобразования метана не известны, приведённая диаграмма носит кинетический характер, что должно учитываться при её интерпретации.

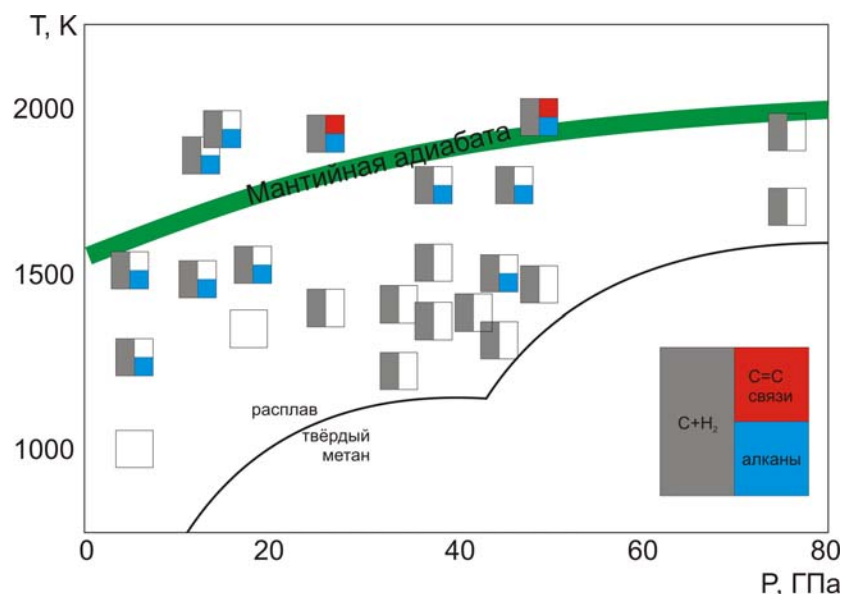


Рис.2. Фазовые соотношения в метановой системе при давлениях до 80 ГПа. Показана средняя адиабата, характеризующая условия в мантии Земли.

Обсуждение результатов и выводы

Несмотря на то, что равновесное соотношение фаз в наших экспериментах неизвестно, можно утверждать, что в интервале Т-Р, соответствующих мантии Земли, различные углеводороды являются неотъемлемой частью восстановленного С-О-Н флюида; Т и Р регулируют их фазовый состав. Появление менее насыщенных углеводородов (по отношению к метану) вдоль мантийной адиабаты всегда сопровождается появлением свободного углерода (графита или алмаза). Вышесказанное свидетельствует об участии восстановленных С-О-Н флюидов в реакциях кристаллизации алмаза (графита) в мантии Земли. Эти и другие вопросы будут освещены в докладе.

Работа проводится в рамках проекта «Deep Carbon Observatory» при поддержке фонда А.П Слоана, поддержана Army Research Office, NASA Astrobiology Institute, а также грантами РФФИ № 09-05-00917-а, № 12-05-00841-а и Интеграционным проектом СО РАН №97 на 2012-2014 гг.

Литература

Зубков. В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы С-Н-Н-О-С в РТ-условиях верхней мантии // Геохимия. 2001. Т.39. С.131-154.

Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии Земли. – Киев: «Наукова Думка», 1967 – 256 с.

Abramson E.H. Melting curves of argon and methane // High Pressure Research. 2011. V.31. P.549-554.

Ancilotto F., Chiarotti G.L., Scandolo S., Tossati E. Dissociation of methane into hydrocarbons at extreme (planetary) pressure and temperature // Science. 1997. V.275. P. 1288-1290.

Benedetti L.R., Nguyen J.H., Caldwell W.A., Liu H., Kruger M., Jeanloz R. Dissociation of CH₄ at high pressures and temperatures: diamond formation in giant planet interiors? // Science. 1999. V.286. P. 100-102.

Chau R., Hamel S., Nellis W.J. Chemical processes in deep interiors of Uranus // Nature Communications. 2011. V.2, doi:10.1038/ncomms1198.

Goncharov A.F., Beck P., Struzhkin V.V., Hemley R.J., Crowhurst J.C. Laser-heating diamond anvil cell studies of simple molecular systems at high pressures and temperatures // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V.69. P. 2217-2222.

Hirai H., Konagai K., Kawamura T., Yamamoto Y., Yagi T. Polymerization and diamond formation from melting methane and their implications in ice layer of giant planets // Phys. Earth Planet. Int., 2009. V.174. P. 242-246.

Lollar B.S., Westgate T.D., Ward J.A., Slater J.F., Lacrampe-Couloume G. Abogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs // Nature. 2002. V.416. P. 522-524.

Mao H.K., Bell P.M. High-pressure physics: The 1-megabar mark on the ruby R1 static pressure scale // Science. 1976. V.191. P. 851-852.

Spanu L., Donadio D., Hohl D., Schwegler E., Galli G. Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures // Proceeding of National Academy of Science USA, 2011. V.108. № 17. P. 6843-6846.

Yagi T., Suzuki H. Melting curve of methane to 4.8 GPa determined by the ruby pressure-temperature marker // Proceeding Japan Academy. 1990. V.66. № 91. Ser.B. P. 167-172.

Zhang C., Duan Z. The model for C-O-H fluid in the Earth's mantle // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. V.73. P. 2089-2102.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ГРАНИТНЫХ ФЛЮИДИЗИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Медведев В.Я., Иванова Л.А.

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: med@crust.irk.ru,

Экспериментальное исследование процессов взаимодействия кислых силикатных расплавов с минералами и изучение их кристаллизации затруднено вследствие высокой их вязкости, что делает необходимым применение прецизионной аппаратуры, осуществляющей весьма медленное и равномерное снижение температуры 0.001 °С/час. Кроме того, при исследовании кристаллизации расплава, равновесного со сложным по составу флюидом, возникают дополнительные проблемы, связанные с изменением состава флюида и расплава по мере снижения температуры и различным выделением ингредиентов флюида в процессе кристаллизации.

Эксперименты проводились с предварительно проплавленным стеклом состава: SiO₂ 75.30%, Al₂O₃ 14.30%, Fe₂O₃ 0.46, FeO 0.34%, MgO 0.09, CaO 0.17%, Na₂O 5.10%, K₂O 3.89%, TiO₂ 0,08%, P₂O₅ 0.01%, MnO н/обн, Cs₂O 0.24%, Cl⁻ 0.015%, сумма = 99.99%. С добавлением в качестве рудных компонентов Li, Rb, Cs, Be, Sn, Pb, Cu, W, Mo по 0.1%; при параметрах: T = 750-900°С, P_{общ} = 1000-3000 атм, составе флюида: H₂O, N₂, CO₂, H₂, длительности 24-700 часов.

Рассмотрено взаимодействие гранитного расплава с силикатными минералами, показано, что во всем исследованном интервале температур и давлений для всех минеральных фаз лимитирующей стадией является диффузия в тонком слое. При этом может происходить преобразование взаимодействующего минерала за счет диффузии некоторых компонентов расплава в минерал (рис. 1). С увеличением длительности эксперимента и изменением состава расплава за счет ассимиляции минерала происходит его кристаллизация с образованием кварц-анортотлазовых сростаний (рис. 2).

Ранее нами предложена методика [Медведев, Иванова, 2008], позволяющая изучать кристаллизацию водно-силикатного расплава в изотермических и изобарно-изотермических условиях за счет снижения в нем концентрации H₂O, как основного компонента, влияющего

на кристаллизацию гранитного расплава. Это позволяет резко снизить требования к аппаратуре, так как существенно легче поддерживать температуру с высокой точностью, чем монотонно снижать ее. Не останавливаясь на конкретном техническом воплощении, укажем,

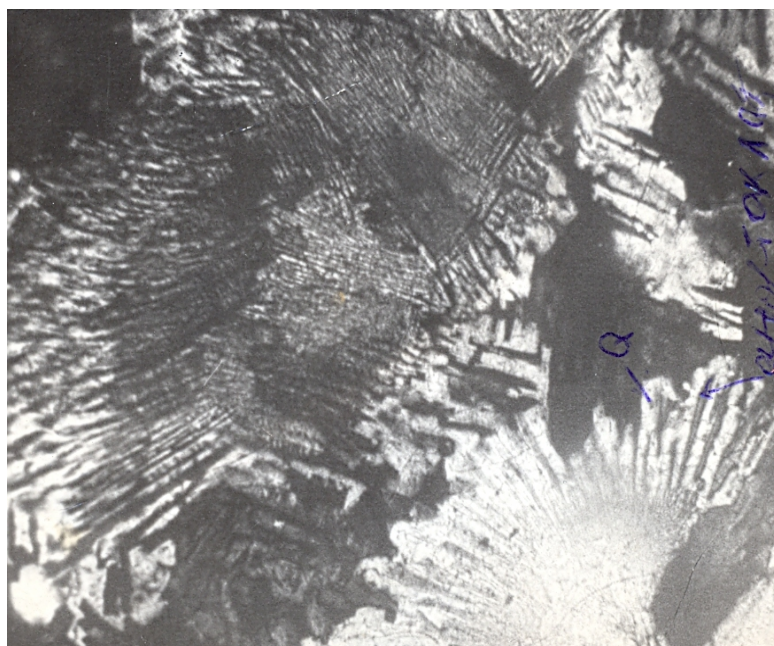
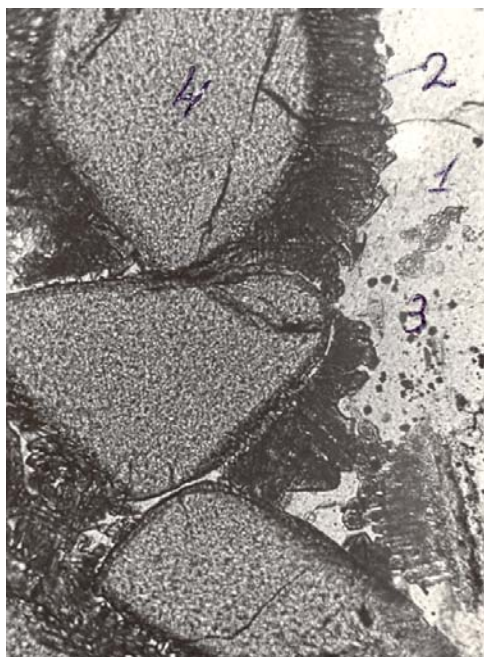


Рис 1. Взаимодействие граната с расплавом. 1 – гранитное стекло, 2 – новообразованный гранат, 3 – высыпки гематита, 4 – исходный гранат.

Рис.2. Кварц-анортоклазовые сростания в расплаве.

что разработана конструкция, которая позволяет при неизменном общем давлении медленно снижать парциальное давление воды в системе. Предполагалось, что над выделением воды из расплава будет осуществляться диффузионный контроль, а кристаллизация начнется с краев образца с дальнейшим распространением ее к центру. В результате экспериментов установлено, что краевая кайма расплава представляет собой зону раскристаллизации пегматоидной структуры шириной 0.1-1 мм, сложенную идиоморфными кристаллами анортоклаза с редкими кварцевыми и кварц-альбитовыми сростаниями на фоне гомогенного стекла. Вдоль границы пегматоидной зоны с основной массой раскристаллизованного стекла наблюдаются «высыпки» рудных минералов, в данном случае при наличии в системе Mo и W - это повеллит, образующий идеальные дипирамидальные кристаллики размером 0.01-0.1 мм (рис. 3). С увеличением длительности экспериментов дальнейшего развития пегматоидной зоны не происходит, а отмечается кристаллизация стекла по всему объему, приводящая в конечном итоге к образованию скелетных кристаллов кварца и кварц-анортоклазовых сростаний. Такая кристаллизация, вероятно, вызвана тем обстоятельством, что коэффициенты диффузии воды существенно зависят от ее концентрации в расплаве, а в этом случае характер распределения летучих будет существенно отличаться от обычного диффузионного профиля [Летников и др., 1993]. То есть для размеров, характеризующих исследуемую систему, содержание воды в расплаве будет, уменьшаясь, усредняться таким образом, что становится возможной кристаллизация по всему объему образца, за исключением расплава, прилегающего к зоне первичной кристаллизации и содержащей малое количество воды. Модификация предложенной методики, за счет ступенчатого сброса давления, позволяет изучать кристаллизацию расплава вокруг образовавшихся полостей в нем (рис. 4).

Исследование раскристаллизации гранитного стекла указанного состава в температурном интервале 500-700°C и давлении 500-1000 атм при различном составе флюида системы H₂O-H₂-NH₃ показало, что в этом температурном интервале осуществляется интенсивная раскристаллизация стекла с образованием плагиоклаза, кварца, тримита,

калиевого полевого шпата и гидрослюд. Степень раскристаллизации закономерно зависит от времени, температуры и объема образца. Отмечается, что фронт кристаллизации в исследуемых условиях является активной зоной, влияющей на распределение рудных компонентов.

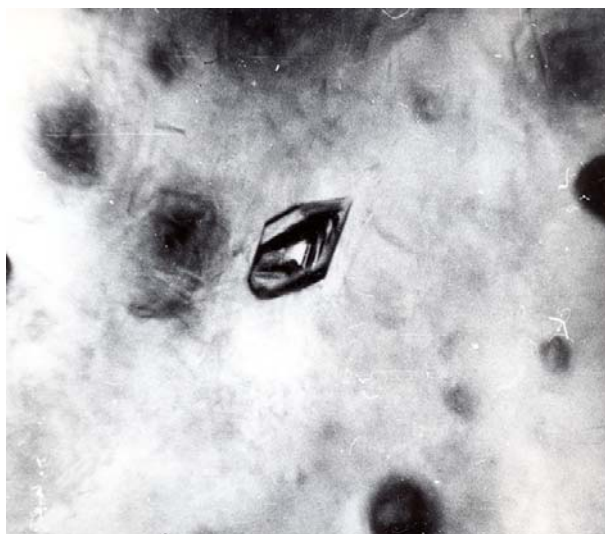


Рис. 3 Повеллит в гранитном стекле.

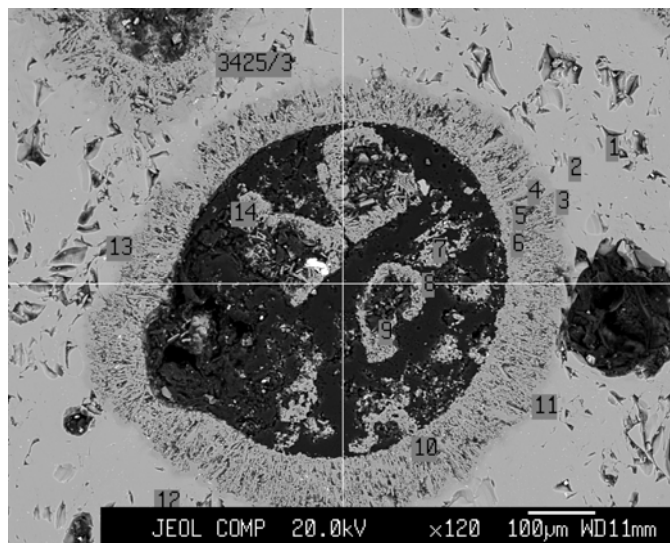


Рис. 4. Кристаллизация расплава вокруг полости.

При изучении даек пегматитов и жильных гранитов, сформировавшихся в апикальных частях малоглубинных флюидизированных ультракислых гранитных массивов, отмечаются явления, характеризующие сброс давления в магматических системах, внедрившихся в трещинную полость, в режиме декомпрессии исходного расплава. Описанные факты указывают на то, что в режиме декомпрессии происходит распад первичного гомогенного расплава с отчетливо наблюдаемыми визуальными явлениями структурной самоорганизации таких динамически неравновесных систем, что выражается в проявлении флюидалности, образовании пегматоидных шлиров и хорошо проявленной гетерогенности по структуре внедрившегося в трещинную полость первично гомогенного расплава. С целью изучения особенностей поведения флюидизированного гранитного расплава в режиме декомпрессии, как примера динамической флюидно-магматической системы [Летников и др., 1990; 1993], нами были проведены эксперименты, моделировавшие природный процесс. Во всех экспериментах исходное гранитное стекло помещалось в открытую платиновую ампулу диаметром 9 мм и реактор, который заполнялся насыщенным при 25°C раствором NaF. После герметизации реактора и необходимой изотермической выдержки при $T=800^{\circ}\text{C}$ и $P=2000-2500$ атм в течение 2-9 часов наступало расплавление гранитного стекла, затем осуществлялся режим декомпрессии с требуемой скоростью или закалка образцов при постоянном давлении и постоянной температуре. Декомпрессия в течение 30-100 минут приводит к увеличению размера столбика расплава до 75 мм. Образцы после экспериментов представляют собой проплавленное зонально структурированное относительно гомогенное стекло с выраженной вертикальной и горизонтальной зональностью образцов, осевая часть которых представлена тонкопористым стеклом с сиреневатым отливом $n = (1.488-1.490)\pm 0.003$. Периферийная часть – более массивное кавернозное голубовато-бирюзовое стекло, переходящее к нижней части образца в воздушнопористую кружевную массу с показателем преломления $(1.492-1.496)\pm 0.003$. В стекле отмечены следовые количества кварца. Часть каверн заполнена тонкодисперсной слюдоподобной триоктаэдрической смешаннослойной минеральной фазой. Отмечено образование сферических обособлений. При малых скоростях декомпрессии в процесс структурирования и образования структурированных зон вовлекается не весь объем расплава. В этих условиях нижняя часть расплава, удаленная от выхода системы, изменяется меньше всего и примерно 1/3 длины

столбика расплава в его придонной части структурирована незначительно. При шоковой декомпрессии, когда сброс давления после выдержки образцов при заданном режиме осуществлялся в течение нескольких секунд, отмечается наибольшее увеличение объема расплава (в 4-4.5 раза). Во всех случаях в разной степени проявлялась самоорганизация флюидизированного расплава по вектору перепада давления. При всех режимах декомпрессии из первоначально однородного расплава с гомогенным распределением всех (в том числе и примесных) элементов образуются четко структурированные системы, отражающие разные режимы самоорганизации исходной флюидизированной матрицы [Летников и др., 2012]. Как правило, это четко выраженные по вертикали зоны.

Первая, самая нижняя зона (одного из экспериментов $T=800^{\circ}\text{C}$, $P=2050$ атм), – наиболее «широкая» (11.8мм) часть вспененного столбика длиной 36 мм представлена легким высокопористым прозрачным стеклом с округлыми ячейками различного диаметра от 0.8 мкм до 0.35 мм. Стекло в ней наименее структурировано и характеризуется объемной дегазацией максимального выноса газа из маловязкого расплава. По мере дегазации по вектору выноса флюида вязкость исходного расплава возрастает, что обуславливает отчетливо проявленные явления самоорганизации и структурирования, столь отчетливо наблюдаемые в природных образцах.

В средней зоне, наиболее «узкой» (10.7мм) части столбика расплава длиной 30 мм, – вертикально тонкоструктурированный материал (стекло) с уплощенными ячейками и полостями, вытянутыми с соотношением длины к ширине от 10:1 до 4:1, размером от 0.2 до 1.5 мм с отдельными «выбросами» до 6 мм. То есть, в этой зоне повсеместно проявляется образование флюидальности, ориентированной по вектору выноса флюида и снижения температуры и давления флюида в системе. Подобная картина характерна для малоглубинных даек, когда самоорганизация флюидизированного расплава приводит к его структурированию и четко выраженной флюидальности.

В самой верхней части исследуемой экспериментальной системы, расширяющийся до максимальной ширины 11.8 мм, столбик расплава (длиной 19 мм) представлен пористым прозрачным стеклом с овальными ячейками и полостями от 0.1 до 10 мм с соотношением длины к ширине 2:1 и изменяющейся морфологией полостей до округлых в самом верху. В этой части экспериментальной системы, где вынос тепла и флюидов максимальны, происходит смена механизмов самоорганизации: на смену флюидальности приходит распад флюидальной системы на отдельные расплавные образования, соответствующие образованию шпиров в верхних частях пегматитов и даек.

Таким образом, в экспериментах показана роль явлений декомпрессии флюидизированных магм в высокоградиентных малоглубинных условиях, что сопровождается процессами самоорганизации и структурирования исходных магм.

Изучено перераспределение La, Ce, Y в гранитном расплаве при осуществлении режима декомпрессии со скоростями от 0.5 до 4000 атм/сек. Первоначально переплавленное гранитное стекло помещалось в платиновую ампулу и реактор, который заполнялся раствором, содержащим редкие земли. После герметизации и необходимой изотермической выдержки осуществлялся режим декомпрессии с требуемой скоростью и закалка образцов. В результате эксперимента при всех режимах декомпрессии из первоначально плотного стекла с гомогенным распределением редких земель образуются флюидизированные системы с тремя достаточно четко выраженными зонами. Рассматривается распределение редких земель в зависимости от скорости декомпрессии и состава флюида. Показано, что в режиме шоковой декомпрессии со скоростями от 1000 до 4000 атм/сек происходит обогащение иттрием остаточного расплава с изменением соотношений La/Y, Ce/Y. В частности, отношение La/Y изменяется от 3.71 до 1.5-1.7.

Литература

Летников Ф.А., Иванова Л.А., Кузнецов К.Е. К проблеме состояния статических и динамических флюидно-магматических систем. В сб.: Эксперимент в минералогии. Труды

XII Всесоюзного совещания по экспериментальной минералогии. – М. Черноголовка.1993. С. 41-50.

Летников Ф.А., Иванова Л.А., Медведев В.Я, Кузнецов К.Е. Экспериментальное изучение процесса самоорганизации флюидизированного гранитного расплава при его декомпрессии // Доклады академии наук. 2012. Т 443. №5. С.617-619.

Летников Ф.А., Кузнецов К.Е., Медведев В.Я К проблеме декомпрессии флюидизированных силикатных расплавов // Доклады академии наук. 1990. Т.313. №3. С. 682-684.

Медведев В.Я., Иванова Л.А. Кристаллизация гранитного расплава при снижении парциального давления H_2O . Материалы международной конференции «Граниты и эволюция Земли: Геодинамическая позиция, петрогенезис и рудоносность гранитоидных батолитов». Улан-Удэ . 2008. С.242-244.

ГЕОХИМИЯ АЗОТА И УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭВОЛЮЦИОННОГО РАЗВИТИЯ СИСТЕМЫ «ВОДА-ПОРОДА»

Павлов¹ С.Х., Чудненко² К.В.

¹*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: spavlov@crust.irk.ru*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: chud@igc.irk.ru*

Острая дискуссия об органическом и абиогенном происхождении углеводородов в значительной степени относится и к азоту. Его поступление в газы пластовых систем из воздуха с инфильтрационными и седиментационными водами из-за низкой растворимости незначительно. Накопление углеводородных газов и газообразного азота в стратиффере связывается с их поступлением из подкоровых глубин в процессе дегазации мантии [Валяев, 1997; Войтов, 1986; Киссин, 2011; Яницкий, 1974 и мн. др.]. Другим, не менее важным, источником газообразного азота является выделяющийся в процессе метаморфизации осадочных пород связанный азот, содержание которого почти на порядок превышает количество органического азота [Волынец и др., 1967; Миловский, Волынец, 1966]. Однако, закономерное увеличение содержания углеводородов и азота с глубиной при приближении к фундаменту наблюдается далеко не везде и не всегда [Воронов, Вишнякова, 1970 и мн. др.].

Большинство исследователей считает одним из основных источников углеводородных газов и газообразного азота органическое вещество пород, при деструкции которого выделяется значительное их количество. Содержание углеводородов и азота в подземных водах и газовых залежах колеблется в широких пределах. Состав газов, растворенных в воде и в газовых залежах, изменяется от метанового до азотного при существенно подчиненном распространении азота. Региональные закономерности распространения углеводородов и азота свидетельствуют, что концентрация азота в подземных водах увеличивается в направлении от окраинных частей нефтегазоносных бассейнов к их внутренним районам, а также в сторону древних внутриплатформенных впадин. Такой тренд совпадает с направлением прогрессирующего метаморфизма пород и деструкции органического вещества [Зорькин, 1973].

Для доказательства своей правоты исследователи привлекают большой фактический материал, полученный с помощью современных методов исследования, ставят эксперименты, делают теоретические расчеты, анализируют геологическое и тектоническое строение. При этом прослеживается избирательный подход к выбору опорных компонентов флюида, участвующих в таких теоретических построениях: углеводородам, углекислоте, азоту или редким газам. Поэтому даже убежденные сторонники органической или

абиогенной гипотез происхождения углеводородов при комплексном рассмотрении состава флюидов для объяснения происхождения каких-либо компонентов водных растворов или газовых залежей бывают вынуждены порой прибегать к привлечению противоположной гипотезы.

Авторы настоящей работы не отвергают возможности поступления каких-либо компонентов водных растворов, обогащенных углеводородными и азотными газами, с восходящими потоками флюидов метаморфического, магматического или мантийного происхождения. Цель исследования – максимально выявить возможности формирования растворов, обогащенных углеводородными или азотными газами в процессе физико-химических взаимодействий в системе «вода–порода». Специалистами признается существование определенной стадийности и зональности в развитии процессов образования газообразных и жидких углеводородов с выделением главной фазы в процессе погружения осадков. Поэтому исследование процессов физико-химических взаимодействий воды проведено с осадочными образованиями различных зон седиментации. Образцы пород для исследования взяты из работы [Ронов и др., 1990], в которой приведены наиболее полные данные о химическом составе главных типов пород земной коры, с определением летучих. Сведения о количестве присутствующего в породах азота взяты из работы [Виноградов, 1962].

Исследование проведено методом минимизации термодинамических потенциалов с помощью программного комплекса «Селектор» [Карпов, 1981] в его последней модификации [Чудненко, 2010] в рамках системы Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–K–Mg–N–Na–P–S–Si–Ti–H–O. В модели представлены все возможные в реальных условиях компоненты водного раствора, газы и твердые фазы, обеспеченные достаточно надежными термодинамическими данными, и появление которых можно ожидать в процессе взаимодействия воды с осадочными породами различных зон седиментации. Углерод в системе присутствует в двух формах: реакционноактивной (аморфный углерод) и наиболее устойчивой в виде графита. Как показали исследования процессов взаимодействия углерода с водой, энергия Гиббса аморфного углерода изменяется в очень широких пределах [Павлов и др., 2008]. В проведенном исследовании значение энергии Гиббса аморфного углерода принято по данным Ю.П. Мельника [1972]. В процессе моделирования масса воды, равная 1 кг, была постоянной, количество взаимодействующей с водой породы последовательно увеличивалось от 10^{-6} до 10^0 кг с шагом изменения показателя степени взаимодействия, равным 0.1. Система, закрытая к атмосфере, исследовалась при температуре и давлении (50°C – 90 бар и 100°C – 250 бар), близких к пластовым условиям альпийского складкообразования.

При взаимодействии воды с породой глинистого состава, содержащей в одном случае аморфный углерод, а в другом графит, формируются сходные, в целом, ряды вторичных минеральных образований. Их отличие заключается в более раннем, перед кварцем, появлении сфена в системе, содержащей аморфный углерод, и в замене кальцита на графит в системе, содержащей графит, который, в отличие от кальцита, появляется раньше – перед анальцимом. Последовательность появления отдельных минералов определяется изменением величины отношения порода/вода.

Формирующиеся в процессе взаимодействия водные растворы, с одной стороны имеют большое сходство, с другой, на определенных этапах взаимодействия у них появляются заметные отличия. По мере взаимодействия воды с породой повышается щелочность растворов и увеличиваются их восстановительные свойства. При высокой степени взаимодействия формируются высокощелочные ($\text{pH}=9.4$) с низким значением (-470 мВ) окислительно-восстановительного потенциала растворы. Величина минерализации растворов с аморфным углеродом достигает 2.2 г/кг H_2O , у растворов с графитом она на 0.2 г/кг H_2O меньше. Изменение основных гидрохимических характеристик растворов имеет нелинейный характер. Процесс этот осложнен различными колебаниями и местами приобретает

инверсионный характер. Все отклонения от линейного характера изменения этих характеристик происходят в момент появления определенных вторичных минеральных фаз.

С первого этапа взаимодействия в растворе присутствуют катионы, содержание которых изменяется в следующей последовательности – $\text{Na} < \text{Mg} < \text{K} < \text{Ca}$. На последующих этапах содержание их равномерно увеличивается. С появлением в твердой фазе клинохлора содержание магния в растворе уменьшается, и он выводится из раствора. Выпадение в твердой фазе аннита приводит к уменьшению интенсивности накопления в растворе калия. Концентрация его понизилась до уровня, близкого к концентрации натрия, и с такой интенсивностью он увеличивался в растворе до момента начала выпадения мусковита, после чего содержание калия уменьшилось до менее 1 мг/кг H_2O . В значительном интервале увеличения степени взаимодействий растворы имели $\text{Na} < \text{K} < \text{Ca}$ состав.

Снижение роста в растворе содержания кальция началось с появлением в твердой фазе фторапатита и сфена, а с выпадением ломонтита его содержание начало уменьшаться и сравнивалось с концентрацией калия. Лидирующим компонентом в растворе становится натрий, равномерное увеличение содержания которого замедлилось лишь с появлением анальцима. Другим значимым компонентом в растворе стал ион аммония, содержание которого на начальных этапах взаимодействия на один-два порядка было ниже других катионов. В значительном интервале взаимодействий содержание его увеличивалось по строго прямолинейной зависимости, и лишь при увеличении степени взаимодействия (в растворах графита раньше, а в растворах аморфного углерода существенно позже) накопление его в растворе замедляется. Тем не менее, концентрация его достигает высоких, 100 и более мг/кг H_2O , значений.

Кремний в формирующихся растворах присутствует в форме силикатного иона и кремниевой кислоты. Сера представлена только гидросульфидным ионом. Существенной особенностью формирующихся растворов является то, что при высоком содержании этих элементов в исходной породе, они очень слабо представлены в растворе. Общее содержание кремния не превышает 25, а серы 0.5 мг/кг H_2O . В рассмотренных системах эти элементы концентрируются в твердой фазе.

На начальных этапах взаимодействия, при низкой минерализации растворов, они имеют гидрокарбонатно-силикатный состав. С увеличением степени взаимодействия и повышением минерализации роль силикатных ионов понижается и ведущими анионами в растворе становятся гидрокарбонатные, а затем и карбонатные ионы. Геохимическими барьерами для этих компонентов раствора являются анкерит, родохрозит и в растворах графита – графит, а в растворах аморфного углерода кальцит. Появление первых минералов в твердой фазе замедляет накопление гидрокарбонатных и карбонатных ионов в растворе, а вторых – ведет к уменьшению их содержания. В растворах графита содержание гидрокарбонатных и карбонатных ионов на завершающих этапах взаимодействий существенно ниже, чем в растворах аморфного углерода.

Рост в растворе содержания фтора и хлора прямо пропорционален массе взаимодействующей с водой породы. На завершающих этапах взаимодействий эти компоненты становятся главными в растворе. Концентрация ионов фтора регулируется фторапатитом и флюоритом. Влияние первого слабо выражено. С появлением флюорита накопление фтора в растворе прекращается, и содержание его начинает уменьшаться. Хлор в исследованном интервале взаимодействий не образует вторичных минеральных фаз. На завершающих этапах взаимодействий, когда содержание гидрокарбонатных ионов заметно уменьшается, хлор становится не только ведущим, но и главным компонентом раствора.

Увеличение концентрации растворенных веществ и изменение кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий определяется не только поведением какого-либо конкретного элемента и его соединений, но и совокупным влиянием всех растворенных частиц: комплексных ионов, оксидов, солей, кислотных, основных и амфотерных соединений. Содержания этих компонентов изменяются в пределах нескольких порядков от величин, не определяемых классическими методами анализа, до значений, достигающих

десяти и более мг/кг H₂O. В первой половине исследованного интервала взаимодействий комплексные характеристики растворов аморфного углерода и графита практически идентичны. Во второй половине и, особенно, на завершающих этапах взаимодействий в растворах аморфного углерода повышаются минерализация и рН и существенно понижается Eh.

При большом сходстве ионно-солевого состава растворов кардинальные отличия имеются в их газовом составе. В растворах графита практически отсутствуют углеродные газы. Содержание диоксида углерода не превышает десятых долей, а метана 10 мг/кг H₂O. Количество растворенного азота достигает более 500 мг/кг H₂O. В растворах аморфного углерода концентрация растворенного азота не превышает 40 мг/кг H₂O. Зато здесь на завершающей стадии взаимодействий азот образует газовую фазу, максимальный объем которой равен 450 мг/кг H₂O. В растворах аморфного углерода интенсивное развитие получает метан. Он имеет высокие концентрации в представительном интервале взаимодействий, а максимальные значения превышают 1000 мг/кг H₂O в растворе и 4700 мг/кг H₂O в газовой фазе, газовый фактор равен 8.

Увеличение температуры и давления в системе приводит к повышению минерализации и заметному подкислению растворов. В растворе аморфного углерода содержание метана не изменилось, но проявилось его фракционирование – увеличилось количество в растворе и уменьшилось в газовой фазе.

Таким образом, взаимодействие воды с породой, содержащей аморфный углерод или углерод в форме графита, приводит к формированию метановых, азотно-метановых или азотных вод.

В выполненном нами ранее исследовании процессов взаимодействия в системе «углерод–вода» [Павлов и др., 2008], развивающей концепцию гидролитического диспропорционирования органического вещества [Helgeson et. al., 1993], рассмотрен механизм формирования углекислых и метановых гидрокарбонатных натриевых растворов в простых абстрагированных моделях, в которых величина рН задается искусственно. Результаты данного исследования показывают, что рассмотренные процессы протекают в природных гетерогенных мультисистемах при взаимодействии воды с осадочными породами, содержащими углерод в различных формах.

Образование метана может происходить не только в результате биохимических, термических и термокаталитических превращений органического вещества, но и в процессе его гидролитического диспропорционирования. Соотношение между азотом и метаном в растворе зависит от формы углерода, содержащегося в осадочных образованиях.

Литература

- Валяев Б. М. Углеводородная дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений // Геология нефти и газа. 1997. № 9. С.30-37.
- Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571.
- Войтов Г. И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах // Журнал всесоюзного химического общества. 1986. т. XXXI. вып. 5. С. 533-540.
- Вольнец В. Ф., Задорожный И. К., Флоренский К. П. Об изотопном составе азота в земной коре // Геохимия. 1967. № 5. С. 587-593.
- Воронов А. Н., Вишнякова Г. И. Закономерности распределения азота в подземных флюидах // Советская геология. 1970. № 2. С. 50-59.
- Зорькин Л. М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. – М: Недра. 1973. – 224 с.
- Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука. 1981. – 247 с.

Киссин И. Г. О влиянии флюидных систем консолидированной коры на дегазацию Земли и образование нефти // Доклады Академии наук. 2011. Т. 440. № 1. С. 72-76.

Мельник Ю.П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Справочник. – Киев, Наукова Думка. 1972. – 96 с.

Миловский А. В., Волынец В. Ф. Азот в метаморфических породах // Геохимия. 1966. № 8. С. 936-942.

Павлов С.Х., Карпов И.К., Чудненко К.В. Взаимодействие углерода с водой в условиях полного и метастабильного термодинамического равновесия // Водные ресурсы. 2008. т. 35. № 4. С. 456-466.

Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. – М.: Наука. 1990. – 182 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академ. изд-во «Гео». 2010. – 287 с.

Яницкий И.Н. О механизме формирования гелиеносных газов // Советская геология. 1974. № 11. С. 53-66.

Helgeson, H.C., Knox, A.M., Owens, C.E., and Shock, E.L., Petroleum, Oil Field Waters, and Authigenic Mineral Assemblages: Are They in Metastable Equilibrium in Hydrocarbon Reservoirs? // Geochim.Cosmochim. Acta, 1993. V. 57. P. 3295-3339.

ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ С ЖЕЛЕЗОМ И МЕДЬЮ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В.

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: palyan@igm.nsc.ru

Л.В. Таусон особое внимание уделял рассмотрению вопросов связи магматизма и рудообразования, изучаемых с геохимических позиций [Таусон, 1979]. Результаты геохимических исследований показывают, что повышенные концентрации Au и Ag в породах и рудах наиболее часто связаны с сульфидами железа и меди. Эти сульфиды присутствуют в рудах различного генезиса – от типично магматогенного, метаморфогенного до гидротермального и в зоне окисления. До сих пор нет единой точки зрения на формы нахождения золота и серебра в этих соединениях [Cook, Chryssoulis, 1990; Таусон и др., 1996; Simon et al., 2000]. Многие исследователи в последнее время отдают предпочтение не изоморфному вхождению благородных металлов в сульфиды, а наличию микродисперсных фаз [Castor, Sjöberg, 1993; Лодейщиков, 1968; Чантурия, 2003; Жмодик и др., 2008]. Исследования состава сульфидных руд месторождений Норильского рудного района свидетельствуют, что высокие концентрации Au и Ag [Czamanske et al., 1992; Служеникин, Мохов, 2002] связаны с собственными минералами благородных металлов, присутствующими в виде микровключений в Cu-Fe-сульфидах. Помимо твердых растворов Au-Ag и Au-Ag-Cu установлены и сульфиды серебра, золота и меди [Служеникин, Мохов, 2010; Спиридонов, 2010]. В последние годы большое внимание уделяется изучению поведения благородных микроэлементов при кристаллизации сульфидных расплавов цветных металлов [Ebel, Naldrett, 1996; Fleet et al., 1993; Mungall et al., 2005; Barnes et al., 2006; Синякова, Косяков, 2006].

Основной целью настоящей работы является исследование поведения Au и Ag, а также выявления минеральных форм этих благородных металлов при кристаллизации сульфидных расплавов, содержащих Cu и Fe. Изучение их форм нахождения в сульфидных рудах цветных металлов представляет интерес как для понимания особенностей рудогенеза, так и для решения вопросов высокой извлекаемости золота и серебра из сульфидных руд.

Исходные составы исследуемых систем Fe–Ag–Au–S и Cu–Fe–Ag–Au–S представляли смесь элементарных веществ, взятых в следующих мольных пропорциях - 1m FeS₂ или 1m CuFeS₂ + 0.1m Ag_{1-y}Au_y (где y=0.05, 0.2, 0.4 и 0.8). Учитывая опыт предыдущих исследователей, изучавших поведение благородных металлов в системе Cu-Fe-S и получивших фазы Au и Ag [Кравченко, Нигматулина, 2009; Синякова и др., 2010] размером на уровне или ниже предела разрешения электронного микроскопа, мы увеличили количества Ag и Au в системе, что позволяло получить их самостоятельные минеральные фазы и определить их состав. Заданные весовые соотношения Ag/Au варьировали в интервале от 10 до 0.1. Смеси заданных составов помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали в атмосфере аргона до давления 0.00001 бар, запаивали и медленно нагревали до 1050°C, выдерживали в течение 12 часов, а затем охлаждали до 150°C и отжигали 3 дня с последующим выключением печи. Продукты кристаллизации расплава были изучены методами оптической и электронной микроскопии. Химический состав фаз определяли на микроанализаторе «Camebax-Micro» и электронных сканирующих микроскопах LEO-1430VP и JSM-6510LV (JEOL Ltd) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350+ «Oxford Instruments Analytical» (ИГМ СО РАН).

Таблица 1.

Результаты исследования твердых фаз, полученных при кристаллизации сульфидных расплавов разного состава и температуре отжига 150°C.

№	Исходный состав Системы, Ag/Au (масс.отношения)	Состав синтезированных фаз		
		Основные фазы	Au-Ag сульфиды	Au-Ag сплавы (N _{Au})*
Ag_{2-x}Au_xS		Система Ag-Au-S		
1	x=0.1; Ag/Au=10 Ag _{1.9} Au _{0.1} S		Ag _{1.99} S (Ac) Ag _{1.80} Au _{0.20} S(ss)	Au _{0.46} Ag _{0.54} (600)
2	x=0.4; Ag/Au=2 Ag _{1.6} Au _{0.4} S		Ag _{1.63} Au _{0.37} S(ss) Ag _{2.96} Au _{1.10} S ₂ (Uy)	Au _{0.56} Ag _{0.44} (690)
3	x=0.8; Ag/Au=0.75 Ag _{1.2} Au _{0.8} S		Ag _{2.90} Au _{0.98} S(Uy) Ag _{1.00} Au _{0.87} S ₂ (Pet)	Au _{0.68} Ag _{0.32} (800)
4	x=1.6; Ag/Au=0.125 Ag _{0.4} Au _{1.6} S	S	Ag _{0.82} Au _{0.93} S(Pet)	Au _{0.94} Ag _{0.06} (960)
1mFeS₂+0.1mAg_{1-y}Au_y		Система Fe–Ag–Au–S		
5	y=0.05; Ag/Au=10 FeAg _{0.095} Au _{0.005} S ₂	Fe _{0.99} S _{2.01} (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po)	Ag _{2.1} S _{0.9} (Ac) Ag _{1.6} Au _{0.2} Fe _{0.1} S _{1.1} (ss)	-
6	y=0.2; Ag/Au=2 FeAg _{0.08} Au _{0.02} S ₂	FeS ₂ (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po)	Ag _{2.9} Au _{0.9} Fe _{0.1} S _{2.1} (Uy) Ag _{1.0} Au _{0.25} Fe _{0.02} S _{1.0} (ss)	Au _{0.62} Ag _{0.22} Fe _{0.16} (750)
7	y=0.4; Ag/Au=0.75 FeAg _{0.06} Au _{0.04} S ₂	FeS ₂ (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po)	Ag _{2.8} Au _{0.9} Fe _{0.1} S _{2.1} (Uy) Ag _{0.9} Au _{0.9} Fe _{0.05} S _{1.2} (Pet)	Au _{0.87} Ag _{0.09} Fe _{0.04} (930)
8	y=0.8; Ag/Au=0.125 FeAg _{0.02} Au _{0.08} S ₂	FeS ₂ (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po) S	Ag _{0.9} Au _{0.9} Fe _{0.1} S _{1.1} (Pet)	Au _{0.83} Ag _{0.09} Fe _{0.08} (920)
1mCuFeS₂+0.1mAg_{1-y}Au_y		Система Cu–Fe–Ag–Au–S		
9	y=0.05; Ag/Au=10 CuFeAg _{0.095} Au _{0.005} S ₂	CuFeS ₂ (Cpy) Cu ₅ FeS ₄ (Ag-Brnt)	AgCuS (Stm)	Au _{0.90} Ag _{0.10} Cu _{0.01} (940) Ag _{0.99} Fe _{0.01}
10	y=0.2; Ag/Au=2 CuFeAg _{0.08} Au _{0.02} S ₂	CuFeS ₂ (Cpy) Cu ₅ FeS ₄ (Ag-Brnt)	AgCuS (Stm)	Au _{0.74} Ag _{0.25} Cu _{0.01} (830) Ag _{0.94} Fe _{0.04} Cu _{0.02}
11	y=0.4; Ag/Au=0.75 CuFeAg _{0.04} Au _{0.06} S ₂	CuFeS ₂ (Cpy) Cu ₉ Fe ₉ S ₁₆ (Mh) Cu ₅ FeS ₄ (Ag-Brnt)	AgCuS (Stm)	Au _{0.54} Ag _{0.41} Cu _{0.05} (600) Ag _{0.97} Au _{0.02} Cu _{0.01}

Минимальный уровень определения элементов составляет 0.05 мас. % для золота и серебра и 0.02 мас. % – для железа, меди и серы. Твердофазные продукты кристаллизации расплава опытов были изучены рентгенографическими методами.

Составы твердых фаз, полученных в экспериментах в системе Fe–Ag–Au–S [Пальянова и др., 2012] и Cu–Fe–Ag–Au–S, в сравнении с данными для системы Ag–Au–S [Пальянова и др., 2011] приведены в таблице 1. Установлено, что в системе Fe–Ag–Au–S в продуктах кристаллизации преобладают сульфиды железа. Они представлены моноклинным пирротином ($\text{Fe}_{0.47}\text{S}_{0.53}$ или Fe_7S_8) и пиритом (FeS_2). Сульфиды золота и серебра (низкотемпературные модификации) присутствуют во всех синтезированных образцах. В зависимости от величины исходных массовых отношений серебра и золота образуются акантит ($\text{Ag}/\text{Au} = 10$), твердые растворы $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ ($\text{Ag}/\text{Au} = 10, 2$), ютенбогаардит ($\text{Ag}/\text{Au} = 2, 0.75$) и петровскит ($\text{Ag}/\text{Au} = 0.75, 0.12$) (рис. 1б). Для них характерны примеси железа до 3.3 мас. %. Ксеноморфные микро- (< 1-5 мкм) и макрозерна (5-50 мкм) Au–Ag сульфидов расположены в пирите или между зернами пирита и пирротина. Высокопробное золото установлено в экспериментах с исходными составами при $\text{Ag}/\text{Au} \leq 2$. Оно концентрируется в виде округлых микровключений или в сростании с Au–Ag сульфидами в пирите, реже сосредоточено на границе зерен между пиритом и пирротинном. В его состав входит до 5.7 мас. % Fe. На основе изучения структуры синтезированных образцов и взаимоотношений фаз установлена последовательность их кристаллизации. Предполагается, что при ~ 1050 °C существует железо-сульфидный расплав L_1 ($\text{Fe}, \text{S} \gg \text{Ag}, \text{Au}$), золото-серебро-сульфидный расплав L_2 ($\text{Au}, \text{Ag}, \text{S} \gg \text{Fe}$) и L_S (жидкая сера). При охлаждении из расплава L_1 происходит образование пирротина, при дальнейшем снижении температуры кристаллизуются высокопробное золото (микрочерна из L_1 , макрозерна из L_2) и Au–Ag сульфиды (микрочерна из L_1 , макрозерна из L_2). Пиррит образуется после кристаллизации сульфидов золота и серебра по перитектической реакции ($\text{FeS} + L_S = \text{FeS}_2$) при ~ 743 °C. Завершается процесс кристаллизацией элементарной серы.

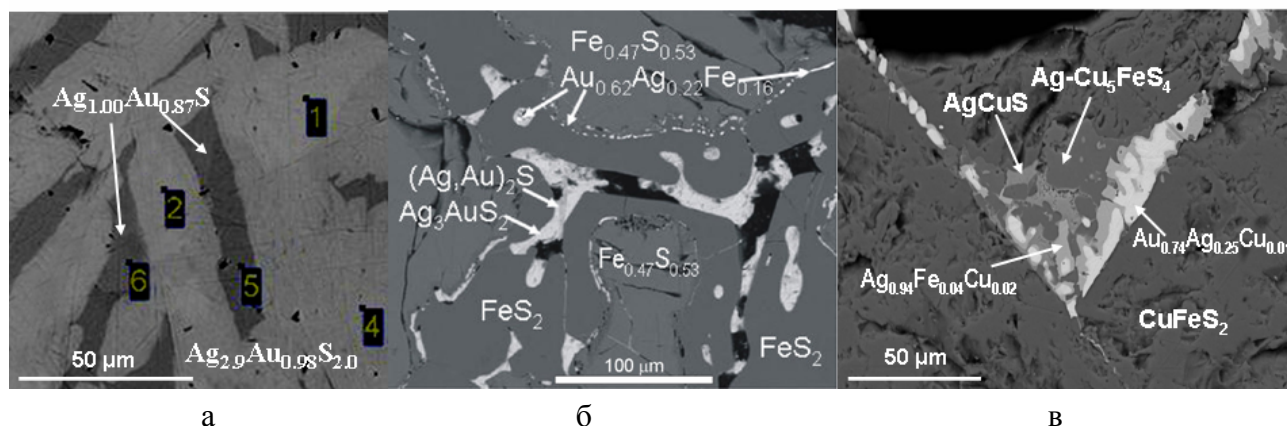


Рис. 1. Фазы, синтезированные в экспериментах с исходным составом $\text{Ag}_{1.2}\text{Au}_{0.8}\text{S}$ (а), $\text{FeAg}_{0.08}\text{Au}_{0.02}\text{S}_2$ (б) и $\text{CuFeAg}_{0.08}\text{Au}_{0.02}\text{S}_2$ (в). $\text{Ag}/\text{Au} = 2$. Фото в отражённых электронах.

Твердые фазы, полученные в экспериментах в системе Cu–Fe–Ag–Au–S, представлены преимущественно халькопиритом CuFeS_2 (85-90%) и борнитом Cu_5FeS_4 (10-15%). Мойхукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ обнаружен в эксперименте с исходным составом $\text{CuFeAg}_{0.04}\text{Au}_{0.06}\text{S}_2$ ($\text{Ag}/\text{Au} = 2$) (5%). Установлено, что Au–Ag сплавы присутствуют во всех образцах и содержат микропримеси Cu или Fe от 0.1 до 1.5 мас.%, при этом пробность золота ($N_{\text{Au}} = \text{Au}/(\text{Au} + \text{Ag} + \text{Fe} + \text{Cu}) * 1000\%$) возрастает от 600 до 940‰ по мере уменьшения количества серебра и величины Ag/Au отношений в системе. В продуктах синтеза установлены также зерна Au–Ag сплавов зонального строения (внешняя зона обогащена серебром, внутренняя – золотом) (рис.1в). Сульфид меди и серебра – штрмейерит (AgCuS) обнаружен во всех синтезированных образцах системы Cu–Fe–Ag–Au–S (табл.1). Халькопирит содержит микропримеси Au и Ag до 0.2 мас.%, для борнита характерны только примеси Ag до 4 мас.%.

Минералы золота и серебра располагаются на границах зерен сульфидов железа и меди и на поверхности образцов.

Сравнение данных, полученных для системы Cu-Fe-(Ag-Au)-S, с результатами экспериментов в системе Fe-(Au-Ag)-S и Au-Ag-S с идентичными соотношениями Ag/Au показало, что в системе с медью вместо сульфидов золота и серебра – ютенбогаардтита, петровскаита, акантита и их твердых растворов образуются - штрмейерит и самородные формы золота и серебра с небольшими примесями меди или железа. На основе представленных данных можно прогнозировать возможность нахождения сульфидов золота, серебра и меди в сульфидных рудах магматогенного генезиса и дальнейшее их переотложение в гидротермальных и гипергенных процессах. Сульфиды золота и серебра являются устойчивой формой и, по-видимому, доминируют над самородной, особенно в пиритсодержащих рудах с высокими Ag/Au отношениями и отсутствуют в медистых рудах с халькопиритом и борнитом. В последних возможно присутствие штрмейерита наряду с самородными золотом и серебром.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН и ДВО РАН № 48.

Литература

Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С. Золотоконцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса). – Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2008. – 304 с.

Кравченко Т.А., Нигматулина Е.Н. Экспериментальное исследование форм нахождения Au и Ag в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава // Новые данные о минералах. 2009. № 44. С. 56-65.

Лодейщиков В.В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов. – М.: Недра, 1968. – 203 с.

Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В. Образование сульфидов золота и серебра в системе Au-Ag-S // Геология и геофизика. 2011. №4. С. 568-576.

Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В. Сульфидные и самородные формы золота серебра в системе Fe-Au-Ag-S (экспериментальные данные) // Геология и геофизика. 2012. Т.53. №4. С. 321-329.

Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Золото и серебро в месторождениях Норильского района // Мат-лы Всерос. Симп. «Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов». М. 2002. С. 326-330.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Направленная кристаллизация расплава состава CuFeS₂ с микропримесями благородных металлов // Теория, история, философия и практика минералогии: Мат-лы IV Международного минералогического семинара, Сыктывкар, 17-20 мая 2006 г., Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 287-288.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Кох К.А., Кочерешко П.Г. Исследование фрагмента диаграммы плавкости системы Cu-Fe-S-(Au) в области первичной кристаллизации MSS и ISS // XVI Росс. Совещ. по эксперимент. минералогии. Тез. Докл. Черноголовка, 2010. С.114-115.

Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Золото и серебро в Pt-Cu-Ni и Pt рудах Норильского района, распределение и формы нахождения // Мат-лы Всерос. конф. «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». 2010, М.: ИГЕМ РАН, т. II. С. 212-214.

Спиридонов Э.М. Минералы ряда золото-серебро магматогенных норильских сульфидных руд // там же. С. 229-232.

Таусон В.Л., Миронов А.Г., Смагунов Н.В. и др. Золото в сульфидах: состояние проблемы форм нахождения и перспективы экспериментальных исследований // Геология и геофизика. 1996. Т.37. №3. С. 3-14.

Таусон Л.В. Магматизм и рудообразование. – М.: Наука, 1979. – 36 с.

Чантурия В.А. Прогрессивные технологии обогащения руд комплексных месторождений благородных металлов // Геология рудных месторождений. 2003, Т.45. № 4. С.321-328.

Barnes S.-J., Cox R.A. and Zientek M.L. Platinum-group element, gold, silver and base Metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia // *Contrib. Mineral Petrol.* 2006. V.152. P.187-200.

Castor S.B., Sjoberg J.J. Uytendogaardtite, Ag_3AuS_2 , in the Bullford mining district, Nevada // *Can. Miner.* 1993. V.31. P.89-98.

Cook N.J., Chryssoulis S.L. Concentrations of 'Invisible Gold' in the Common Sulfides // *Can. Miner.* 1990. V.28. P. 1-16.

Czamanske G.K., Kunilov V.E., Zientek M.L. et al. A proton-microprobe study of magmatic sulfide ores from the Noril'sk-Talnakh district, Siberia // *Can. Miner.* 1992. V.30. P. 249-287.

Ebel D.S., Naldrett A.J. Fractional crystallization of sulfide ore liquids at high temperature // *Econ. Geol.* 1996. V.91. P. 607-621.

Fleet M.E., Chryssoulis S.L., Stone W.E. and Weisener C.G. Partitioning of Platinum-Group Elements and Au in the Fe-Ni-Cu-S System - Experiments on the Fractional Crystallization of Sulfide Melt // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 1993. V.115(1). P. 36-44.

Mungall J.E., Andrews D.R.A., Cabri L.J., Sylvester P.J., Tubrett M. Partitioning of Cu, Ni, Au, and platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide melt under controlled oxygen and sulfur fugacities // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V.69. P. 4349-4360.

Simon G., Kesler S.E., Essene E.J. and Chryssoulis S.L. Gold in porphyry copper deposits; experimental determination of the distribution of gold in the Cu-Fe-S system at 400 to 700°C // *Econ. Geol. and the Bull. of the Soc. of Econ. Geologists.* 2000. V. 95(2). P. 259-270.

СВОДНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ПЕТРОХИМИЧЕСКИХ ЛИТОТИПОВ КРИВОРОЖСКО-КРЕМЕНЧУГСКОЙ СТРУКТУРНО-ФАЦИАЛЬНОЙ ЗОНЫ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Покалюк В.В.

*Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, г. Киев,
e-mail: pvskan@ukr.net*

Систематизация и типизация накопленной к настоящему времени геохимической и петрохимической информации по разнообразным геологическим комплексам особенно актуальны сейчас в связи с высокой стоимостью аналитических работ по определению химического состава пород и минералов. В современных условиях количество отбираемых и анализируемых проб как научно-исследовательскими, так и производственными геологическими организациями на Украине резко сократилось по сравнению с периодом 1980-х и даже 90-х годов. Поэтому уже имеющиеся разрозненные в опубликованных и фондовых источниках геохимические и петрохимические материалы представляют особую ценность. Наряду с этим, в нынешних условиях с появлением мощных статистических пакетов программ для ПЭВМ, в особенности программ факторного и кластерного анализов с обширными средствами визуализации результатов, появилась возможность быстро и эффективно на качественно новом уровне проводить петрогеохимическую систематизацию и типизацию различных ассоциаций горных пород для решения самых разнообразных геологических задач. Эти методы дают необходимую основу для качественного и количественного определения петрохимических литотипов, которые используются в дальнейших петрогенетических исследованиях.

Петрохимическая систематизация вулканогенных и осадочно-вулканогенных пород весьма актуальна при изучении осадочного и осадочно-вулканогенного литогенеза в его наиболее общих аспектах и, в частности, при решении многих проблемных вопросов геологии древних метаосадочных и метаосадочно-вулканогенных комплексов докембрия. Основные направления, решаемые при этом, таковы: 1 – изучение вещественного состава и

типизация по петрохимическим параметрам пород и породных ассоциаций; 2 – палеотектонические, палеофациальные, палеоклиматические реконструкции на петрохимической основе; 3 – корреляции процессов седиментогенеза, вулканизма и магматизма по петрохимическим критериям; 4 – металлоносность и перспективная оценка на различные виды полезных ископаемых; 5 – отдельные вопросы петрологии (петрохимическое моделирование генерации и дифференциации магм, эволюция осадочных серий и проч.). Весьма актуальна проблема петрохимической систематизации пород песчано-глинистого ряда для метаморфизованных кластолитов докембрия и сравнения их с неметаморфизованными эквивалентами. Это связано с совершенствованием петрохимических классификаций для целей палеофациальных и палеоклиматических реконструкций, что, в свою очередь, непосредственно имеет важное значение при прогнозировании ряда ценных полезных ископаемых. Начальную основу петрохимической и геохимической типизации, на наш взгляд, должна составлять горная порода на уровне отдельной литофации (к примеру для осадочных пород – песчаники русловые, пойменные, литоральные и пр.; для вулканитов – лавы, туфы, туффиты, силы и пр.). Такой подход позволяет максимально приблизиться к пониманию и отражению реальных геологических процессов.

Основной нашей задачей являлось определение основных петрохимических литотипов внутри конкретных свит стратифицированных раннедокембрийских комплексов Криворожско-Кременчугской зоны Украинского щита в общей совокупности метаосадочных и метавулканогенных пород, их количественных соотношений и взаимосвязей и на этой основе получение выводов литолого-фациального, формационного, корреляционного и палеогеотектонического характера. При этом проводилось сравнительное изучение вариаций химических составов как отдельных литотипов, так и их естественных парагенетических ассоциаций (формаций).

Была проведена систематизация и типизация обширного банка данных по породам и породным парагенезисам Криворожско-Кременчугской структурно-фациальной зоны Украинского щита (ККСФЗ) методами многомерной статистики с использованием факторного и кластерного анализов; составлен сводный перечень петрохимических литотипов метаморфических пород ККСФЗ, включающий объекты разных последовательных иерархических уровней – от сложных породных комплексов, свит, формаций, горизонтов до отдельных литофаций и литотипов. Важное место было уделено изучению количественных соотношений петрохимических литотипов и их взаимосвязей. Такой степени детальности системные петрохимические исследования были проведены в отношении плагиогранитоидных комплексов фундамента ККСФЗ, метапород латовского горизонта (свиты), новокриворожской, скелеватской, саксаганской, гданцевской и глееватской свит ККСФЗ, а также талькового горизонта и горизонтов предлатовского и предскелеватского метазювита на плагиогранитах фундамента и метавулканитах новокриворожской свиты [Кулиш и др. 2007, 2008, 2009; Покалюк, Кулиш, 2004]. Выделенные петрохимические литотипы проинтерпретированы с точки зрения литологии, фациальных и тектонических условий накопления. Совместный анализ значений различных модулей с использованием данных о средних составах петрохимических литотипов (кластеров) основных стратиграфических подразделений позволил оценить петрохимическую эволюцию вулканизма и седиментогенеза в течение всей раннедокембрийской истории ККСФЗ.

Петрологическая характеристика метаосадочных и метавулканогенных и комплексов ККСФЗ опирается на банк собранной и использованной петрохимической информации, включающей 1244 полных химических силикатных анализов. Распределение анализов по стратиграфическим и структурно-вещественным подразделениям отражено в таблице.

Распределение химических анализов и петрохимических литотипов
по стратонам и комплексам ККСФЗ

Стратоны и комплексы ККСФЗ	Количество химических анализов	Количество элементарных эталонных петрохимических литотипов
Гранитоиды обрамления ККСФЗ	223	15
Предлатовско-предновокриворожский остаточный метаэлювий на плагиогранитоидах фундамента (мезоархей)	15	3
Латовский горизонт (свита) (мезоархей)	44	5
Новокриворожская свита (мезоархей)	261	32
Предскелеватский остаточный метаэлювий на вулканитах новокриворожской свиты (рубеж между археем и протерозоем)	17	3
Скелеватская свита (палеопротерозой)	102	14
Тальковый горизонт (палеопротерозой)	50	8
Саксаганская свита (палеопротерозой)	214	12
Гданцевская свита (палеопротерозой)	126	30
Глееватская свита (палеопротерозой)	192	15
	Всего – 1244	Всего – 137

Проведенная типизация и систематизация обширного банка петрогеохимических данных на основе методов многомерной статистики с составлением сводного перечня эталонных петрохимических литотипов способствует совершенствованию общей систематики метаморфических пород ККСФЗ, что актуально для практической геологии при проведении геолого-съемочных, поисково-разведочных работ, решении вопросов корреляции метаморфизованных стратифицированных комплексов. Это позволяет также на качественно новом уровне решать вопросы эволюции осадочных и вулканических процессов, палеофациальных, палеотектонических и палеоклиматических реконструкций в раннем докембрии, что имеет большое значение для уточнения и конкретизации прогноза и поисков ряда ценных полезных ископаемых.

Литература

Кулиш Е.А., Покалюк В.В., Яценко В.Г. Петрохимия раннепротерозойских метакластолитов нижней свиты Кривбасса в связи с условиями их седиментации. – Киев: Логос, 2007. – 76 с.

Кулиш Е.А., Покалюк В.В., Яценко В.Г., Великанова О.Ю. Вулканизм и седиментогенез зеленокаменного этапа раннедокембрийской истории Кривбасса. – Киев: Салютис, 2008. – 146 с.

Кулиш Е.А., Покалюк В.В., Яценко В.Г. Петрохимия талькового горизонта криворожской серии // Минералогический журн. 2009. Т.31. №3. С. 39-54.

Покалюк В.В., Кулиш Е.А. Геология и литогенез досаксаганских метаморфических комплексов Криворожского железорудного бассейна. – Киев: ЛОГОС, 2004. – 245 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЗОЛОТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ФЛЮИДА С ПОРОДАМИ ОСНОВНОГО И КИСЛОГО СОСТАВА

Прокофьев¹ В.Ю., Акинфиев¹ Н.Н., Зорина² Л.Д., Прокофьева¹ А.В.

¹*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва, e-mail: vpr@igem.ru*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: irazor@rambler.ru*

Оценка влияния вмещающих пород на процесс рудоотложения является трудной задачей, поскольку этот эффект при изучении природных месторождений трудно вычленивать из многих факторов гидротермального процесса, влияющих на процесс рудоотложения. Термодинамическое моделирование в многокомпонентной системе с изменением отдельных параметров может дать ключ к пониманию границ и механизмов влияния на рудоотложение состава окружающих пород. Нами выбран для моделирования процесс образования золотых руд в среде контрастных по составу магматических пород: габброидов и гранитоидов. В качестве модельного объекта выбрано Дарасунское рудное поле, хорошо изученное во многих отношениях. Надо отметить, что имеется достаточно большое количество других месторождений золота, локализованных в магматических породах.

Дарасунское поле приурочено к блоку магматических пород палеозойского возраста и включает в себя три месторождения: Дарасун, Теремкинское и Талатуй. Руды месторождений Теремкинское и Талатуй полностью локализованы в основных породах, в то время, как наиболее крупное месторождение рудного поля – Дарасун, находится наполовину в породах основного состава, а наполовину – в породах кислого состава.

В серии работ было показано [Прокофьев и др., 2008, 2010; Prokofiev et al., 2009; 2010 и др.], что месторождения золота Дарасунского рудного поля представляют собой фрагменты единой флюидно-магматической рудообразующей системы, расположенные на разном расстоянии от магматического очага и различающиеся минеральным составом руд, физико-химическими параметрами рудоотложения и составом рудообразующего флюида.

Выбор состава модельного золотоносного магматического флюида основывался и на данных изучения состава флюидных включений в кварце высокотемпературных руд месторождения Талатуй [Prokofiev et al., 2010], которые наиболее близки по составу к начальному магматогенному флюиду. Окисленная и восстановленная формы серы во флюиде были взяты в концентрациях, совпадающих с оценками этих соединений в магматогенном флюиде эпитермально-порфирировых систем, которые приведены в статье [Heinrich, 2005]. В качестве состава модельных пород выбраны средние составы габброидов кручининского комплекса и гранитоидов крестовского комплекса, которые являются рудовмещающими для золотых руд района.

Термодинамическая модель основана на рассмотрении равновесий в 15-ти компонентной системе: Na–K–Ca–Mg–Al–Fe–Cu–Ag–Au–Si–C–S–Cl–O–H. Расчёты проводились с помощью программного комплекса HCN (версия 4.4) [Шваров, 2008], предназначенного для исследования равновесий в мультисистемах. К программе был подключена расширенная база термодинамических данных компонентов *DPRONS98* [Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997; Bastrakov et al., 2004]. Для описания поведения Au-, Ag- и Cu-содержащих компонентов гидротермального флюида использовалась сводка [Акинфиев, Зотов, 2001]. Коэффициенты активности компонентов раствора рассчитывались по уравнению Дебая-Хюккеля во втором приближении [Helgeson et al., 1981].

Моделирование проводилось методом проточного политермического ступенчатого реактора [Гричук, 2000 и др.], на каждой ступени которого достигается частичное равновесие раствора с породой. Параметром этого частичного равновесия в данной работе является отношение массы раствора W , прореагировавшего с массой свежей породы R .

Состав раствора, поступающий в очередной «реактор», представляет собой раствор, пришедший в термодинамическое равновесие с породой на предыдущем шаге.

Изучено взаимодействие гидротермального золотоносного флюида магматического происхождения с магматическими породами составов, соответствующих габбро и гранодиориту. Это взаимодействие моделировалось путем изменения соотношения вода/порода ($\lg W/R$) при температуре 450°C и давлении 1 кбар. Расчетные равновесные минеральные ассоциации (кварц, пирит, халькопирит, самородное золото), соответствующие наблюдаемым в природе, отвечают значениям логарифма отношения вода/порода (т.е. $\lg W/R$) = 2.4 ... 0.8. Именно при этих параметрах проводилось дальнейшее геохимическое моделирование при снижении температуры.

Термодинамическое моделирование показало разный характер изменения растворимости золота уже на первом этапе – при взаимодействии золотоносного гидротермального магматогенного флюида (т.е. изменении параметра $\lg W/R$) с породами основного и кислого составов при температуре 450°C .

При взаимодействии золотоносного гидротермального магматогенного флюида с породами основного состава наблюдается монотонное уменьшение концентрации золота в растворе, сопровождающееся изменением рН и летучести кислорода в растворе (рис. 1). По породам основного состава развиваются калишпатизация и пропилитизация, действительно наблюдающиеся на месторождениях района. Осаждение самородного золота начинается в конце стадии калишпатизации и продолжается при образовании более поздних пропилитов с флогопитом, что также соответствует ситуации на модельном месторождении Талатуй.

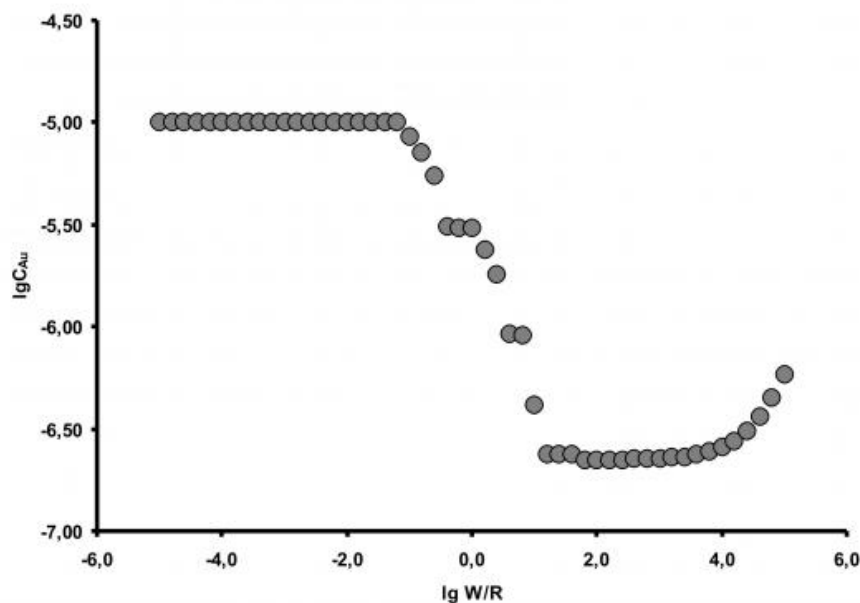


Рис. 1. Изменение растворимости золота в модельном растворе в зависимости от соотношения вода/порода ($\lg W/R$) при взаимодействии с габброидами.

При взаимодействии золотоносного гидротермального магматогенного флюида с кислыми породами наблюдается минимум растворимости золота (рис. 2), свидетельствующий о существовании оптимального диапазона отношений вода/порода для осаждения золота из раствора при его взаимодействии с породами. Причем, в случае избытка воды в модельной системе образуется минеральная ассоциация кварц-серицит-пирит (березиты), характерная для окolorудных метасоматитов на многих месторождениях золота, локализованных в гранитоидах. При недостатке воды в модельной системе появляются гранат и диопсид вместе с кальцитом, т. е. образуются породы, аналогичные скарнам, часто встречающимся на порфировых месторождениях с золотом.

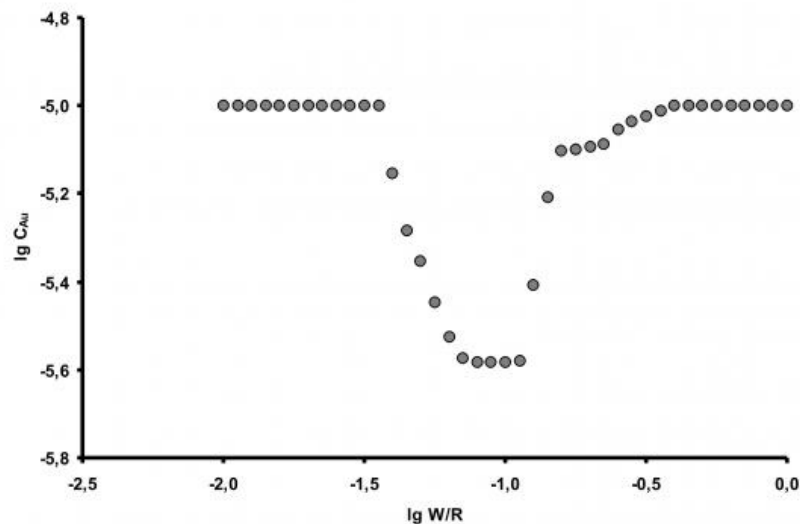


Рис. 2. Изменение растворимости золота в модельном растворе в зависимости от соотношения вода/порода ($\lg W/R$) при взаимодействии с гранитоидами.

Моделирование дальнейшего процесса взаимодействия раствора с породами, сопровождаемое уменьшением температуры, показало ступенчатый характер рудообразующего процесса с образованием двух генераций золота, что хорошо согласуется с данными минералогических исследований золотых руд месторождений Дарасунского рудного поля.

Проведенное моделирование подтвердило наличие взаимосвязи между образованием промышленных скоплений золота в породах кислого состава и возникновением оптимальных гидродинамических условий в области рудоотложения, которые могут быть выражены соотношением вода/порода.

Исследования выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 12-05-01083-а и № 11-05-12070фи-м) и проекта Международной геологической корреляции Юнеско IGCP 540.

Литература

Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. Термодинамическое описание хлоридных, гидросульфидных и гидроксокомплексов Ag(I), Cu(I) и Au(I) в диапазоне температур 25-500°C и давлений 1-2000 бар // *Геохимия*. 2001. № 10. С. 1-17.

Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. – М.: Научный мир, 2000. – 304 с.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Винокуров С.Ф., Зорина Л.Д., Чернова А.Д., Кряжев С.Г., Краснов А.Н., Горбачева С.А. Золоторудное месторождение Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): химический состав, распределение редких земель, изучение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах рудных жил // *Геология рудных месторождений*. 2010. № 2. С. 91-125.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Зорина Л.Д., Гарофало П., Гричук Д.В., Селектор С.Л. Флюидный режим Дарасунской рудообразующей системы на разных уровнях глубинности // *Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS*. М.: ИГЕМ РАН, 2008. Том. 2. С. 108-112.

Шваров Ю.С. HCH: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // *Геохимия*. 2008. № 8. С. 834-839.

Bastrakov E., Shvarov Y., Girvan S., Cleverley J., Wyborn L. FreeGs: web-enabled thermodynamic database for modeling of geochemical processes // *Dynamic Earth: Past, present and future: Abstracts of the 17th Australian geol. Convention*. Hobart (Tasmania), 2004. № 73. P. 52.

Heinrich C.A. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: a thermodynamic study // *Mineralium Deposita*. 2005. № 39. P. 864-889.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal and standard and relative molal properties to 600 C and 5 kb // *Amer. J. Sci.* 1981. V. 281. P. 1249-1516.

Prokofiev V.Y., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Baksheev I.A., Grichuk D.V., Krasnov A.N., Selector S.L. Vertical mineralogical-geochemical zoning of Mesozoic Transbaikalia fluid-magmatic gold systems // *Large igneous Provinces of Asia, Mantle Plumes and Metallogeny. Abstracts of the international symposium. Novosibirsk, 2009.* P. 251-254.

Prokofiev V.Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Grichuk D.V., Selector S.L. Fluid Inclusion Constraints on the Genesis of Gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia), Russia // *Economic Geology*. 2010. V. 105. №2. P. 395-416.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: Correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. № 5. P. 907-950.

Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P.1359-1412.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМЫ «СОЛЕННЫЕ ВОДЫ-ДОННЫЕ ОСАДКИ» В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА

Пшеникова Н.А., Бычинский В.А.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: pshennikova@jgc.irk.ru*

Наилучший путь к пониманию эволюции озер – это междисциплинарный подход к их изучению. Солёные озера подобны океанам, только меньших размеров, что делает их более уязвимыми к внешним воздействиям, включая климатические изменения. Но это, в свою очередь, играет положительную роль в их изучении. За непродолжительный период существования озер можно наблюдать всю историю развития озера, самые разнообразные процессы, изменяющие и состав озерных вод, и состав донных осадков.

Озера существуют неравномерно. Особенно много встречаются в северной части, к югу – реже. Встречаются озера на любых высотах, бывают любых размеров. Объектом наших исследований являются озера Баргузинской впадины. Баргузинская впадина отделена от Байкальской котловины Баргузинским хребтом, с юго-востока – Икатским хребтом, на юго-западе – Шаманским, а на северо-востоке – соединением Баргузинского, Икатского, Северо- и Южно-Муйского хребтов, расположена в республике Бурятия между 53°27' и 54°52' с.ш., 109°41' и 111°00' в.д. Впадина входит в бассейн реки Баргузин. На ее территории насчитывается более 1000 озер. Озера Баргузинской долины отличаются довольно большим разнообразием по химическому составу воды – пресные, содовые и солёные [Замана, 1979; 1988].

Основная задача данной работы – определить с помощью физико-химической модели, как влияют сезонные периоды (зима-лето) на изменение состава вод и минералогии донных отложений солёных озер Баргузинской впадины на примере озера Большое Алгинское [Исаев, 2006; Обожин и др., 1984; Складорова, 2004]. Расчет равновесного состава вод и донных отложений солёных озер выполнен с помощью программного комплекса «Селектор» [Карпов и др., 2001]. Результаты термодинамического моделирования гидрогеохимических

процессов позволят дать корректное объяснение эволюции озер Баргузинской долины, что и является научной задачей нашей работы.

Для решения поставленной задачи сформирована динамическая модель, представленная тремя взаимодействующими системами – резервуарами (рис. 1).

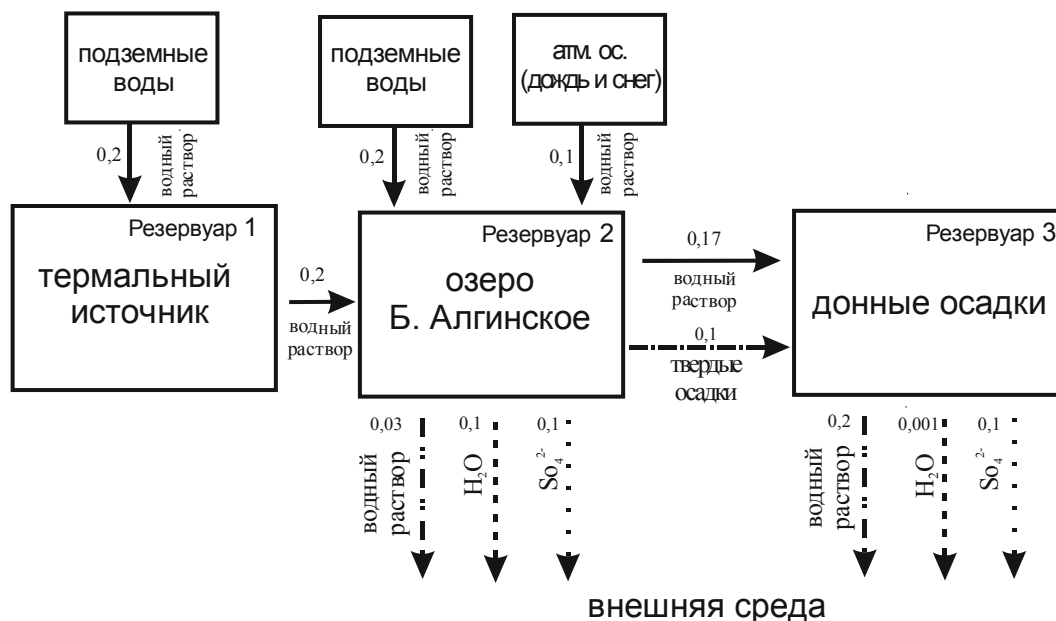


Рис. 1. Блок-схема физико-химической модели «подземные воды – соленые озера» (цифрами показана массовая доля фазы)

Первый резервуар – это источник подземных вод, питающий второй резервуар – озеро Большое Алгинское. Из второго резервуара озерные воды, поступают в третий резервуар – донные отложения, насыщенные поровыми водами.

В первый резервуар на каждом этапе времени из внешней среды поступает заданное количество подземных вод. Количество поступающей воды определяется величиной стока во второй резервуар для того, чтобы общая масса и химический состав первого резервуара на всех этапах моделирования оставались постоянными. Во второй резервуар, дополнительно к растворам термального источника (первого резервуара), поступают подземные воды и атмосферные осадки. Количество атмосферных осадков определялось на основе региональных метеорологических данных. А количество подземных вод задано так, чтобы компенсировать сток в третий резервуар и испарение. Из второго резервуара во внешнюю среду, согласно сезонно-климатическим условиям, выносятся заданные количества растворенных веществ, H_2O в виде пара, сульфатов в виде растворенного SO_4^{2-} и минеральных фаз в виде твердого осадка. В третий резервуар поступают озерные воды из второго резервуара, которые частично захораниваются в донных отложениях, а частично поступают в подземные воды, что соответствует гидрогеологическим условиям.

С помощью этого приема имитируются процессы испарения и вымораживания. Температурный режим второго и третьего резервуаров отражает климатические условия региона: зима $0^{\circ}C$, лето $12^{\circ}C$.

В настоящей модели подвижные фазы разделены на 4 группы: 1 группа представлена водным раствором, 2 группа – твердыми фазами, 3 группа – компонентом H_2O (растворитель), 4 – ионом SO_4^{2-} . Модель максимально приближена к природным условиям, характерным для аридного климата Баргузинской впадины. Химический состав модели представлен следующими компонентами: Al–Ar–C–Ca–Cl–F–Fe–K–Mg–Mn–N–Na–P–S–Si–H–O, которые с необходимой полнотой отражают химический состав озерных и подземных вод Баргузинской впадины. Общее число вероятных компонентов, включенных в модель – 318, из них – 123 водных, 18 газов и 177 твердых фаз.

Число сезонов зима-лето, под которыми в модели мы понимаем циклы, определялось по достижению в резервуарах неизменного состояния, по которому можно определить направление гидрогеохимической эволюции исследуемого объекта. Например, каким образом будут накапливаться в донных отложениях минеральные фазы, маркирующие зимние и летние периоды.

Предварительный анализ результатов показывает, что в накоплении аутигенных минералов в донных отложениях соленых озер Баргузинской впадины существуют сезонные отличия. Главной причиной отличий являются особенности криогенной эвапоритизации. В условиях резкоконтинентального климата процесс испарения может преобладать над поступлением подземных и термальных вод, основным источником озерных вод как в летнее, так и в зимнее время.

Минеральный состав донных отложений, накапливаемых в летнее и зимнее время, отличается. В зимний период вследствие образования льда, минерализация раствора возрастает. Однако рассчитанная минерализация равновесного со льдом раствора оказывается ниже природной. Наряду с вымораживанием продолжается процесс испарения льда. Поэтому в модели из озерных вод удаляется как водный раствор в целом, так и отдельно компонент H_2O . Сезонное изменение минерализации озерных вод связано с тем, что в летний период образуются флюорапатит, флюорит, аморфный кремнезем, а в зимний – гипс, мирабилит, шенит. Образование отличных минеральных ассоциаций, отвечающих зимним и летним условиям, происходит главным образом за счет того, что в подземных водах, взаимодействующих с озерными водами, при различных температурах растворимость таких компонентов, как Ca, Na, F, S, C существенно изменяется. В зимний период минерализация водного раствора становится равновесной (неизменной) за меньшее число циклов обмена веществом между резервуарами, чем в летний.

Литература

Замана Л.В. Формирование озер и болот Баргузинской впадины. – В кн.: История озер в СССР. Ч. 2 (материалы к 5-му Всесоюзному симпозиуму). Иркутск, 1979. – С. 116-119.

Замана Л.В. Мерзлотно-гидрогеологические и мелиоративные условия Баргузинской впадины. Новосибирск: Наука, 1988. – 126 с.

Исаев В.П. Природные газы Баргузинской впадины. – Иркутск: Иркутский ун-т, 2006. – 220 с.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Кулик Д.А. и др. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001. Т. 42, №11. С. 1207-1219.

Обожин В.Н., Богданов В.Т., Кликунова О.Ф. Гидрохимия рек и озер Бурятии. – Новосибирск: Наука, 1984. – С. 81-92.

Склярова О.А. Геохимия и генезис озер Приольхонья (Западное Прибайкалье) // Дисс. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 2004. – 121 с.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПИРИТА СОВРЕМЕННЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

Рычагов¹ С.Н., Давлетбаев¹ Р.Г., Щегольков² Ю.В.

¹*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский,
e-mail: rychn@kscnet.ru, rawil@bk.ru*

²*ЦНИГРИ Роснедра Минприроды России, г. Москва, e-mail: schegolkov@inbox.ru*

Широко известно, что пирит является одним из основных рудных минералов эпи- и мезотермальных Au-Ag-полиметаллических и др. месторождений. Свойства пирита, образующегося в современных гидротермальных и гидротермально-магматических системах областей четвертичного вулканизма, как минерала-концентратора рудных элементов менее изучены [Зотов и др., 1972; Рычагов и др., 1998; Современное..., 1992]. Авторы настоящего сообщения обратили особое внимание на эту проблему в связи с детальным исследованием в последние годы гидротермальных глин зоны гипергенеза геотермальных аномалий (термоаномалий, термальных полей) [Рычагов и др., 2008]. Послойное опробование толщи гидротермальных глин, перекрывающих зоны восходящего потока газо-гидротермальных флюидов, показало, что эта толща является сложным комплексным геохимическим барьером благородных, цветных, черных, щелочных и др. металлов [Рычагов и др., 2010]. Пирит является одним из минералов, активно формирующихся во всей толще глин или в приповерхностном горизонте «синих глин» (насыщенных пиритом). Прежде всего, с этим горизонтом и с пиритом связывают повышенные концентрации Au, Ag, As, В, Hg, редких щелочных и редкоземельных элементов на субаквальных (сульфидных [Пампура, 1985]) геохимических барьерах на термальных полях [Структура..., 1993]. При этом изучение состава и структуры кристаллов пирита на микрозонде «Camebax» и другими методами не выявило соответствующих высоких концентраций золота, серебра и др. элементов внутри зерен минерала. Это обстоятельство и исследования В.Л. Таусона с коллегами, проводимыми на примере синтезированных в гидротермальных условиях пирита и пирротина [Таусон и др., 2006], стимулировало изучение сорбционных свойств поверхности зерен пирита геотермальных систем [Рычагов, Щегольков, 2011].

Состав поверхности зерен пирита, образованного в толще гидротермальных глин Нижне- и Верхне-Кошелевской термоаномалий и термальных полей Паужетского геотермального месторождения (Южная Камчатка), изучен методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) в ФГУП ЦНИГРИ. Монофракции кристаллов пирита размером 0.1-0.63 мм монтировали на углеродистую электропроводящую двустороннюю клейкую ленту и затем вводили в аналитическую камеру. РФЭ-спектрами охарактеризованы выборки зерен (от 500 до 700 штук) монофракций пирита, выделенных из различных частей разреза толщи гидротермальных глин. Оже-спектры сняты с поверхности единичных кристаллов пирита, в отдельных случаях с использованием травления образцов аргоновой плазмой при энергии ионного пучка 2 кэВ и токе эмиссии 20 мА.

Методы РФЭС и ЭОС обладают высокой локальностью по глубине (0.5-5 нм, в зависимости от условий съемки спектров) и позволяют анализировать химический состав микро- и нанослоев на поверхности образцов. Характерной особенностью зерен пирита является наличие в их поверхностных слоях высоких концентраций азота, титана и кремния (прежде всего, для Нижне-Кошелевской термоаномалии). Данные РФЭС свидетельствуют о том, что Ti и N химически не связаны между собой, а представляют различные соединения на поверхности зерен пирита. Ti находится в форме диоксида (TiO₂), N – в восстановленной форме (N–H и C–N связи), Si может находиться в силикатной форме, либо в виде аморфного кремнезема. Оже-спектры показывают резкое снижение интенсивности пика Si (до фоновых значений) и уменьшение пика при 387 эВ в области наложения линий Ti и N в процессе ионного травления поверхности зерен пирита в течение 40 минут. Это возможно в случае одновременного (согласованного) уменьшения

концентраций Si и одного из двух вышеуказанных элементов. Таким элементом является титан. Si и Ti – это родственные (литофильные) элементы, окисленное состояние Ti более соответствует оксидно-силикатному слою, чем восстановленный азот. Для титана характерно образование малорастворимых гидратов состава $n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. В связи с этим происходит соосаждение титана вместе с кремнием. Но азот в восстановленной форме (например, связанный в аммиаке, который характерен для парогидротерм Нижне-Кошелевского геотермального месторождения) не образует химических соединений с SiO_2 . Исходя из времени травления и средней скорости распыления силикатов и кремнезема (1.5 \AA/сек), мощность оксидно-силикатного слоя не превышает первые сотни нанометров [Рычагов, Щегольков, 2011]. Очевидно, что Ti и Si входят в одну минеральную фазу пленочного типа, выделившуюся на поверхности зерен пирита.

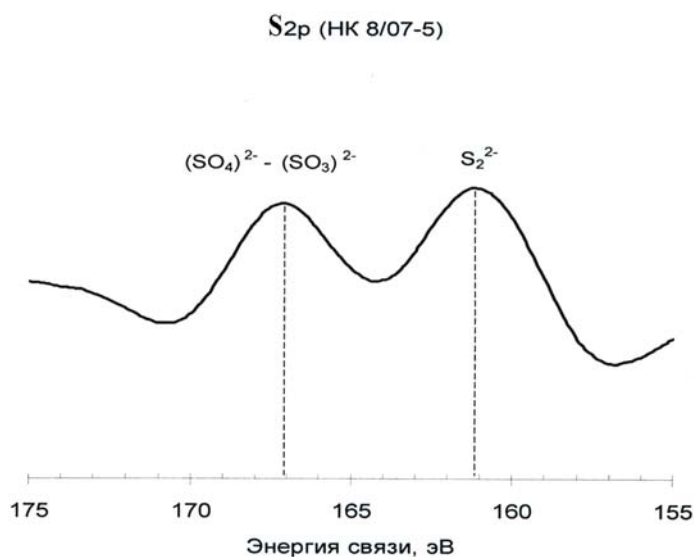
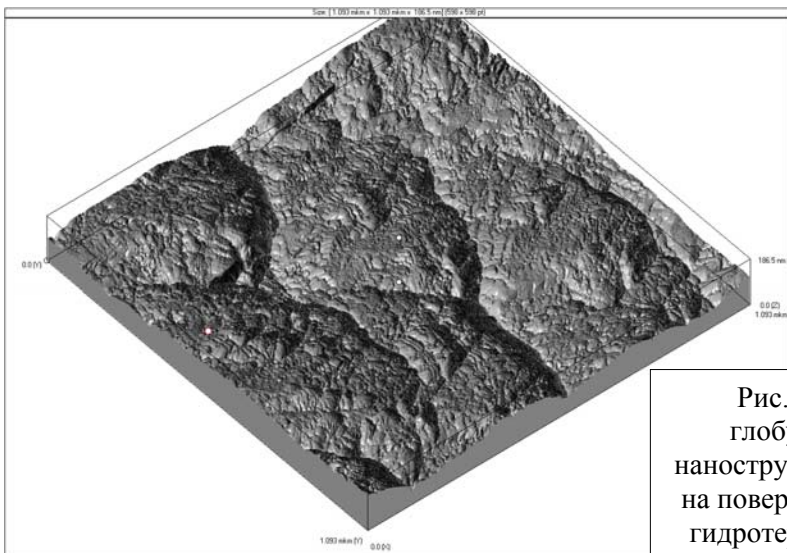


Рис. 1. S_{2p} фотоэлектронные спектры, демонстрирующие химическое состояние серы на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии (разрез НК-8/07, слой 5).

S_{2p} фотоэлектронные спектры всех проанализированных проб монофракций пирита характеризуются двумя пиками в интервалах E_{св} 167-168 эВ и 160.5-161.5 эВ. Первый отвечает промежуточному состоянию серы между сульфатом и сульфитом. Второй пик характеризуется большой полушириной, что может указывать на присутствие двух форм серы: моносulfидной и, вероятно, дисulfидной (рис. 1). Ранее В.Л. Таусоном с коллегами обнаружена сера в дисulfидной, моносulfидной и (реже) полиsulfидной формах на естественной поверхности синтезированного и природного пирита, а также показано присутствие пирротиноподобной неавтономной фазы [Таусон и др., 2008]. Последняя характерна для более высокотемпературных и более глубинных (мезо-

термальных) рудных месторождений [Таусон и др., 2009]. По-видимому, и для пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии, образующейся под влиянием глубинного флюида, можно предполагать присутствие пирротиноподобной фазы в тончайшей минеральной пленке на поверхности зерен пирита, что согласуется и с наличием в составе пленки восстановленного азота.

В Fe_{2p} спектрах также отмечаются два пика в интервалах E_{св} 707.5-709 эВ и 711-712.5 эВ, что с учетом вышеприведенных данных по химическому состоянию серы интерпретируется как результат присутствия тиосульфата Fe на поверхности зерен пирита. Как правило, на окисленной поверхности пиритов превалируют окси-сульфатные (E_{св} S_{2p} = 168-170 эВ) соединения железа, а количество сульфид-ионов (E_{св} S_{2p} = 160-162 эВ) является незначительным. Вероятно, тиосульфат-ион появляется в результате «мягкого» окисления пирита гидросульфит-ионом (HSO_3^-), аналогично может окисляться пирротин (FeS). В более жестких условиях (окисление растворенным в воде кислородом) окисление происходит до сульфатов [Бусев, Симонова, 1975]. Стабильность тиосульфат-ионов может быть обеспечена за счет восстановительного потенциала среды. О восстановительных свойствах флюидов Нижне-Кошелевской термоаномалии свидетельствует, как было показано выше, неокисленная форма азота, зафиксированная на поверхности зерен пирита под титансодержащим оксидно-силикатным слоем. Для пирита, выделенного из гидротермальных глин Верхне-Кошелевской термоаномалии, отмечаются только следы титана на поверхности зерен. В целом, физико-химическая обстановка в зоне гипергенеза



этой геологической структуры отличается влиянием кислых магматических газов, что связано с расположением вблизи дневной поверхности и вокруг Верхне-Кошелевской термоаномалии диоритов и более кислых субвулканических тел, как источников тепла и насыщенных

Рис. 2. Колломорфные почковидные, глобулярные, слоистые и др. микро- и наноструктуры минеральных новообразований на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии (разрез НК-11/06ШХ, слой 2). Размеры сканированной поверхности по осям: X – 1.093 мкм, Y – 1.093 мкм, Z – 186.5 нм.

газом растворов.

Изучение пирита посредством сканирующего мультимикроскопа «СММ-2000-15» в туннельном режиме показало, что выделенные минеральные пленки имеют колломорфную почковидную, почковидную псевдоглобулярную и т.п. микро- и наноструктуры (рис. 2). При большем увеличении отчетливо виден колломорфный характер поверхности и высокая степень упорядоченности структуры (рис.

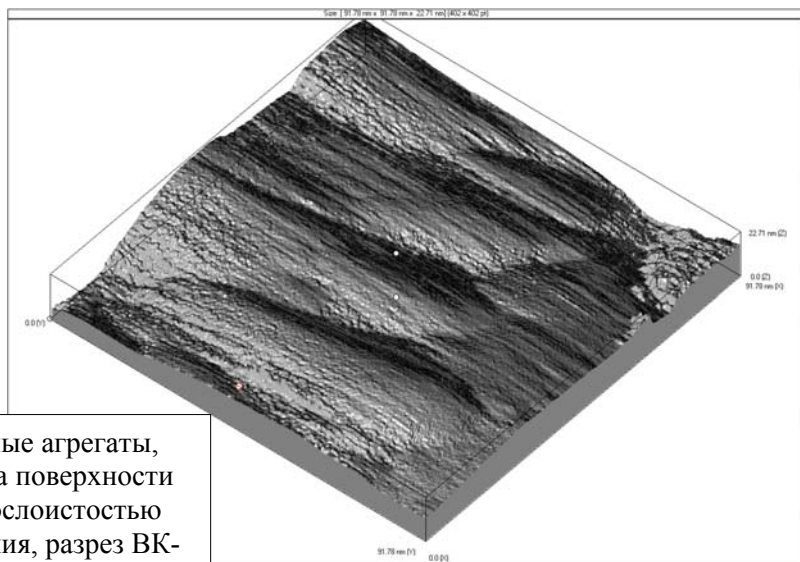
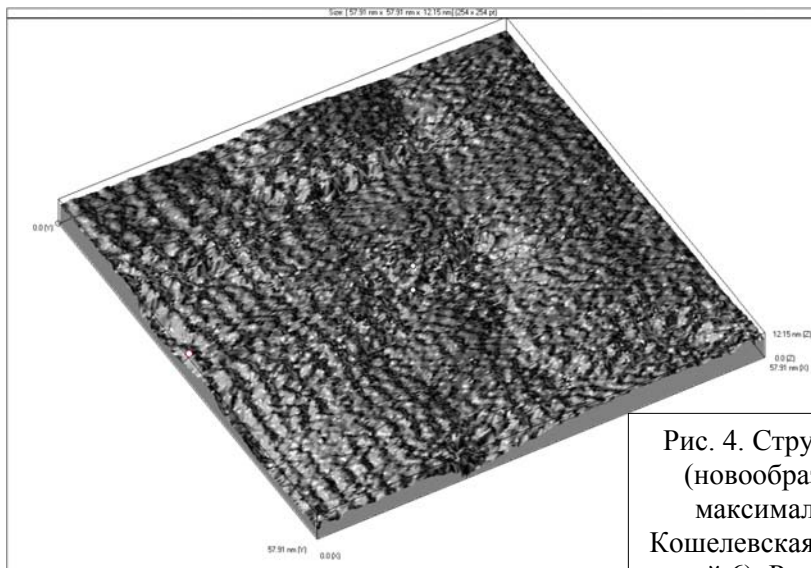


Рис. 3. Колломорфные почковидные агрегаты, слагающие минеральные пленки на поверхности зерен пирита, с внутренней микрослоистостью (Верхне-Кошелевская термоаномалия, разрез ВК-1/09, слой 1). Размеры сканированной поверхности по осям: X – 91.78 нм, Y – 91.78 нм, Z – 22.71 нм.

3). В геотермальных условиях такие структуры, по-видимому, формируются

при образовании современных минеральных осадков из гидротерм, в состав которых входят малорастворимые соединения ряда катионов в коллоидном состоянии [Лебедев, 1975]. Сканирование с максимально возможным разрешением выявляет, вероятно, молекулярную структуру поверхности кристаллов пирита или структуру поверхности минеральной пленки (рис. 4): размер минимальных фрагментов структуры не превышает 1.5 нм. Отдельные разрезы гидротермальных глин содержат скопления пиритовых (пирит-марказитовых) глобулей. В составе минеральных пленок на поверхности глобулей, помимо отмеченных выше химических элементов, установлены Cu, P, Mo, K. Глобули также характеризуются разнообразной структурой поверхности.

Таким образом, на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин геотермальных аномалий (полей), образуется минеральная пленка толщиной от нескольких нм, или меньше, до сотен нм, имеющая слоистую структуру и разный химический состав слоев. Для геотермальных систем, характеризующихся влиянием восходящего глубинного восстановленного флюида (Нижне-Кошелевская), верхний слой минеральной пленки на кристаллах пирита представлен титансодержащей оксидно-силикатной фазой, нижний – тиосульфатными комплексами железа с восстановленным азотом. Для термоаномалий, образующихся под влиянием кислых магматических газов (Верхне-Кошелевская), минеральные



новообразования на пирите представлены, в основном, оксидно-силикатной и сульфатной фазами. По-видимому, эти тончайшие минеральные образования на поверхности зерен пирита служат своеобразным буфером в системе «минерал – раствор – газ» и отражают влияние в одних случаях – восстановленных, в других

Рис. 4. Структура поверхности кристалла пирита (новообразованной минеральной пленки) при максимальном разрешении съемки (Нижне-Кошелевская термоаномалия, разрез НК-11/06ШХ, слой 6). Размеры сканированной поверхности по осям: X – 57.91 нм, Y – 57.91 нм, Z – 12.15 нм.

случаях – кислых флюидов на приповерхностные горизонты геотермальных месторождений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-05-00009а) и Президиума ДВО РАН (проект 12-III-B-08-170).

Литература

- Бусев А. И., Симонова Л. Н. Аналитическая химия серы. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
- Зотов А.В., Лапутина И.П., Чичагова А.В. Мышьяковистый пирит из термальных источников о. Кунашир (Курильские острова) // Геология рудных месторождений. 1972. Т. 14. № 1. С. 125-131.
- Лебедев Л.М. Современные рудообразующие растворы. – М.: Недра, 1975. – 260 с.
- Пампура В.Д. Геохимия гидротермальных систем областей современного вулканизма. – Новосибирск: Наука, 1985. – 153 с.
- Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В., Королева Г.П. Характеристика приповерхностного горизонта гидротермальных глин Нижне-Кошелевского и Паужетского геотермальных месторождений // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2008. № 2. В. 12. С. 116-134.
- Рычагов С.Н., Сандмирова Е.И., Степанов И.И. Пирит как индикатор структуры современной высокотемпературной гидротермальной системы и проблема источника рудного вещества // Вулканология и сейсмология. 1998. № 4-5. С. 43-53.
- Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. Гидротермальные глины как высокодинамичная коллоидно-дисперсная минералого-геохимическая система // ДАН. 2010. Т. 435. С. 806-809.
- Рычагов С.Н., Щегольков Ю.В. Минеральные новообразования на поверхности зерен пирита Нижне-Кошелевской геотермальной аномалии (Южная Камчатка) // Руды и металлы. 2011. № 2. С. 52-57.
- Современное вулканогенно-гидротермальное минералорудообразование / Под ред. Карпова Г.А. Мат-лы 1-ой сессии Камчатского отделения ВМО. Ч. 2. Владивосток: ДВО РАН. 1992. 108 с.
- Структура гидротермальной системы. – М.: Наука, 1993. – 298 с.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг С.В. и др. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтезированный пирит // Геохимия. 2008. № 6. С. 615-628.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И. и др. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. II. Природный пирит // Геохимия. 2009. № 3. С. 245-258.
- Таусон В.Л., Логинов Б.А., Акимов В.В., Липко С.В. Неавтономные фазы как потенциальные источники некогерентных элементов // ДАН. 2006. Т. 406. № 6. С. 1-4.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СЛОИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Соколова Т.С., Дорогокупец П.И.

*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: sokolovats@crust.irk.ru, dor@crust.irk.ru*

Введение

Слоистые минералы, такие как тальк, серпентин, слюды, хлориты и другие, являются распространенными минералами метаморфизма высоких давлений. Они имеют чрезвычайно высокие различия в физических свойствах по разным кристаллографическим осям, что связано с их сильной структурной анизотропией. Например, для графита измерена сжимаемость по осям a и c , которая различается более, чем на порядок. Модуль сжатия по оси c составляет 35.7 ГПа, по оси a – 1250 ГПа [Hanfland et al., 1989]. Для флогопита модуль сжатия по оси c составляет 25 ГПа, по оси a – 123 ГПа [Comody et al., 2004]. Очень сильная анизотропия имеется в тепловом расширении графита [Новикова, 1974]. В докладе [Соколова и др., 2012] было показано, что термодинамика алмаза может быть очень хорошо описана уравнением состояния, в котором комнатная изотерма задана уравнением В. Хольцапфеля [Holzapfel, 2001], тепловая часть определена приближением Эйнштейна с двумя характеристическими температурами, имеющими одинаковую зависимость от объема, но термодинамика графита оказалась неудачной. Уравнение состояния из [Dorogokupets et al., 2012] прекрасно описывает термодинамику металлов, оксидов и кубических соединений, однако оно не позволяет определить термодинамические свойства графита в широкой области температур и давлений. Поэтому нужен новый подход к разработке уравнений состояния, которые позволят количественно описать термодинамику слоистых минералов. Мы расширим формализм из [Dorogokupets et al., 2012] путем введения двух параметров Грюнейзена, которые имеют разную зависимость от объема. Кроме того, для минералов не применимо понятие давление при бесконечном сжатии, поэтому заменим уравнение на комнатной изотерме из [Holzapfel, 2001] на более универсальное уравнение, предложенное в работе [Kunc et al., 2003], которое позволяет изменять сжимаемость минералов индивидуально без введения членов высокого порядка. Мы апробируем предложенное уравнение состояния на примере графита.

Термодинамическая модель

Свободную энергию Гельмгольца минералов запишем в классическом виде:

$$F = U_r + E_r(V) + F_{th}(V, T) - F_{th}(V, T_r) + F_{anh}(V, T) - F_{anh}(V, T_r), \quad (1)$$

где U_r – отсчетная энергия, $E_r(V)$ – потенциальная (холодная) часть свободной энергии на отсчетной изотерме T_r , которая зависит только от объема V ; $F_{th}(V, T)$ – тепловая часть свободной энергии Гельмгольца, которая зависит от объема и температуры; $F_{anh}(V, T)$ – вклад внутренней ангармоничности в свободную энергию, который зависит от V и T .

Давление на комнатной изотерме определим из уравнения [Kunc et al., 2003]:

$$P_r(V) = 3K_0 X^{-k} (1 - X) \exp[\eta(1 - X)], \quad (2)$$

где $X = (V/V_0)^{1/3}$, $\eta = 3K'/2 - k + 1/2$, k – дополнительный параметр, который может быть подгоночным.

Запишем тепловую часть свободной энергии Гельмгольца в виде:

$$F_{th}(V, T) = m_1 RT \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_1}{T} \right) + m_2 RT \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_2}{T} \right) - \frac{3}{2} n R a_0 x^m T^2, \quad (3)$$

где Θ_1 и Θ_2 – характеристические температуры, которые зависят от объема, $x = V/V_0$, n равно числу атомов в химической формуле соединения, $m_1 + m_2 = 3n$, a_0 определяет вклад

внутренней ангармоничности в свободную энергию, m – подгоночный параметр, R – газовая постоянная.

Дифференцируя (1)-(3) по объему при постоянной температуре и по температуре при постоянном объеме, получаем все необходимые термодинамические функции в явном виде (детали см. в [Dorogokupets et al., 2012]). При дифференцировании по объему появились две функции:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}\right)_T \quad \text{и} \quad q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T,$$

объемную зависимость которых примем в простейшем виде $\gamma = \gamma_0 x^q$. Ранее мы принимали, что в уравнении (3) характеристические температуры имеют одну и ту же зависимость от объема. Здесь же будем рассчитывать объемную зависимость характеристических температур индивидуально для каждой из них, т.е. введем два параметра Грюнейзена: γ_1 и γ_2 , которые получаются дифференцированием характеристических температур Θ_1 и Θ_2 . Процедура одновременной оптимизации термодинамических, дилатометрических и рентгеновских данных приведена в [Dorogokupets, Oganov, 2007].

Уравнение состояния графита

Все ссылки на первичные термодинамические, рентгеновские, дилатометрические данные для графита можно найти в обстоятельном обзоре [Day, 2012]. Мы провели одновременную оптимизацию этих данных и получили следующие параметры для уравнения состояния графита: $V_0 = 5.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $K_0 = 36 \text{ GPa}$ [Blakslee et al., 1970], $K' = 8.5$, $k = 5$, $m_1 = 0.956$, $m_2 = 2.044$, $\Theta_{10} = 461 \text{ K}$, $\Theta_{20} = 1704 \text{ K}$, $\gamma_{10} = 0.736$, $\gamma_{20} = -0.049$, $q_1 = 0.22$, $q_2 = 0.105$, $a_0 = 15.6\text{E}-6 \text{ 1/K}$, $m = -0.078$. Сравнение рассчитанных и экспериментальных термодинамических функций графита показаны на рис. 1, из которого видно, что рассчитанные термодинамические функции прекрасно согласуются со справочными данными, прямыми экспериментальными измерениями и теоретическим расчетом.

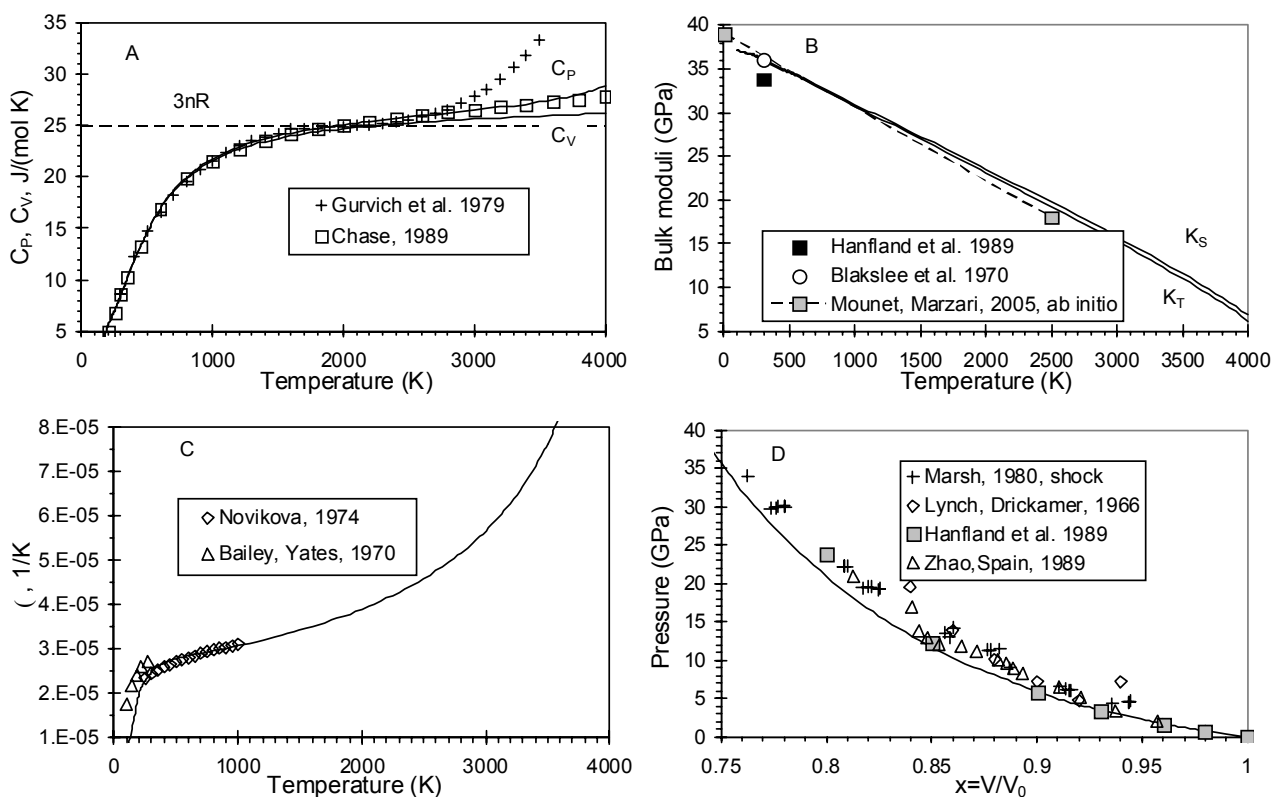


Рис. 1. Линии – наш расчет. А – Изобарная и изохорная теплоемкость графита. В – Адиабатический и изотермический модули сжатия. С – Коэффициент объемного теплового расширения. Д – Рассчитанная комнатная изотерма, экспериментальные измерения и ударно-волновые данные.

В табл. 1 приведены рассчитанные термодинамические функции графита. Они табулированы по температуре при давлениях 0, 10 и 20 GPa. В таблице приведены рассчитанные коэффициент объемного теплового расширения (α), энтропия (S), теплоемкость при постоянном давлении (C_p) и постоянном объеме (C_V), изотермический (K_T) и адиабатический (K_S) модули сжатия, термодинамический параметр Грюнейзена ($\gamma_{th} = \alpha V K_T / C_V = \alpha V K_S / C_p$) и приращение энергии Гиббса от стандартных условий до заданной температуры и давления, которое при прочих равных условиях совпадает с приращением энергии Гиббса из известной термодинамической базы данных [Holland, Powell, 2011].

Таблица 1.

Термодинамические функции графита

P	T	$x=V/V_0$	$\alpha E-6$	S	C_p	C_V	K_T	K_S	γ_{th}	ΔG
GPa	K		K ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹			GPa			kJ mol ⁻¹
0	298.15	1	24.68	5.72	8.53	8.49	36.00	36.15	0.554	0.000
0	500	1.0054	27.76	11.64	14.67	14.59	34.50	34.66	0.350	-1.750
0	1000	1.0202	30.64	24.51	21.77	21.61	30.69	30.91	0.235	-10.954
0	2000	1.056	39.27	40.90	25.09	24.69	22.96	23.33	0.204	-44.414
0	3000	1.1072	58.71	51.35	26.53	25.64	14.69	15.20	0.197	-90.844
0	4000	1.2155	185.09	59.29	30.02	26.21	4.31	4.94	0.196	-146.283
10	298.15	0.8616	8.78	5.05	8.26	8.25	108.32	108.46	0.526	48.591
10	500	0.8633	9.87	10.88	14.58	14.56	107.07	107.25	0.332	46.989
10	1000	0.8676	10.18	23.71	21.68	21.63	103.93	104.17	0.225	38.176
10	2000	0.8767	10.60	39.98	24.81	24.71	97.76	98.16	0.195	5.574
10	3000	0.8862	11.12	50.25	25.82	25.66	91.66	92.23	0.187	-39.857
10	4000	0.8964	11.72	57.78	26.48	26.25	85.63	86.35	0.182	-94.038
20	298.15	0.8013	5.72	4.74	8.13	8.12	171.43	171.58	0.513	92.518
20	500	0.8023	6.50	10.54	14.54	14.53	170.23	170.41	0.324	90.983
20	1000	0.805	6.68	23.35	21.67	21.64	167.21	167.45	0.220	82.349
20	2000	0.8104	6.82	39.61	24.78	24.72	161.25	161.67	0.191	50.114
20	3000	0.8161	6.98	49.86	25.77	25.67	155.39	155.98	0.183	5.066
20	4000	0.8218	7.16	57.37	26.40	26.27	149.58	150.34	0.178	-48.715

Дискуссия и заключение

Обратим внимание на то, что параметр k в уравнении (2) влияет не только на давление, но и на коэффициент теплового расширения. У нас $k = 5$, что соответствует семейству уравнений В. Хольцапфеля [Holzapfel, 2001] без учета предела давления при бесконечном сжатии, в результате мы получили очень высокое значение коэффициента теплового расширения при температуре 4000 К и нулевом давлении (см. табл. 1). Если $k = 2$ (это уравнение П.Вине [Vinet et al., 1987]), тогда $\alpha = 215 \cdot 10^{-6}$ К, что еще выше, чем в предыдущем случае. С ростом k коэффициент теплового расширения снижается, однако с ростом давления поведение α остается в таких же пределах, которые приведены в табл. 1. Эти вопросы и линия равновесия алмаз–графит будут обсуждаться в докладе.

Благодарности. Авторы чрезвычайно признательны Полякову В.Б. (ИЭМ РАН) за плодотворную дискуссию по термодинамике слоистых веществ. Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 12-05-00758-а).

Литература

Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974. –292 с.

Соколова Т.С., Дорогокупец П.И., Данилов Б.С. Уравнения состояния и линия равновесия алмаз-графит // Тезисы докладов ЕСЭМПГ-2012, 17-18 апреля 2012. Москва, ГЕОХИ РАН. С. 85.

Comodi P., Fumagalli P., Montagnoli M., Zanazzi P.F. A single-crystal study on the pressure behavior of phlogopite and petrological implications // *Am. Miner.* 2004. V. 89. P. 647-653.

Blakslee O.L., Proctor D.G., Seldin E.J., Spence G.B., Weng T. Elastic constants of compression annealed pyrolytic graphite // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. P. 3373-3382.

Day H.W. A revised diamond-graphite transition curve // *Am. Miner.* 2012. V. 97. P. 52-62.

Dorogokupets P.I., Oganov A.R. Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semiempirical description of shockwave, ultrasonic, X-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 024115.

Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litasov K.D., 2012. Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasihydrostatic conditions // *Geodynamics & Tectonophysics.* 2012. V. 3. No. 2. P. XXX–XXX. doi:10.5800/GT20123X00XX.

Hanfland M., Beister H., Syassen R. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. P. 12598-12603.

Holland T.J.B., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // *J. Metamorphic Geology.* 2011. V. 29. P. 333-383

Holzappel W.B. Equations of state for solids under strong compression // *Z. Kristallogr.*, 2001. V. 216. P. 473-488.

Kunc K., Loa I., Syassen K. Equation of state and phonon frequency calculations of diamond at high pressures // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 094107.

Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. Compressibility of solids // *J. Geophys. Res.*, 1987. V. 92. P. 9319-9325.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В БЛИЗНЕЙТРАЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ 25°C

Степанчикова С.А., Битейкина Р.П., Широнослова Г.П., Колонин Г.Р.

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск,

e-mail: step@igm.nsc.ru

Содержание редкоземельных элементов в природных водах определяется их способностью к комплексообразованию. Наиболее значительными комплексными формами РЗЭ, присутствующими в природных гидротермальных системах, являются карбонатные, гидроксидные, сульфатные, фторидные и хлоридные комплексы. При этом гидролитические равновесия в этой среде являются наименее изученными.

Имеющиеся в литературе данные о гидролитических свойствах ионов редкоземельных элементов, включающие полные наборы констант устойчивости их моногидроксикомплексов, фиксируют возрастание их логарифмических значений в пределах одной-двух единиц при переходе от цериевой группы к иттриевой [Фролова и др., 1966; Klungness, Byrne, 2000]. Последовательное возрастание значений констант образования отмечается также и в работах теоретического характера [Lee, Byrne, 1992; Millero, 1992]. Однако экспериментальные измерения, выполненные даже при околокомнатных температурах, характеризуются значительным разбросом и, если они получены в разных условиях, зачастую несравнимы между собой. Эксперименты, приводящие к подобным результатам, выполнялись, как правило, при значительных ионных силах и не учитывали

возможного присутствия в растворах, кроме моногидроксидов, комплексных форм более высокого порядка. Целью настоящей работы было получение данных, характеризующих устойчивость гидроксокомплексов РЗЭ при температурах 25°C и давлении насыщенного пара при минимальных ионных силах.

Равновесия в близнеитральных и щелочных растворах всего ряда редкоземельных элементов были изучены нами спектрофотометрическим методом с использованием индикаторов мета-крезолового пурпурного и бета-нафтола, имеющих интенсивные специфические спектры поглощения в видимой и УФ областях. Это позволяло проводить эксперименты в растворах с малыми концентрациями реагентов на основе измеренных с высокой точностью значений рН. Метод основывался на стандартизованных значениях коэффициентов экстинкции поглощающих форм и констант ионизации индикаторов. При наличии высокой чувствительности он отличался отсутствием побочных реакций, полимерных форм и осадков гидроокисей.

Математическая обработка спектральных данных показала присутствие в изучаемых интервалах рН от 6 до 11 комплексных форм РЗЭ вида Ln^{3+} , $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$. Для ряда элементов иттриевой группы установлено, кроме того, присутствие $\text{Ln}(\text{OH})_3^0$. Термодинамические значения констант устойчивости, измеренные при ионных силах менее 0.0005, были получены в виде параметров уравнений линейной регрессии, характеризующих спектры индикаторов в сериях изучаемых растворов. При этом наблюдалось отчётливо выраженное отсутствие монотонного характера данной зависимости от атомного номера. Был получен таким образом ещё один набор данных, свидетельствующих об отклонении характера химической связи в комплексах РЗЭ от чисто ионного типа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-05-00662.

Литература

Фролова У.К., Кумок В.Н., Серебренников В.В. Гидролиз ионов редкоземельных элементов и иттрия в водных растворах // Изв. ВУЗов СССР. 1966. № 2. С. 176 -179.

Klungness G.D., Byrne R.H. Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength // Polyhedron. 2000. V.19. P. 99-107.

Lee J.H., Byrne R.H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 1127-1137.

Millero F.J. Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 3123-3132.

ПРОБЛЕМА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ: НАПРАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Таусон В.Л., Акимов В.В., Бабкин Д.Н., Липко С.В.,
Смагунов Н.В., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И.**

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: vltauson@igc.irk.ru*

Одна из первых публикаций Л.В.Таусона вызвала примечательную дискуссию по поводу форм нахождения редких элементов в минералах изверженных горных пород [Едваб, 1956; Таусон, 1956]. В ходе дискуссии прозвучала мысль о роли экспериментальных исследований, дающих «строгий количественный анализ баланса распределения элементов...» [Таусон, 1956]. И хотя имелось в виду, прежде всего, соотношение изоморфных и легкоподвижных форм элементов, сама проблема остается актуальной. В настоящее время в практику геохимических исследований широко внедряются современные высокочувствительные методы анализа минерального вещества, такие, как масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрия вторичных ионов и др. Применяются методы высокой локальности (электронная и зондовая сканирующая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и т.д.). Все это возвращает нас к постановке задачи на эксперимент, хотя и в несколько ином аспекте. Дело в том, что, несмотря на многократно возросшие аналитические возможности, индикаторные свойства микроэлементов (МЭ) все еще используются, в основном, на качественном уровне. И это уже нельзя оправдать стадией накопления данных, как было в 1956 г. Любой геохимический процесс происходит при определенных физико-химических параметрах температуры, давления, химических потенциалов вполне подвижных компонентов (ВПК) и т.д. Распределение МЭ между сосуществующими минералами должно соответствовать этим параметрам, если он действительно участвует в данном процессе. Если же его распределение не отвечает этим параметрам, то следует полагать, что МЭ появился в результате наложенного процесса, или даже какого-то случайного события, либо что имело место локальное «переуравновешивание» минеральной ассоциации, содержащей данный МЭ.

Микроэлементы обладают рядом особенностей, делающих их удобными геохимическими индикаторами. Они образуют сильно разбавленные растворы в минеральных матрицах и флюидных фазах, в твердых фазах их поведение должно быть близко к регулярной смеси. Например, для примесей Hg, Cd, Mn в паре сфалерит (ZnS) – галенит (PbS) экспериментально получены температурные зависимости констант распределения, которые можно использовать как геотермометры. Эти зависимости нетрудно получить независимым путем, исходя из данных по фазовым границам в краевых бинарных системах в приближении регулярных смесей [Урусов и др., 1997], поскольку при низких концентрациях примесные атомы почти не взаимодействуют друг с другом. Следовательно, концентрационную константу равновесия при распределении микрокомпонента i между фазами (') и (") можно представить простым выражением:

$$\ln K_p^i = \frac{A + BP}{T} + C + \ln \frac{\gamma_i'}{\gamma_i''}.$$

Здесь T и P – температура и давление, A , B и C – константы, γ – коэффициенты активности микрокомпонента, соотношение которых также постоянно в однопараметрической модели. При большом наборе МЭ можно получить переопределенную систему уравнений такого типа и решить ее в отношении T и P , а также ряда констант, не известных из опыта. Но конечно, основной труд по получению этих констант ложится на экспериментатора.

Другое обстоятельство, едва ли менее важное, состоит в том, что структурные примеси МЭ образуют в минеральных матрицах сильно недосыщенные твердые растворы, поэтому они менее восприимчивы к посткристаллизационным событиям, чем макрокомпоненты,

подверженные (в составе образуемых ими фаз) явлениям распада твердого раствора, ретроградным реакциям и низкотемпературному переуравновешиванию.

Вместе с тем на практике, при использовании МЭ, возникает ряд трудноразрешимых проблем [Акимов, Таусон, 2003]. Одна из них касается эффектов «улавливания» МЭ и двойственности коэффициентов распределения, приводящей к так называемому кажущемуся фазовому соответствию [Урусов и др., 1997]. Важным и до настоящего времени крайне редко учитываемым фактором накопления МЭ является поверхность. Обнаружение на гранях минеральных кристаллов наноразмерных фаз, концентрирующих МЭ [Таусон и др., 2008], усугубляет ситуацию и требует более внимательного отношения к проблеме разделения их форм, когда речь идет не о тривиальных заключениях на уровне привноса-выноса, а о выходе на параметры процессов и оценку принадлежности к ним МЭ. Поверхностные формы элементов не подчиняются строго законам распределения, в отличие от структурных форм, и потому способны совершенно исказить картину их поведения. Действительно, коэффициент распределения можно представить двумя слагаемыми: $D = f^V D^V + f^S D^S$, где D^V – объемный (отвечающий структурной форме элемента), D^S – поверхностный коэффициент распределения, f^V и f^S – соответственно, массовые доли вещества кристалла в объеме и в поверхностном слое, где находятся наноразмерные (в том числе неавтономные) фазы. При изучении распределения Au между минералами (пирит, магнетит) и гидротермальным раствором было показано, что $D_{Au}^V = 0.05 - 0.14$ (Py) и $0.3 - 1.0$ (Mt), тогда, как $D_{Au}^S = 170 - 310$ (Py) и $1930 - 4290$ (Mt) [Таусон и др., 2011; 2012]. Это приводит к увеличению валового коэффициента распределения Au примерно на порядок величины.

Выход из положения в плане поставленной выше задачи вроде бы очевиден: необходимо использовать локальные методы анализа, не затрагивающие поверхность, такие, как рентгеноспектральный микроанализ и электронная микроскопия с энергодисперсионным спектрометром, ИСП-МС с лазерной абляцией. Кстати говоря, последний из перечисленных методов, в принципе, позволяет также получать данные о распределении МЭ в поверхностном слое толщиной ~ 200 нм [Öhlander et al., 2007]. Но если при анализе экспериментальных фаз эти методы обычно хорошо выполняют свою функцию, то при анализе природных объектов высокая локальность оборачивается своей негативной стороной ввиду их неоднородности на разных размерных уровнях. Во всяком случае, набор статистически представительных данных в пространственном аспекте не кажется простым и требует специальных исследований.

Нами разрабатываются методы, комбинирующие прямые методы и статистический подход, основанный на характере распределения различных форм. Последний представлен различными версиями метода СВАДМ – статистических выборок аналитических данных для монокристаллов [Таусон и др., 2002]. Из прямых методов оригинальной является атомно-абсорбционная спектрометрия термовыхода элемента – ААСТВ, основанная на различиях в термических свойствах разных его форм. В эксперименте фиксируется термокривая выхода элемента, и определяются характеристики термопиков различных форм на этой кривой [Tauson et al., 2005].

Ниже рассматривается применение такого подхода к изучению распределения примесных элементов Au, Cd, Mn между минералами ассоциации пирит-пирротин-магнетит, полученной в гидротермальных экспериментах при 450°C и давлении 1 кбар. В этих опытах удалось получить представительный набор кристаллов и проанализировать примерно по 60 наиболее совершенных из них для каждого из сосуществующих минералов. Содержания Cd были подобраны таким образом, чтобы в опытах образовывались единичные кристаллы сульфида кадмия. Это позволяло, во-первых, с гарантией иметь в образцах собственную минеральную форму Cd для контроля результатов метода ААСТВ и, во-вторых, использовать экстраполяционную оценку предела вхождения Cd в пирротин, определенного ранее при 600 и 700°C . Особый интерес к Cd вызван возможностью применения к нему различных методов анализа форм нахождения элемента.

В табл. 1 сопоставляются данные по структурной форме Cd в минералах ассоциации. Римскими цифрами обозначены версии метода СВАДМ: I – традиционный вариант, когда анализируется выборка минимальных значений концентрации, составляющая 1/3 исходной выборки; II – рассматривается выборка значений концентрации для наиболее крупных кристаллов (средняя длина ребра около 1 мм); III – определяется средняя концентрация в каждой размерной фракции. По идее, полное отделение маскирующих форм и получение «истинных» содержаний структурной формы достигается при использовании варианта (III). Он предполагает построение зависимости среднего содержания равномерно распределенной примеси МЭ от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке и экстраполяцию полученной зависимости к нулевой \bar{S}_{y_0} . Оценка содержания МЭ в условно бесконечном кристалле, которое отождествляется с содержанием структурной примеси, тем точнее, чем больше размерных фракций и шире интервал \bar{S}_{y_0} . Каждая из версий имеет свои достоинства и недостатки. Насколько можно судить по данным табл.1, в пределах погрешностей результатов версии I и II практически идентичны и согласуются с прямыми методами (оценка по пределу вхождения также основана на данных ААСТВ). Данные версии III, по-видимому, занижены. Предполагаемая причина в том, что в этом методе используется топологическая поверхность, фактическая же величина удельной поверхности может быть гораздо больше за счет шероховатости. Однако смещение точек по оси \bar{S}_{y_0} должно будет еще понизить результат. Вопрос в настоящее время нами исследуется методами оптической и атомно-силовой микроскопии. Возможно, шероховатость не является фактором постоянного действия, а меняется в зависимости от размера кристаллов. Не исключено также, что версия СВАДМ (III) требует для своего применения более широкого интервала размеров и большего числа точек на кривых, что сопряжено со значительными затратами времени и не всегда возможно в принципе.

Таблица 1.

Сопоставление результатов определения структурной формы кадмия разными методами

№ опыта	Минерал	Содержание структурной примеси Cd, мас. % × 10 ³				
		С В А Д М			ААСТВ*	Экстрапол. предела вхождения
		I	II	III		
D15-4	Пирит	2.7 ± 0.8	-	0.2	1.3	-
	Пирротин	1.6 ± 0.3	-	-	2.4	2.8
	Магнетит	0.8 ± 0.3	-	-	0.7	-
D15-5	Пирит	4.3 ± 0.8	6.6 ± 3.5	3.1	5.0	-
	Пирротин	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.5	0.7	1.9	2.8
	Магнетит	0.7 ± 0.2	0.9 ± 0.5	0.3	1.2	-

Примечание: прочерк означает отсутствие определения элемента данным вариантом метода.

*Погрешность ± 30% отн. из-за частичного перекрытия пиков выхода.

В табл. 2 представлены коэффициенты межфазного распределения элементов. Валовые и структурные коэффициенты распределения заметно различаются в тех случаях, когда элементы являются несовместимыми в минералах данной пары (хотя бы в одном из них). В случае совместимости, выраженной в подавляющем преобладании изоморфизма (Mn в магнетите и пирротине), валовые коэффициенты не отличаются от структурных и могут использоваться для реконструкции условий минералообразования.

Таким образом, в настоящем сообщении представляются основы программы экспериментальных исследований по определению «истинных» K_p МЭ, что позволит корректно подойти к оценке условий рудообразования. Это особенно важно в тех многочисленных случаях, когда МЭ непосредственно являются объектами практического интереса (золото, платиноиды, РЗЭ и др.).

Таблица 2.

Коэффициенты распределения Au, Cd и Mn между сосуществующими твердыми фазами – пиритом (py), пирротином (po) и магнетитом (mt) при T=450°C и P=1 кбар (оп. D15-5, статистика по 60 кристаллам каждого минерала)

№ оп.	Au			Cd			Mn	
	$D^{вал}$	D_I^{cmp}	D_{III}^{cmp}	$D^{вал}$	D_I^{cmp}	D_{III}^{cmp}	$D^{вал}$	D_I^{cmp}
py/po	4.1	7.8	18	12	3.6	4.4	0.81	0.25
py/mt	2	5.3	73	2	6.1	10	0.05	0.016
mt/po	2.1	1.5	0.2	6	0.6	0.4	16.2	15.6

Примечания: при расчетах D концентрации выражались в мас.%; D_I^{cmp} - оценка по стандартной процедуре СВАДМ версии I, D_{III}^{cmp} - в версии III с использованием экстраполяции к $\bar{S}_{yo} = 0$.

Выражаем искреннюю признательность за выполнение кропотливой аналитической и технической работы сотрудникам Института геохимии СО РАН Т.М.Пастушковой, Е.В.Савенковой, Т.С.Краснощековой, О.Т.Сопиной, В.Г.Юрьевой. Исследования поддерживаются грантами РФФИ (№ 12-05-00144 и № 10-05-00473) и СО РАН (интеграционный проект ОНЗ-5.1).

Литература

- Акимов В.В., Таусон В.Л. Концентрирование микроэлементов блочными и микрозернистыми кристаллами минералов: экспериментальные наблюдения // Геохимия. 2003. № 11. С.1201-1210.
- Едваб Ж. По поводу статьи Л.В.Таусона «О формах нахождения некоторых редких элементов в изверженных породах» // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956. № 5. С. 109-110.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И. Лустенберг Э.Е. Неавтономная нанофаза на поверхности гидротермального пирита и ее геохимическое значение // Доклады Академии наук. 2008. Т. 423. № 6. С. 801-806.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». I. Аккумуляция золота пиритом // Геохимия. 2011. № 6. С. 595-604.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Акимов В.В., Краснощекова Т.С., Липко С.В., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». II. Золото в магнетите // Геохимия. 2012. № 3. С. 251-270.
- Таусон В.Л., Бессарабова О.И., Кравцова Р.Г., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В. О разделении форм нахождения золота в пиритах путем исследования статистических выборок аналитических данных // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 1. С.57-67.
- Таусон Л.В. Ответ на замечания Ж.Едваба // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956. № 5. С. 110-111.
- Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. – М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
- Öhlander B., Müller B., Axelsson M., Alakangas L. An attempt to use LA-ICP-MS to quantify enrichment of trace elements on pyrite surfaces in oxidizing mine tailings // J. Geochem. Explor., 2007. V. 92. P. 1-12.
- Tauson V.L., Parkhomenko I.Yu., Babkin D.N., Men'shikov V.I., Lustenberg E.E. Cadmium and mercury uptake by galena crystals under hydrothermal growth: A spectroscopic and element thermo-release atomic absorption study // Eur. J. Mineral., 2005. V. 17. № 4. P. 599-610.

УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Чанышев^{1,2} А.Д., Литасов¹ К.Д., Шацкий^{1,3} А.Ф., Фурукава³ Й.,
Отани³ Е., Лобанов¹ С.С.

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: chanyshv_90@mail.ru

²Новосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск

³Отделение наук о Земле, Университет Тохоку, г. Сэндай, Япония

Введение

В монографии [Кадик, Луканин, 1986] обобщены данные, свидетельствующие о важной роли окислительно-восстановительных реакций при плавлении глубинного вещества. В последнее время стало понятно, что окислительно-восстановительные процессы в мантийном субстрате, содержащем летучие компоненты, могут являться главным фактором, контролирующим плавление мантийных пород и состав мантийных расплавов [Frost, McSammon, 2008; Foley, 2011; Литасов, 2011]. Смена состава флюида, которая контролируется термодинамической стабильностью компонентов, может приводить к прогрессивному плавлению мантийного вещества без изменения других термодинамических параметров. Само наличие различных летучих компонентов в мантии, в частности С-О-Н-флюида, фиксируется при изучении геохимии магматических пород и флюидных включений в глубинных минералах.

При изучении природных образцов мантийных ксенолитов было установлено, что окислительно-восстановительные условия в верхней мантии приблизительно соответствуют буферу фаялит-магнетит-кварц (FMQ). С увеличением глубины фугитивность кислорода уменьшается и приближается к другому кислородному буферу железо-вюстит (IW) [Frost, McSammon, 2008]. Термодинамическое моделирование состава С-О-Н-флюида при таких условиях показывает, что вдоль мантийной геотермы состав флюида меняется от CO₂-H₂O-флюида при давлении ниже 4 ГПа через существенно водный флюид при 5-6 ГПа до CH₄-H₂O флюида при давлении более 8 ГПа. При этом существуют теоретические оценки, свидетельствующие о повышенной стабильности тяжелых углеводородов (алканов, полициклических ароматических углеводородов – ПАУ) при давлениях и температурах мантии Земли [Зубков, 2000; 2001]. Эта точка зрения пока не проверена экспериментальными исследованиями. Важно подчеркнуть, что углеводороды, теоретически стабильные при высоких давлениях в системе С-О-Н (например, ПАУ), встречаются в составе мультифазных включений в природных объектах космического или глубинного происхождения: метеоритах, кимберлитовых алмазах и других минералах, карбонадо.

Глубинное происхождение тяжелых углеводородов широко обсуждалось в связи с теорией абиогенного происхождения нефти [Чекалюк, 1967; Scott et al., 2004]. Независимо от этой проблемы исследование углеводородных соединений в природных объектах и их отношение к глубинным мантийным флюидам представляет повышенный интерес. В данной работе мы исследовали стабильность ряда ПАУ при высоких давлениях и температурах с использованием многопуансонной техники и синхротронного излучения.

Методика экспериментов

В качестве исходных составов был выбран ряд чистых ПАУ: нафталин, антрацен, аценафтен, фенантрен, пирен, флуорантен, бензопирен, коронен с составами от C₁₀H₈ до C₂₄H₁₂. Лабораторные эксперименты проводили на многопуансонных прессах в Университете Тохоку (Япония) при давлении 7 ГПа и температурах 773-1073 К. Эксперименты с использованием рентгеновской дифрактометрии и синхротронного

излучения проводились на многопуансонных прессах на ускорителе SPring-8 (Япония). Использовали пуансоны из карбида вольфрама с рабочими площадками 12.5 и 3.5 мм. Ячейка состояла из оксида циркония с цилиндрическим нагревателем из графита или хромита лантана. В лабораторных экспериментах образец помещали в толстостенную Pt-капсулу, изолированную от нагревателя и молибденовых электродов прокладками из MgO или ZrO₂. В экспериментах на синхротроне использовали незапаянные капсулы из BN. Измерение температуры проводили с помощью термопары W_{97%}Re_{3%}-W_{75%}Re_{25%}. Образцы, полученные в лаборатории, исследовали методом матрично-активированной лазерной десорбции-ионизации (MALDI). В качестве растворителя использовали толуол, в качестве матрицы при анализе – дитранол.

Результаты экспериментов

В экспериментах с использованием синхротронного излучения одним из важнейших результатов стала сама возможность наблюдения качественной дифрактограммы с образцов углеводородов при высоком давлении. Все отмеченные выше вещества были исследованы при давлении около 7 ГПа, а нафталин и коронен – при более высоких давлениях – около 15 и 20 ГПа. При повышении температуры линии дифракции исследованного вещества исчезают при определенной температуре, что свидетельствует о его графитизации (карбонизации). Примеры дифрактограмм с повышением температуры при 7 ГПа для нафталина и коронена показаны на рис. 1-2. Для нафталина зафиксирован фазовый переход между 1 атм и 7.4 ГПа, который будет исследован детально позднее. Для коронена фазовых переходов не зафиксировано до давлений, как минимум, 20 ГПа. Температуры разложения различных ПАУ по данным исследований на синхротроне при давлении около 7 ГПа варьируют от 850 К для антрацена и фенантрена до 1050 К для бензопирена. Интересно отметить, что температуры разложения нафталина (с самой низкой температурой плавления при 1 атм – 353 К) и коронена (с температурой плавления при 1 атм – 711 К) оказались близки к 873 К. Разложение коронена при более высоких давлениях наблюдалось при 1073 К и 20 ГПа.

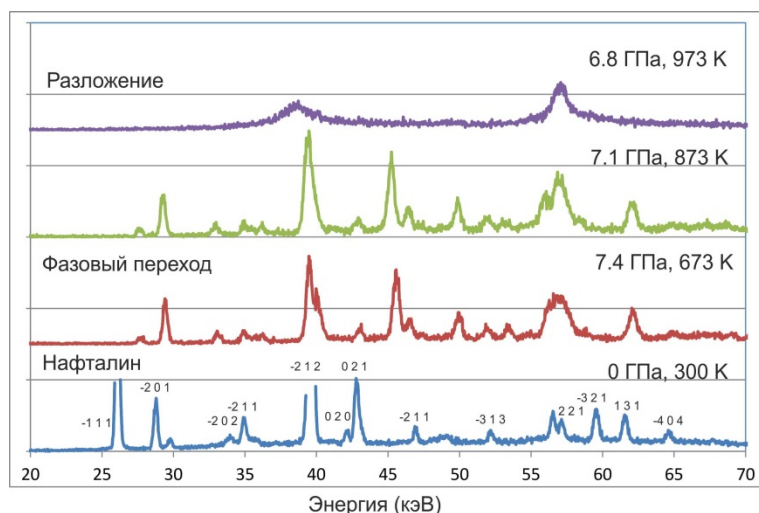


Рис.1. Рентгенограммы нафталина при давлении около 7 ГПа и высоких температурах. Линии при 7.4 ГПа не соотносятся с таковыми при атмосферном давлении, что означает наличие фазового перехода в нафталине.

Эксперименты с использованием синхротронного излучения проводились в незапаянных капсулах и в течение ограниченного времени (не более 1-2 часов). Поэтому важным фактором разложения ПАУ может быть кинетика превращений. Лабораторные эксперименты проводили при 7 ГПа и более длительных выдержках до 4-12 часов, а продукты исследовали методом MALDI. По результатам лабораторных экспериментов

установлено, что большинство ПАУ при 873-1073 К разлагаются с образованием стекловатого углеродного агрегата, который будет исследован позднее. Лишь нафталин, аценафтен, бензопирен и коронен показали неполное разложение при 873 К. В экспериментах при 773 К для большинства ПАУ наблюдается полимеризация с образованием полимеров с атомными массами до 5000 ед. (рис. 3).

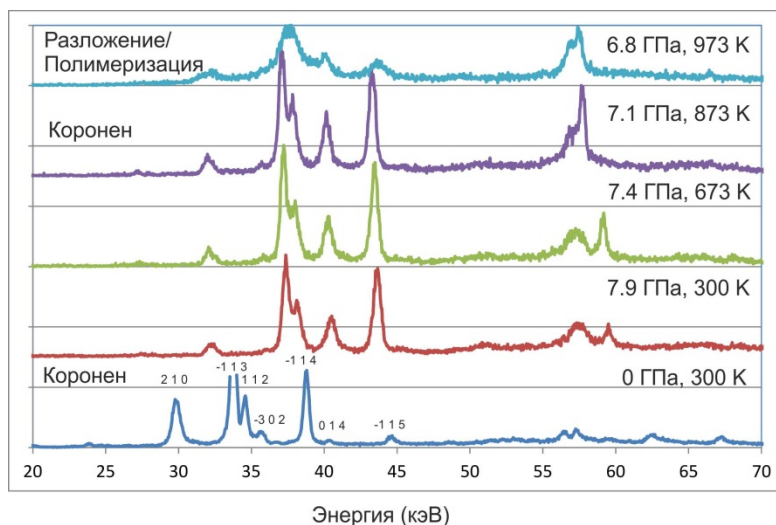


Рис. 2. Рентгенограммы коронена при давлении около 7 ГПа и высоких температурах.

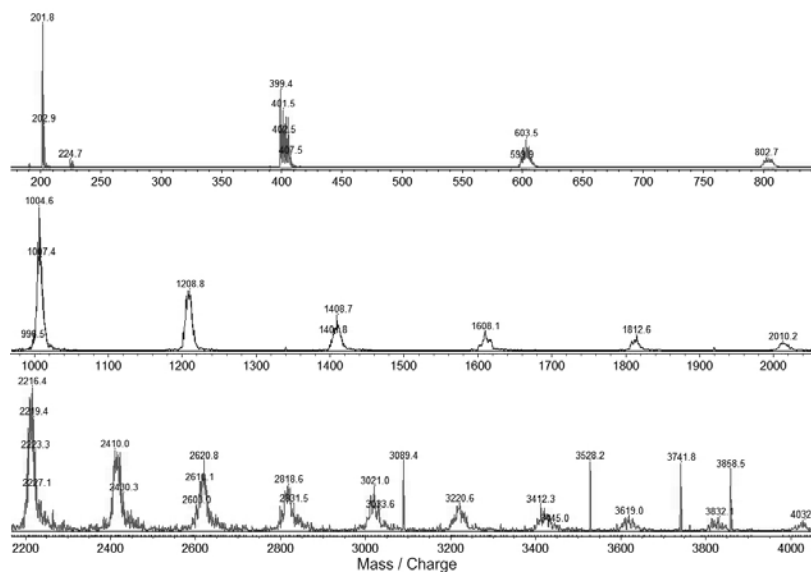


Рис. 3. MALDI-спектр продуктов полимеризации пирена после эксперимента при 7 ГПа и 773 К, показывающий образование полимеров с атомными массами до 5000 ед. Шкала по оси у – относительная, по максимальному пику в пределах интервала масс.

Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты показали ограниченную температурную стабильность ПАУ, а также продуктов их полимеризации при давлении около 7 ГПа, а для некоторых веществ и при более высоком давлении. Установленный интервал стабильности не соотносится с условиями в мантии Земли, характерными даже для холодных субдукционных плит. Тем более с условиями образования природных алмазов и минералов кимберлитов. Следовательно, находки ПАУ и некоторых других тяжелых углеводородов в алмазах и гранатах [Кулакова и др., 1982; Гаранин и др. 2011] не могут характеризовать первичный состав включений. ПАУ в природных минералах, вероятно, образовались в процессе

поликонденсации при снижении давления и температуры за счет потери водорода из первичных метановых включений или включений, содержащих другие легкие углеводороды в жидком или газообразном состоянии. Тем не менее, наши эксперименты имеют широкую область применения для сравнения областей стабильности ПАУ с РТ-профилями, предполагаемыми для планет внешней части Солнечной системы и их спутников, а также являются важными для астрофизики, так как изучение оптических спектров объектов других галактик и межзвездного вещества свидетельствует о том, что ПАУ могут составлять до 20% углерода во Вселенной.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-05-00917-а, № 12-05-00841-а и Интеграционного проекта СО РАН №97 на 2012-2014 гг.

Литература

Гаранин В.К., Биллер А.Я., Скворцова В.Л., Бовкун А.В., Бондаренко Г.В. Полифазные углеводородные включения в гранате из алмазоносной трубки Мир // Вестник Московского Университета. Серия 4: Геология. 2011. Т.4. С.42-50.

Зубков В.С. К вопросу о влиянии углеводородно-неорганического флюида на глубинную геодинамику и процессы в литосфере // Вестник ГеоИГУ. Геохимические процессы и полезные ископаемые. 2000. С.10-28.

Зубков В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы C-H-N-O-S в РТ-условиях верхней мантии // Геохимия. 2001. Т.39. № 2. С.131-154.

Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. – М.: Наука, 1986. – 97 с.

Кулакова И.И., Оглоблина А.И., Руденко А.П., Флоровская В.Н., Боткунов А.И., Скворцова В.Л. Полициклические ароматические углеводороды в минералах-спутниках алмаза и возможный механизм их образования // Доклады Академии Наук СССР. 1982. Т.267. № 6. С.1458-1461.

Литасов К.Д. Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии C-O-H-флюида по экспериментальным данным // Геология и геофизика. 2011. Т.52. № 5. С.613-635.

Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии Земли. – Киев: Наукова думка, 1967. – 256 с.

Frost D.J., McCammon C.A. The redox state of Earth's mantle // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 2008. V.36. P.389-420.

Foley S.F. A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time // Journal of Petrology. 2011. doi:10.1093/petrology/egq1061.

Scott H.P., Hemley R.J., Mao H.K., Herschbach D.R., Fried L.E., Howard W.M., Bastea S. Generation of methane in the Earth's mantle: In situ high pressure-temperature measurements of carbonate reduction // Proceedings of the National Academy of Sciences USA. 2004. V.101. P.14023-14026.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Чудненко¹ К.В., Кравцова¹ Р.Г., Пальянова² Г.А.

¹*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: chud@igc.irk.ru*

²*Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: palyan@igm.nsc.ru*

Невозможность создания одной «на все случаи» универсальной модели формирования и развития гидротермальных систем связано с уникальностью каждого природного объекта, с присущим только ему индивидуальным набором характеристик и параметров геохимических процессов. В то же время статистические и динамические параметры гидротермальных систем не могут быть отнесены к разряду случайных величин. Размеры магматических камер, глубина их залегания, объёмное распределение температур и давлений в интрузии и в надинтрузивном пространстве, скорости нагревания и остывания, время существования флюидопотоков в конвективной стадии магматического очага и в стадии стационарной дегазации после прекращения в нём конвекции, временные и пространственные изменения температурного поля, ресурсы флюидов в глубинных источниках, интенсивность нисходящих потоков инфильтрационных метеорных вод, время существования гидротермальных систем, – все эти и другие величины имеют, если не «точечные», то, по крайней мере, интервальные оценки, которые последовательно уточняются как по мере обобщения и систематизации геологического опыта, так и по результатам численного моделирования процессов тепло- и массопереноса.

Исходя из основополагающего тезиса о геологической детерминированности рудообразующих процессов, можно с уверенностью прогнозировать, что с помощью теоретических построений с привлечением современных средств исследования в конечном итоге удастся воссоздать эволюцию конкретных эндогенных флюидных систем с момента их зарождения и до полного угасания, с высокой надёжностью рассчитать потенциальную рудоносность месторождений. Проблема чрезвычайно сложна, а природа гидротермальных систем слишком изменчива и разнообразна. Поэтому именно построение количественной теории эндогенных флюидных систем является тем перспективным направлением, в рамках которого успешно трудятся многие отечественные и зарубежные исследователи.

В основе такого подхода, как правило, лежит разработка количественных схем эволюции конечного числа базовых структурно-динамических типов флюидно-магматических систем с моделями тех процессов, которые управляют растворением, переносом и отложением рудных и петрогенных элементов. Таким образом, может быть построена сеть опорных моделей – несущий каркас теории эндогенных флюидных систем [Шарапов, 1992]. Применение композиционного подхода позволяет выделить в конкретных задачах гидротермального рудообразования стандартную часть, которую можно рассмотреть с помощью опорных моделей, уже готовых алгоритмов, вычислительных схем и программ, и нестандартную, связанную со спецификой геологического объекта, что позволит с помощью уже наработанных схем, алгоритмов и процедур реконструировать как общий характер, так и особенности эволюции конкретной гидротермальной системы.

Большое значение в осуществлении и развитии этого направления по праву принадлежит имитационному моделированию [Карпов, 1981]. Наряду и вместе с качественными геолого-геохимическими построениями, аналитическими и численными решениями задач тепло- и массопереноса, имитационное моделирование оказывается единственно пригодным средством исследования характерных особенностей гидротермальных систем в физико-химическом процессе их становления, развития и угасания. Принципиальным здесь является следующее обстоятельство. Если стремиться к наиболее полному, *доступному уже сейчас*, уровню физико-химического представления

природных процессов, то даже в сравнительно простых моделях с участием водных (флюидных) растворов электролитов неизбежно приходится значительно увеличивать список индивидуальных веществ (зависимых компонентов в смысле Дж. Гиббса) в исходной мультисистеме. Имеются в виду представительные и непрерывно расширяющиеся базы термодинамических данных по зависимым компонентам водных (флюидных) растворов электролитов на основе модифицированного уравнения состояния НКФ [Helgeson et al., 1981]. Список веществ потенциально возможных в равновесии становится ещё более обширным, если одновременно с водным раствором может присутствовать и газовая смесь. Здесь «волевое» сокращение и усечение исходного списка приводит к потере самого главного – физико-химического содержания модели. На практике выбор не так уж разнообразен: или ограничиться гидродинамической моделью в рамках технической термодинамики или совместить и согласовать модели тепло- и массопереноса с физико-химическими моделями взаимодействия [Шарапов, 2005; Чудненко, 2010]. Отдельные приёмы имитационных методов моделирования физико-химических процессов рудообразования на основе формализма стехиометрических уравнений реакций и констант равновесия использовались в работах [Drummond, Ohmoto, 1985; Krupp, Seward, 1990]. Применение методов минимизации свободной энергии существенно расширило возможности модельного воспроизведения реальных условий, не прибегая к значительной физико-химической редукции входных данных, что неизбежно приходится делать с моделями, формируемыми «по реакциям» [Борисов, 2000; Кравцова, 2010]

Остановимся на базовых положениях, которые должны быть положены в основу формирования имитационной модели гидротермальной системы с участием минералов, водного раствора электролита и газовой фазы, с совокупностью резервуаров, связанных между собой и внешней средой потоками подвижных групп фаз [Чудненко, 2010], с помощью которой могут ставиться и решаться задачи исследования физико-химической эволюции гидротермальной системы во времени и пространстве. Прежде всего, подразумевается, что исследователь, поставивший перед собой цель построения количественной физико-химической модели, должен в доскональности знать моделируемый геологический объект, включая химический и минералогический состав жильных тел и вмещающих пород, термобарометрические условия формирования руд, а также иметь одну или несколько альтернативных гипотез относительно возможности протекания процесса рудообразования. Такие знания будут незаменимы как на этапе формирования модели и проведения численных экспериментов, позволяя определять начальные условия и ограничения, выделять резервуары и потоки, связывающие их в единую динамическую мегасистему, задавать возможные сценарии протекания процессов, так и при анализе результатов имитационного моделирования.

В качестве примера рассмотрим несколько «предельных» сценариев возможного развития процессов растворения, переноса и отложения рудных компонентов в рамках тех допущений и ограничений, которые обычно присущи большинству процессов гидротермального рудообразования:

1) Подъём глубинного флюида, образованного в результате термодинамически равновесного взаимодействия «магматические породы - вода» в подрудной зоне. Составы возможных исходных флюидов, формирующихся в подрудной зоне в условиях термодинамического равновесия с магматическими породами могут варьироваться в зависимости от различных содержаний H_2O и, следовательно, с различным соотношением порода/вода (R/W).

Модель по первому сценарию позволяет определить потенциальную возможность переноса и отложения рудных компонентов из глубинного флюида только за счёт последовательного понижения температуры и давления, которое, в нашем случае, по всему геотермобарометрическому маршруту остаётся выше давления насыщения H_2O . Такой сценарий возможен в реальных условиях, когда глубинный флюид поднимается снизу-вверх по высокопроницаемым зонам с незначительным химическим взаимодействием с

вмещающими породами. По-видимому, свободный проход флюида маловероятен на ранних, начальных стадиях существования гидротермальной мегасистемы, когда подсистема флюида и подсистема вмещающей породы термодинамически несовместимы. Но в дальнейшем флюидопоток приходит в состояние, близкое к термодинамическому равновесию с провзаимодействовавшей породой, и первый сценарий, который может быть представлен моделью свободного течения флюида по хорошо проницаемым проточным каналам, становится вполне возможным. Особенно, в открытых трещинах в приповерхностных зонах.

2) Модель дегазации. Глубинный флюид из корневой зоны стягивания гидротерм проникает по стволу трещиноватой зоне в проточном режиме по геобаротерме без взаимодействия с вмещающими породами. Обычно в интервале 100-200°C в приповерхностных условиях давление падает до давления насыщения H_2O , что приводит к выкипанию гидротермального раствора.

3) Модель смешения с метеорной водой. Эндогенный флюид движется вверх по геобаротерме и, дополнительно происходит смешивание с метеорными водами, насыщенными кислородом атмосферы. Смешение происходит без взаимодействия с вмещающими породами. В результате смешивания метеорных вод с глубинным флюидом происходит понижение pH , повышение Eh и выпадение ряда рудных компонентов.

4) Модель взаимодействия глубинного флюида с вмещающими породами. Глубинный флюид, проходящий через стволу трещиноватую зону по геобаротерме, взаимодействует с магматическими породами по схеме последовательного проточного реактора.

5) Инфильтрационная модель. Инфильтрация метеорных вод в нижние горизонты и учет их влияния на всех этапах моделирования восходящего флюида по стволу каналу в зону разгрузки за счет вторичного обогащения гидротермальных растворов рудными компонентами.

Дальнейшее усложнение моделей может быть связано с учетом в постановке задачи замкнутых и открытых круговоротов гидротермальных потоков. Возможен и целый ряд других сценариев.

Продолжительность существования отдельных минералогических зон и скорости истечения, фильтрации и инфильтрации потоков водных растворов, не являющиеся независимыми переменными в химической термодинамике, вводятся в схему динамической модели посредством задания макроскопических коэффициентов переноса подвижных фаз или индивидуальных компонентов и введением временной координаты, позволяющей моделировать последовательное воздействие гидротермального раствора на породы, когда вторичные минералы, образованные на предыдущем цикле, участвуют во взаимодействии с раствором следующего цикла.

Основополагающие принципы моделирования процессов рудообразования использованы нами при исследовании золото-серебряных рудно-магматических систем и связанных с ними месторождений в центральной части Охотско-Чукотского вулканического пояса [Карпов и др., 2001; Кравцова, 2010]. Моделирование проводилось с помощью программного комплекса «Селектор» [Чудненко, 2010].

Многорезервуарная термодинамическая модель вулканогенно-гидротермальной рудообразующей системы эпитеpmальных Au-Ag месторождений в условиях, типичных для активной континентальной окраины, была рассмотрена в рамках различных альтернативных сценариев. В модели, наиболее полно отвечающей реальным вулканогенно-гидротермальным месторождениям Северного Приохотья, предполагалось, что водосодержащие флюиды образуются в результате взаимодействия системы «андезит-вода» в зоне аккумуляции гидротермальных растворов периферических магматических очагов. Содержащиеся в андезитах на кларковом уровне Au и Ag мобилизуются во флюидную фазу с фактором обогащенности в 100-200 раз. В приповерхностной зоне разгрузки происходит разбавление гидротермального раствора метеорными водами в пропорции 10:1 – 60:1, что приводит к окислению сульфидной серы в комплексе $Au(HS)_2^-$, повышению Eh , понижению pH , и, как следствие, выпадению чистого Au (более 96%).

Имитационными экспериментами установлено, что все изученные нами Au-Ag руды сформировались на глубине 500-1000 м от поверхности, при общей протяженности гидротермальной постройки не более 1.5 км, в диапазоне температур 300-150°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00214-а) и СО РАН (проект № 48).

Литература

Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. – М.: Научный мир, 2000. – 360 с.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Кравцова Р.Г., Бычинский В.А. Имитационное моделирование физико-химических процессов растворения, переноса и отложения золота в эпitherмальных золото-серебряных месторождениях Северо-Востока России // Геология и геофизика, 2001. Т. 42, № 3. С. 393-408.

Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 292 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.

Шарапов В.Н. Развитие эндогенных флюидных рудообразующих систем. – Новосибирск, Наука, Сибирское отделение, 1992. – 144 с.

Шарапов В.Н. Динамика развития надстеносферных флюидных систем // Геология и геофизика, 2005. Т. 46. № 5. С. 459-470.

Drummond S.E., and Ohmoto H. Chemical Evolution and Mineral Deposition in boiling Hydrothermal Systems // Economic Geology, 1985. V. 80. P. 126-147.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., and Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb // American Journal of Science, 1981. V. 281. P. 1249-1516.

Krupp R.E., and Seward T.M. Transport and deposition of metals in the Rotokawa geothermal system, New Zealand // Mineral. Deposita, 1990, V. 25, P. 73-81.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ УЛЬТРАБАЗИТОВЫХ ПОРОД МАНТИЙНОГО КЛИНА ПОД ВУЛКАНАМИ ФРОНТАЛЬНОЙ ЗОНЫ КУРИЛО- КАМЧАТСКОГО РЕГИОНА

Шарапов¹ В.Н., Томиленко¹ А.А., Чудненко² К.В., Кузнецов¹ Г.В.,
Ковязин¹ С.В., Тимина¹ Т.Ю.

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
e-mail: vik@uiggm.nsc.ru;

²Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

К метасоматически переработанным ультрабазитам мантийного клина нами относятся ксенолиты ультрабазитов, минералы которых содержат только флюидные включения и интерстициальные стекла, объемная доля которых не превышает 1-2%. Эти породы характеризуются также статистически значимыми локальными вариациями содержаний как петрогенных, так и примесных компонентов в отдельных образцах. Каждый из детально исследованных ксенолитов (n=10) хотя бы по одному из шести петрохимических показателей статистически отличается от других. При этом определения температур гомогенизации включений обнаруживают устойчивый уровень минимальных значений этого параметра от образца к образцу ($T_{\text{гом}} \sim 1000^{\circ}\text{C}$). О природе данных пород опубликована серия работ [Ishimaru et al., 2007; Ishimaru, Arai, 2007; 2008; 2009], в которых утверждается, что Авачинские гарцбургиты подвергнуты глубокой метасоматической переработке обогащенными кремнекислотой флюидами с превращением первичного высокомагнезиального оливина во вторичные ортопироксены. Последние имеют две структурные формы – радиально призматически кристаллические и плотнозернистые образования, ассоциирующие с интерстициальным стеклом и другими метасоматическими минералами. По геохимическим меткам предполагается метасоматизирующее воздействие трех типов флюидных «агентов»: 1) водных обогащенных SiO_2 флюидов, которые отделяются от субдущируемого слеба и формируют обедненный HREE орх-II-1, а также вызывают парциальное плавление; 2) водного флюида, отделяющегося от расплавов адакитового типа, возникающих при плавлении слеба (они определяют высокие содержания LILE (Th, U, Sr) и LREE относительно HREE и MREE в метасоматитах); 3) флюидов, поступающих из магматических очагов, питающих современные вулканы (на их воздействие указывают содержания геохимических меток в стеклах, ассоциирующих с орх-II-2). Однако, такой сложный метасоматоз существенно не меняет петрохимические характеристики пород, при этом содержание хрома в шпинели не коррелируется с увеличением F_0 компонента в оливине. Характерно, что в метасоматизированных ультрабазитах обнаружены самородные Fe, Ti, Ni, карбиды Fe, Ti, Ni, а также MMS, обогащенные Ni, ассоциирующие с высокохромистой шпинелью. Указанные авторы полагают, что такие явления восстановления элементов переменной валентности протекают при окислительных условиях $-\Delta FMQ = -0.2 \div +1.9$.

Изучение флюидных включений в оливинах, шпинелях, орто- и клинопироксенах, показывает, что это были газовые смеси, обогащенные хлоридами, содержавшие некоторое количество углеводородов (присутствие графита и данные газовой хроматографии) [Шарапов и др., 2010]. Ассоциация минералов, возникшая при воздействии флюидов весьма устойчива: в порядке убывания содержания главных минералов – оливин, ортопироксен, клинопироксен, амфибол, шпинель. Из изложенных данных следует постановка задачи, позволяющей воспроизвести предполагаемую схему метасоматического превращения глубоко диплетированного ультрабазитового субстрата в породную матрицу, из которой возможно выплавление толеитов и андезитов в Т-Р шпинелиевой фации глубинности: *построить модель неизотермического метасоматоза ультрабазитовой литосферной мантии над глубинным магматическим очагом, из которого в проникаемую зону с высокой трещиноватостью, по крайней мере, на глубинах порядка 20-60 км поступают*

магматические флюиды, а над ней формируются вулканы фронтальной зоны. Такой процесс метасоматической переработки исходной оливиновой породной матрицы должен проходить при воздействии как относительно окисленных, так и восстановленных флюидов, но продуцировать только указанную минеральную ассоциацию. В качестве инструмента для ее решения была использована неизотермическая схема динамики гетерофазного равновесного преобразования пород потоком мантийных флюидов из магматического источника, изложенная в работе [Бессонова и др., 2010].

Рассмотрим следующую модель: пусть на глубине 100 км под вулканом находится магматический очаг базитового расплава, из которого в проницаемую зону шириной 4 км поступает магматический флюид постоянного или переменного состава. Проницаемая часть литосферы имеет по глубине ступенчато уменьшающуюся пористость (m) и проницаемость (K_p) в интервале $m = 3-2\%$, $K_p = 10-13 \times 10^{-16} \text{ м}^2$. Для описания неизотермической гидродинамики потока было принято, что флюид состоит из водно-углеродно-метановой смеси с начальной температурой 1300 °С и $P = 32$ кбар. При описании температур в потоке принято квазидвумерное приближение [Модельный..., 2009]. Этой гидродинамике по временным и пространственным координатам сопоставлена модель проточного реактора с резервуарами ($n = 50$) равномерно распределенными по разрезу литосферы реакторов. Литосфера принята трехслойной: верхняя земная кора (условно базальтового состава 10 км), нижняя земная кора (условно андезитового состава 10 км), породы мантийного клина постоянного или переменного состава (гарцбургиты и дуниты, 20-100 км). Исследованы три варианта преобразования разреза литосферы в отношении состава пород клина – дуниты, гарцбургиты и гарцбургиты со слоем дунитов. Время метасоматического преобразования пород клина от 5 тысяч до 100 тысяч лет. Из-за краткости сообщения далее изложены только оценки динамики преобразования пород мантийного клина для состава по [Велинский, 1979]: $\text{SiO}_2 = 37.54$; $\text{TiO}_2 = 0.05$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.84$; $\text{FeO} = 8.37$; $\text{MnO} = 0.16$; $\text{MgO} = 43.14$; $\text{CaO} = 0.63$; $\text{Na}_2\text{O} = 0.12$; $\text{K}_2\text{O} = 0.06$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.51$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.05$; $\text{H}_2\text{O} = 0.47$. Согласно таблицы автора порода названа дунитом. Для $T = 270^\circ\text{C}$ и $P = 250$ бар ему отвечает равновесный минеральный состав (вес.%): оливин (ol) = 76.49, ортопироксен (орх) = 12.44, клинопироксен (срх) = 2.93, гранат (gar) = 0.16, монтмориллонит = 1.42, микроклин = 0.19, гематит (hem) = 5.25, сфен (sf) = 0.13, фосфат = 0.07, газ = 0.16. По нашему расчету этот состав точнее относить к гарцбургитам. При этом содержания главных минералов весьма близки к таковым в изученных нами ксенолитах. Далее в процессе экспериментов для интервала глубин 50-100 км из этого анализа исключено содержание воды.

Далее нами ведется поиск способов оценки масштабов и динамики массопереноса по разрезу принятого состава литосферы над магматическим очагом, генерирующим поток флюидов. Количественный уровень виртуального массообмена при воздействии разных по составу флюидов нормировался по исходному составу матрицы. Этот прием позволяет оценить изменение массы как в локальных частях разреза литосферы по времени, так и в целом по разрезу мантийного клина. Для этого нами рассмотрена схема воздействия на исходную матрицу пород клина следующих компонентных составов потока флюида из магматического источника: 1) N, 2) C-O-H, 3) O-H-C-S-Cl-F-N, 4) экстрагирования из источника компонентным составом смеси петрогенных компонентов (Si, Ti, Al, Fe, Ca, Na, K). Существенно то, что «собственные» значения $p\text{O}_2$ для указанного состава матрицы при начальном воздействии потока газа состава N_2 определены без изменения массы петрогенных компонентов при $T = 1300^\circ\text{C}$, $P = 35$ кбар, $p\text{O}_2 \approx 4.44$, % масс.: ol – 73; орх – 14.5; срх – 2.8; htm – 5.2; gar – 2; rut – 0.05; sluda – 0.27. При $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 6$ кбар: ol – 75; орх – 15; срх – 2.8; htm – 5.2; pl – 0.3; bi – 0.25; sf – 0.1. Таким образом, при воздействии мантийного потока магматических газов, $p\text{O}_2$ которых заведомо ниже указанных значений, во всех частях мантийного клина будет реализовываться стадия восстановительного преобразования или, точнее, перекристаллизации минералов с изменением минерального состава породы. При воздействии флюида как состава C-O-H (№ 2), так и O-H-C-S-Cl-F-N (№3) реализуется формирование зональности с локальным и общим перераспределением

петрогенных компонентов по разрезу литосферной мантии [Шарапов и др., 2009; 2010]. В рассматриваемой нами модели должен реализовываться вариант № 4. Поскольку в схеме [Ishimaru et al., 2007] определяется только источник петрогенных и примесных компонентов, привносимых в породы деплетированного мантийного клина. Нам при решении задачи динамики не была известна «реактивная способность» базитовой жидкости к экстрагированию петрогенных компонентов отделяющейся газовой фазой. Поэтому при моделировании был рассмотрен ряд вариантов характера экстрагирования компонентов газовой фазой при ретроградном кипении базитовой магмы. Так, предполагалась возможность такого реагирования задаваемой массы газовой фазы как со «всей» массой кипящего базитового расплава, так и с некоторой его частью. Мы полагали, что состав базитовой магмы может быть сопоставлен с составом базальта, который приписан нами верхней земной коре. При проведении численных экспериментов отношения модулей компонентов С, Н, О в газовой смеси варьировались от 0.5 до 3. Также варьировалось содержание в газовой фазе мольных долей S, C, F и N. Массовая доля флюида, взаимодействующая с породами мантийного клина, поступавшая из магматического источника, в контрольных экспериментах подбиралась так, чтобы на глубине 60-50 км была порядка 2 % (что соответствует данным хроматографического анализа образцов ксенолитов). При этом изменение pO_2 в первую очередь зависит от экстрагируемой массы Si, Al, Fe и может меняться от высоковосстановленных, при которых возможен перенос металлов в элементарной форме ($-2.7 \div -2.65$) до относительно окисленных, при которых в метасоматизированном ультрабазите возможно формирование магнетита в ассоциации с оливином и пироксенами ($-2.6 < \lg pO_2 < 0.95$). Наиболее существенно на изменении pO_2 в сторону его понижения влияет экстрагирование из расплава Si.

Интенсивность процесса «пироксенизации» деплетированной матрицы ультрабазитового мантийного клина зависит от масштабов экстрагирования петрогенных компонентов из магматического очага и времени протекания процесса. При этом количество переносимых флюидным потоком отдельных петрогенных компонентов в газовой смеси определяется ее pO_2 . Увеличение доли ортопироксена в шпинелиевой фации глубинности виртуального дунитового разреза мантийного клина в интервале температур 1100-900°C сопряжено с воздействием как восстановленных, так и относительно окисленных флюидов. Вычисленные относительные количественные соотношения в породе ol, орх, срх, amph, spl совпадают с реальными в изученных ксенолитах. Время достижения квазиравновесных соотношений минералов в локальных частях мантийного клина при метасоматозе в рассматриваемом неизотермическом приближении составляет порядка 9-10 тысяч лет. Характерно также то, что фиксируется волновой характер развития максимумов «ортопироксенизации». Относительные масштабы такого процесса существенно различаются для восстановленных и относительно окисленных флюидов. Последнее обстоятельство связано с тем, что в восстановленных флюидах значительно больше масса переносимого по всему разрезу литосферы Si, но практически инертно поведение кальция над областью формирования клинопироксена, а также алюминия, который при воздействии высоковосстановленных флюидов «фиксируется» в шпинелиевой зоне, подслаивающей метасоматизированные породы мантийного клина над границей магматического очага, генерирующего флюидный поток.

Таким образом, предложенная в работах японских коллег схема метасоматической переработки ультрабазитовой матрицы пород мантийного клина магматическими флюидами при воздействии их разных волн виртуально воспроизводится достаточно правдоподобно. Но в нее необходимо внести уточнение: следует различать метасоматическую перекристаллизацию, при которой все минералы «насыщаются» флюидными включениями без значительного изменения химического состава пород и масштабное изменение содержания оливина с образованием орто- и клинопироксена на месте исходной породы. Такой процесс, по-видимому, связан с воздействием восстановленных флюидов, осуществляющих привнос значительных количеств как Si, так и Ca в нижней части области

метасоматоза. Наиболее различны масштабы и скорости разрастания таких зон метасоматоза по разрезу мантийного клина вверх от кровли магматического очага. При принятой схеме развития процесса, когда максимальны возможные масштабы экстрагирования петрогенных компонентов из магмы, за время порядка 100 тысяч лет область формирования оливинсодержащих вебстеритовых пород на месте первоначально гарцбургитовой матрицы виртуального разреза мантийного клина могла иметь толщину более 20 км. В использованной нами модели удается получить правдоподобный физико-химический тренд развития пироксенитов и «вторично» деплетированных дунитоподобных пород, возникающих на месте гарцбургитовой матрицы при воздействии высоковосстановленных флюидов. Однако проблема реализации метасоматического процесса, формирующего субстраты, из которых возникают малоглубинные базитовые и андезитовые очаги плавления по схеме А.В. Колоскова [Колосков, 1999], требует дальнейшего развития.

Литература

Бессонова Е.П., Шарапов В.Н., Чудненко К.В., Черепанова В.К. Новые возможности модели тепловой и физико-химической динамики для описания вулканогенных эпитептермальных месторождений (на примере Авачинского месторождения, Камчатка) // Доклады Академии наук. 2010. Т. 431. № 4. С. 521-525.

Велинский В.В. Альпинотипные гипербазиты зон перехода океан-континент. – Новосибирск: Наука, 1979. – 249 с.

Колосков А.В. Ультраосновные включения и вулканы как саморегулирующаяся геологическая система. – М.: Научный мир, 1999. – 220 с.

Модельный анализ развития континентальных мантийно-коровых рудообразующих систем / В.Н.Шарапов и др., отв. ред. Г.В.Поляков. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 399 с.

Шарапов В.Н., Томиленко А.А., Кузнецов Г.В., Ковязин С.В. О конвективном плавлении литосферных пород шпинеливой фации над сейсмофокальной зоной Курило-Камчатского региона // Вулканизм и геодинамика: Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Т. 1. Петропавловск-Камчатский. ИВС ДВО РАН, 2009б. с. 228-231.

Шарапов В.Н., Чудненко К.В., Мазуров М.П., Перепечко Ю.В. Возможные уровни различно метасоматизированных субстратов литосферы Сибирской платформы, возникших при воздействии надстеносферных флюидов // Геология и геофизика. 2009а. т.50. № 12. С.1424-1438.

Шарапов В.Н., Томиленко А.А., Перепечко Ю.В., Чудненко К.В., Мазуров М.П. Физико-химическая динамика развития флюидных надстеносферных систем под Сибирской платформой // Геология и геофизика. 2010 Т. 51. № 9. С. 1329-1355.

Ishimaru S., Arai S. Highly silicic glasses in peridotite xenoliths from Avacha volcano, Kamchatka arc; implications for melting and metasomatism within the sub-arc mantle // Lithos. 2009. V. 107. № 1-2. P. 93-106.

Ishimaru S., Arai S. Metal phases in an oxidized mantle peridotite xenolith from Avacha volcano of Kamchatka arc // Geophys. Res. Abstr., 2008. V. 10. EGU2008-A-06049. SRef-ID: 1607-962/gra/EGU2008-A-06049.

Ishimaru S., Arai S. New behavior of Ni in the mantle wedge deduced from high-Ni olivine in a peridotite xenolith from Avacha volcano, the Kamchatka arc // Geophysical Research Abstracts, 2007. V. 9, 02112, 200. SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU2007-A-02112.

Ishimaru S., Arai S., Ishida Y., Shirasaka M., Okrugin V.M. Melting and Multi-stage Metasomatism in the Mantle Wedge beneath a Frontal Arc Inferred from Highly Depleted Peridotite Xenoliths from the Avacha Volcano, Southern Kamchatka // Journal of Petrology. 2007. V. 48(2). P. 395-433.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ: ВОДА КАРЬЕРА (ШЕРЛОВАЯ ГОРА) – ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ (ШИВЫРТУЙСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ)

Эпова Е.С., Ерёмин О.В., Филенко Р.А., Юргенсон Г.А.

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита,
e-mail: apikur1@yandex.ru*

Природные цеолиты представляют сравнительно новый вид полезных ископаемых, практическое использование которых началось во второй половине прошлого столетия в связи с открытием крупных месторождений в США, России, Японии и других странах.

В минералогической классификации цеолиты представляют класс каркасных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов со связанной водой. Пространственная структура таких веществ содержит множество пор и каналов, в которых могут проходить процессы сорбции и ионного обмена, гидратации и дегидратации [Брек, 1976]. Эти свойства определяют широкое использование цеолитов в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, в вопросах охраны окружающей среды и других сферах современной жизни.

Несмотря на большое количество природных минералов-цеолитов (к настоящему времени их зарегистрировано более 50) [Bakakin and Seryotkin, 2009], в основном используются более дорогостоящие их синтетические аналоги.

В Забайкальском крае сосредоточено около 80 % разведанных запасов природных цеолитов России. Основная масса их приурочена к крупнейшим Шивыртуйскому и Холинскому месторождениям [Павленко, 2000; Юргенсон, 2009], цеолитоносность которых связывают с вулканической деятельностью юрско-раннемелового этапа развития территории [Цеолитоносность ..., 1989]. Породы этих месторождений нашли применение в сельском хозяйстве, ветеринарии, медицине, в производстве строительных материалов, [Зонхоева, 2010; Паничев и др. 2004].

В Забайкальском крае существует большое количество обводнённых карьеров – Шерловая Гора, Ключевский, Бом-Горхон и др. [Геологические исследования..., 1999]. Вода таких карьеров или отстойников представляет потенциальную экологическую опасность для окружающей среды, с одной стороны, с другой, может быть интересна как природно-техногенный концентратор редких элементов. Например, вода в старых отстойниках Бом-горхонского рудника содержит большое количество редкоземельных элементов: La (1.5 мг/л), Ce (4 мг/л), а также U (0.5 мг/л) и др.

Цеолитсодержащие материалы активно используются для очистки воды [Зонхоева 2010; Motsi et al. 2011; Wang and Peng, 2010]. Целью настоящей работы является исследование взаимодействия цеолитовых пород с техногенными растворами.

Материалы и методы

Шерловгорское оловорудное месторождение было открыто в 1930 г., приурочено оно к трубе взрыва, расположенной в западной части Шерловгорского гранитного массива. В 1962 г. введена в эксплуатацию обогатительная фабрика и началась добыча коренных руд карьерным способом. С 1992 г. разработка карьера не ведётся, и он заполнен озером.

Особенностью олово-полиметаллических руд месторождения является их сложный минеральный состав с существенной долей окисленных разностей сульфидов. В экспериментах использовалась вода карьерного озера, химический состав которой приведён в таблице 1.

Таблица 1.

Макрокомпонентный состав озёрной воды карьера Шерловогорского месторождения.

Компонент водного раствора	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Na ⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Sr ²⁺
Концентрация, мг/л	3625.5	242.7	5.2	420.1	220.0	515.6	100.0	33.5	30.9	10.7	4.6	3.6	3.2	3.2	1.9

Подготовка туфов

Образцы цеолитсодержащих пород отобраны из карьера Шивыртуйского месторождения. Породы представляют вулканогенно-осадочные туфы, состоящие из клиноптилолита (до 90 %) и монтмориллонита (до 20 %) скрытокристаллической минерализации [Павленко и др., 1989; Павленко, 2000].

Результаты химического анализа представлены в таблице 2. Содержание воды определено термогравиметрическим методом на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter.

Таблица 2.

Химический состав шивыртуйских клиноптилолитсодержащих туфов.

Ш – [Павленко и др., 1989], Ш1 – туф в экспериментах. Содержания компонентов %.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	SrO	H ₂ O
Ш	64.30	13.90	1.24	0.14	0.40	1.36	0.02	2.16	1.55	2.38	0.15			12.08
Ш1	62.20	13.40	1.43		0.38	1.07	0.12	2.03	1.90	2.45	0.12	0.16	0.24	14.50

Образцы туфов после дробления просеивались, промывались дистиллированной водой и высушивались. Для экспериментов использовались классы размерностью 1-2 и 2-3 мм в диаметре.

Стационарные эксперименты

Образцы туфов размерностью 2-3 мм в диаметре и массой 5 г. помещались в раствор (50 мл) в закрытом сосуде на 7 суток. Затем раствор фильтровался и анализировался на содержание 31 элемента. В таблицах 3 и 4 представлены содержания компонентов в растворах.

Таблица 3.

Концентрации макрокомпонентов (мг/л) в исходном растворе и в растворах после взаимодействия с туфом.

Компонент раствора	Исходный раствор	Раствор после взаимодействия с туфом
Zn	515.6	290.0
Ca	420.0	300.0
Mg	220.0	177.5
Mn	100.0	63.8
Al	33.5	14.6
Na	30.9	463.3
Fe	10.7	0.4
K	4.6	11.3
Cu	3.6	1.6
Ni	3.2	2.2
Cd	3.2	1.7
Sr	1.9	2.7

Таблица 4.

Концентрации микрокомпонентов (мкг/л) в исходном растворе и в растворах после взаимодействия с туфом.

Компонент раствора	Исходный раствор	Раствор после взаимодействия с туфом
Co	900	620
Y	600	210
Pb	360	50
Be	180	79
Ba	10	60
La	20	40
Ag	11	5
Sc	6	2

Динамические эксперименты

Класс размерностью 2-3 мм в диаметре, объёмом 5 мл фильтровался при постоянной скорости раствора 1.5 мл/мин.

Динамика сорбции ионов цинка представлена на рисунке 1.

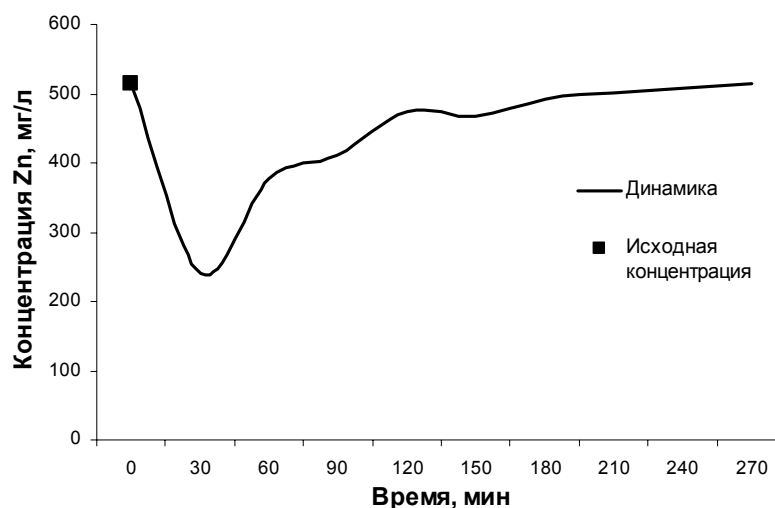


Рис. 1. Динамика концентрации цинка в фильтрующемся через туф растворе.

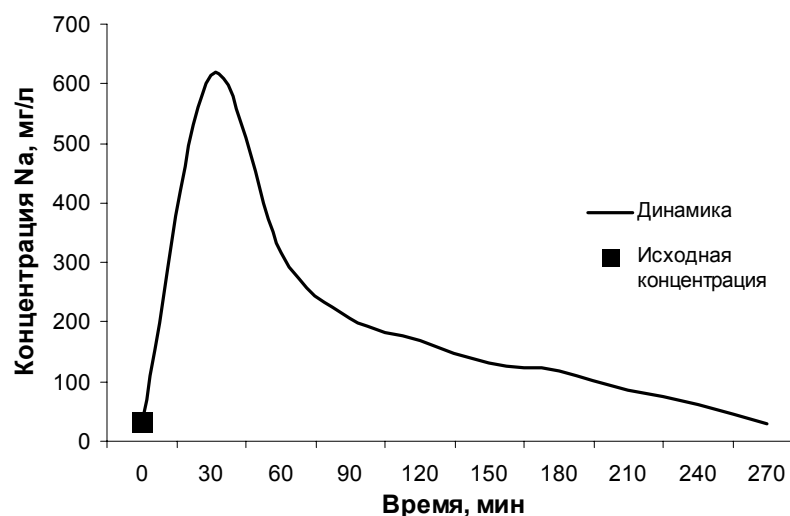


Рис. 2. Динамика концентрации натрия в фильтрующемся через туф растворе.

Результаты и обсуждение

Из табл. 3 и 4 видно, что практически все проанализированные элементы участвуют в процессах ионного обмена, заменяя натрий и калий в структуре цеолитов. Незначительно в процессах участвуют барий и стронций, перемещаясь из цеолитов в раствор.

При динамических экспериментах в течение 6-7 часов фильтрации происходит насыщение по всем ионам металлов. Сорбционная ёмкость при фильтрации составила для ионов цинка – 5.8 мг на 1 г туфа, ионов марганца – 1.2 мг, железа – 0.5 мг. В процессе фильтрации из структуры цеолитов произошёл вынос ионов натрия в количестве 15.1 мг на грамм породы (рис. 2).

На основе результатов проведённых исследований можно сказать, что шивыртуйские цеолитсодержащие породы представляют хороший материал для сорбции металлов из техногенных растворов.

Работа поддержана РФФИ и Правительством Забайкальского края (проект № 11-05-98065-р_сибирь_а).

Литература

Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 784 с.

Геологические исследования и горно-промышленный комплекс Забайкалья: История, современное состояние, проблемы, перспективы развития. К 300-летию основания Приказа рудокопных дел / Г.А.Юргенсон, В.С.Чечёткин, В.М.Асосков и др. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 574 с.

Зонхоева Э.Л. Комплексное использование цеолитсодержащего сырья // Безопасность жизнедеятельности. 2010. № 6. С. 36-39.

Павленко Ю.В. Цеолитовые месторождения Восточного Забайкалья. – Чита: Изд-во ЧитГУ, 2000. – 101с.

Павленко Ю.В., Белицкий И.А., Серёткин Ю.В. Шивыртуин – цеолитсодержащий туф Восточного Забайкалья // Геология и геофизика. 1989. №7. С.116-119.

Паничев Л.М., Богомоллов Н.И. Бгатов Н.П., Силкин С.П., Гульков А.Н. Цеолиты в хирургии. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2004. – 120с.

Цеолитоносность базальтов Забайкалья / Гордиенко И.В., Жамойцина Л.Г., Зонхоева Э.Л. и др. – Новосибирск: Наука, Сиб.отд-ние, 1989. – 96 с.

Юргенсон Г.А. Минеральное сырьё Забайкалья: Учебное пособие. Часть II. Неметаллическое сырьё. Книга 1. Топливо-энергетическое, горно-химическое и горно-техническое сырьё. – Чита: Изд-во «Поиск», 2009. – 308 с.

Bakakin V.V., Seryotkin Yu. V. Unified formula and volume characteristics in comparative crystal chemistry of natural zeolites // Journal of Structural Chemistry. 2009. V.50. P. 116-123.

Motsi T., Rowson N.A., Simmons M.J.H. Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite // International Journal of Mineral Processing. 2011. V. 101. P. 42-49.

Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // Chemical Engineering Journal. 2010. V. 156. P. 11-24.

О ВЛИЯНИИ КВАРЦА НА ПРОЦЕСС ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОГО БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА

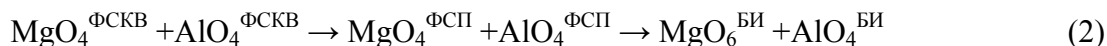
Демина О.И., Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: d-olka@yandex.ru

Рассмотрение проблем химического взаимодействия между реагентами в твердофазном синтезе (ТФС) важно как с теоретической, так и с практической точки зрения. Однако в этой проблеме еще не пройдена стадия накопления данных по конкретным системам. В частности, недостаточно изучены закономерности фазообразования в субсолидусной части системы MgO-BeO-Al₂O₃-SiO₂ в области формирования бериллиевого индиалита (БИ, идеальный состав Mg₂BeAl₂Si₆O₁₈), перспективного по ряду аспектов [Демина, Михайлов, 1993]. В основе этого четырехкомпонентного соединения лежат октаэдры MgO₆ и тетраэдры AlO₄, катионы-хозяева которых могут менять свое координационное число (КЧ). Так, ранее [Мамонтова и др., 2010] при использовании в качестве SiO-компонента тетраэтоксисилана (C₂H₅O)₄Si (ТЭОС) из исходного состава ксерогеля Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O₁₈ конечный продукт (БИ^{3Г}) сформировался в результате последовательной смены веществ (рис. 1а): ксерогель → фаза со структурой кварца (ФСКВ) → фаза со структурой петалита (ФСП) → БИ^{3Г} (1)

На локальном уровне схема (1) отвечает (2):



Причем БИ^{3Г} начал образовываться при температуре 900°C совместно с ФСП, а конечный продукт состоял практически нацело из БИ^{3Г}.

С другой стороны, установлено [Михайлов, Демина, 2010], что при задании дефицита по SiO₂ в исходной шихте с концентрацией BeO (C^{BeO}), отвечающей одной формульной единице, твердофазно синтезируется конечный слиток, состоящий на 95-98% из БИ. Было неясно, приведет ли к монофазности создание шихты с C^{BeO}=1 форм.ед., близкой к составу ксерогеля (Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O₁₈). Так же, интерес представляет исследование влияния замены SiO₂^{ТЭОС} природным кварцем на фазообразование нестехиометричного БИ.

Решению данных проблем и посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента. Исходные шихты представляли собой смеси сухих оксидов BeO(ч), MgO (чда), Al₂O₃ (хч) и SiO₂ (природный кварц, по чистоте соответствующий реактиву «осч»). Соотношение компонентов в смесях отвечало формулам Mg_{1.83}BeAl_{2.33}Si_{5.83}O₁₈ и Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O₁₈. Шихта измельчалась до порошка с преобладающим размером частиц d_{пр} = 1-9 мкм, что лучше, чем при использовании рентгеноаморфного SiO₂ (4-10 мкм) [Михайлов, 2011].

Режим ТФС включал нагрев исходных шихт в воздушной атмосфере до температур (°C): 835, 1000, 1150, 1200, 1250, 1300, 1320, 1340 и закалку продуктов на воздухе после часовых выдержек на каждой температурной полке. Спекание шихты проводилось в алуновом тиглях в печи с SiC-нагревателями оригинальной конструкции. Регулирование и контроль температуры в печи обеспечивался регулятором температуры ПРОТЕРМ-100, самописцем КСП-4 в комплекте с термопарами ПР30/6. Максимальная температура твердофазного синтеза (1340°C), T_{ТФС}=T_{пл}×0,98 [Михайлов, 2011]. Температура плавления данной композиции (1371°C) установлена ранее [Михайлов и др., 2007] методом дифференциально-термического анализа (ДТА, дериватограф STA 449). Продукты ТФС исследовались рентгенофазовым методом (РФА) и кристаллооптически.

Результаты. Данные РФА анализа ТФС в смеси Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O₁₈ приведены на рис 1. Видно, что ТФС с использованием кварца радикально отличается от подобного процесса при применении SiO₂^{ТЭОС}: по качественному составу промежуточных продуктов, по температурным интервалам выделения однотипных фаз и по соотношению фаз в конечном продукте. Так, при использовании кварца характерно: 1) развитие значительного количества (~15%) шпинели (фазы построенной из MgO₄ и AlO₆) в широком интервале

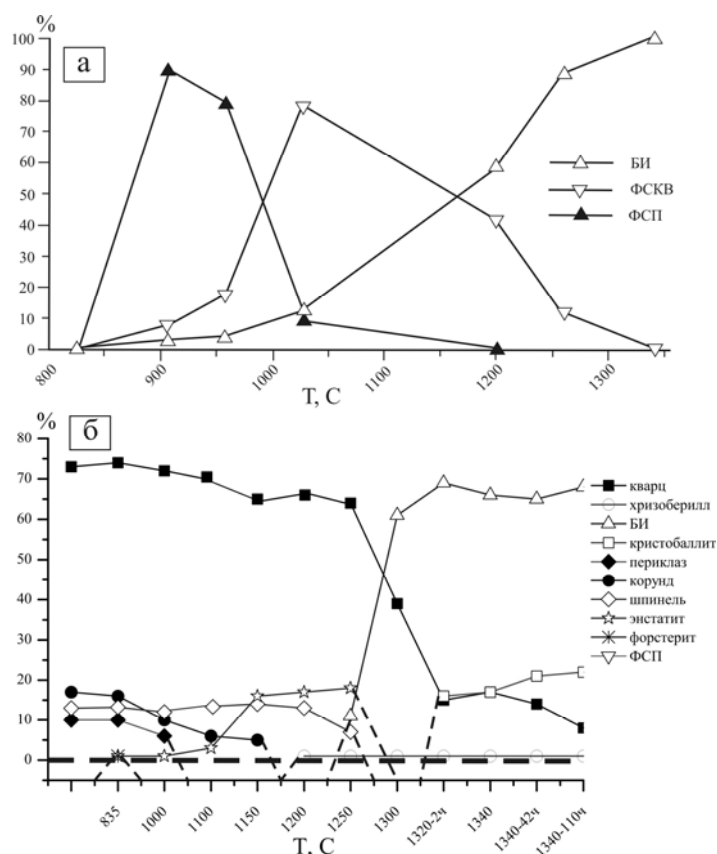


Рис. 1 Соотношение кристаллических фаз в ТФС смеси $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ при использовании $SiO_2^{TЭОС}$ [Михайлов и др., 2007] (а) и природного кварца (б).

температур процесса (ниже 835 °C до ~1250 °C); 2) проявление относительно небольших количеств (~9%) ФСП (другой фазы с MgO_4 в качестве видообразующего элемента) при 1200-1250 °C; 3) преобразование значительного количества кварца (~40%) в кристобаллит в интервале 1250-1300 °C со слабой интенсивностью этого процесса после 1300 °C вплоть до окончания опыта (1340 °C, 152 ч), а также наличие большого количества непрореагировавшего кварца и новообразованного кристобаллита в конечном продукте; 5) смещение начала формирования целевого соединения (БИ) в область высоких температур (выше 1200 °C) и высокая доля новообразованного БИ. Таким образом, фазовый портрет этого процесса - по терминологии [Михайлов, 2009], можно выразить в виде следующей схемы¹: $SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + MgO (\text{пер}) + BeO (\text{бр.}) \rightarrow SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + MgO (\text{пер}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + BeO (\text{бр.}) + MgAl_2O_4^2 (\text{шп}) + Mg_2Si_2O_6 + Mg_2SiO_4 \rightarrow SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + MgO (\text{пер}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + BeO (\text{бр.}) + MgAl_2O_4 (\text{шп}) + Mg_2Si_2O_6 + Mg_2SiO_4 + \text{ФСП} \rightarrow SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + MgO (\text{пер}) + Al_2O_3 (\text{кор}) + BeO (\text{бр.}) + MgAl_2O_4 (\text{шп}) + Mg_2Si_2O_6 + Mg_2SiO_4 + \text{ФСП} + \text{BeAl}_2O_4 (\text{хрб}) + \text{БИ}^{KB}_{TFC} \rightarrow \text{БИ}^{KB}_{TFC} + SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + SiO_2 (\text{крб}) + MgAl_2O_4 (\text{хрб}) \rightarrow \text{БИ}^{KB}_{TFC} + SiO_2 (\alpha\text{-кв}) + SiO_2 (\text{крб})$.

Характерный вид фаз в конечном слитке ТФС композиции $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ при использовании природного кварца в качестве прекурсора представлен на рис 2. При скрещенных николях четко выделяется кварц, который окружен ассоциацией БИ и кристобаллита.

РФА продуктов твердофазного процесса в другой композиции – $Mg_{1.83}BeAl_{2.33}Si_{5.83}O_{18}$ – представлен на рис. 3. Видна близость фазового портрета процесса ТФС в этой смеси к наблюдавшемуся в предыдущей композиции $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$. Подчеркнем, что конечные продукты процесса ТФС этих двух составов близки по содержанию фаз: ~70% БИ, ~20-25 % кристобаллита, ~5-10% кварца.

¹ При обозначении фаз приняты следующие сокращения: пер – периклаз, кор – корунд, энст – энстатит, фор – форстерит, шп – шпинель, хрб – хризоберилл, крб – кристобаллит, кв – кварц, бр – броммелит.

² Жирным шрифтом обозначены новообразованные фазы каждого этапа процесса.

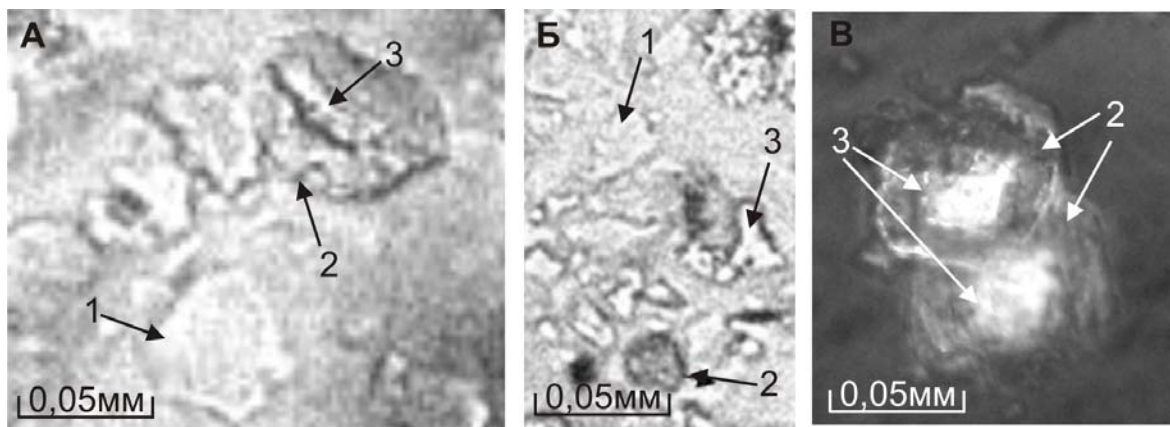


Рис. 2. Характер выделения соединений, образованных при ТФС: 1 – БИ; 2 – кристобаллит; 3 – кварц, проходящий свет (А, Б); кристобаллит образовавшийся вокруг зерен кварца, николи скрещены (В).

Обсуждение результатов. Наиболее интересным результатом работы является многовариантность путей преобразования координационных чисел (КЧ) Mg и Al в этих процессах. Это ясно видно из представления фазовых портретов, описанных выше, в виде схемы (3) локального уровня:

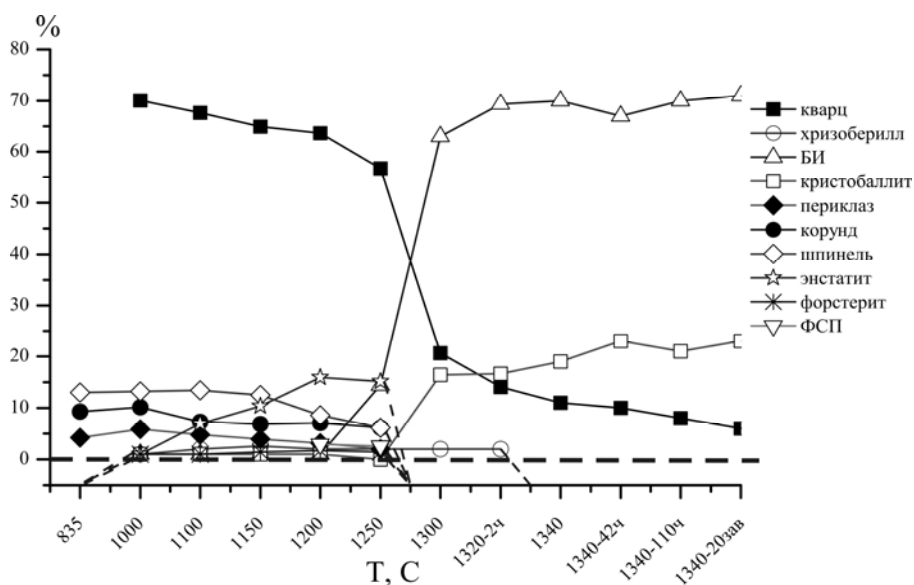


Рис 3. Результаты РФА анализа кристаллических фаз смеси $\text{Mg}_{1.83}\text{BeAl}_{2.33}\text{Si}_{5.83}\text{O}_{18}$ при использовании природного кварца.

Из данной схемы можно сделать вывод, что КЧ^{Mg} преобразуется из шестикоординированного состояния ($\text{MgO}_6^{\text{пер}}$) в четырехкоординированное в двух фазах: шпинели ($\text{MgO}_4^{\text{шп}}$) и ФСП ($\text{MgO}_4^{\text{ФСП}}$), затем трансформируется обратно в MgO_6 в БИ. Так реализуется более сложный «маятниковый» механизм, чем выявленный ранее при ТФС стехиометричного $\text{БИ}^{\text{СТ}}$ [Мамонтова и др., 2010]. Для КЧ^{Al} характерна одновременная «маятниковость» и «векторность» поведения (4). Полиэдр $\text{AlO}_6^{\text{шп}}$ при постепенном повышении температуры преобразуется в $\text{AlO}_4^{\text{ФСП}}$ и $\text{AlO}_6^{\text{хрб}}$, а затем трансформируется в



Подчеркнем, что, судя по взаимоотношению фаз в рассматриваемых твердофазных процессах (рис 1б и 3) именно блоки шпинели ($MgO_4^{шп}$ и $AlO_6^{шп}$) преобразуются в $MgO_4^{ФСП}$ и $AlO_4^{ФСП}$. Можно предположить, что судя по [Печерская и др., 2005] $MgO_4^{ФСП}$ и $AlO_4^{ФСП}$ преобразуются в $MgO_6^{БИ} + AlO_4^{БИ}$ через расплав. Видно, что описанный выше локальный уровень ТФС для состава $Mg_{1.81}Be_{1.09}Al_{2.27}Si_{5.84}O_{18}$ с участием природного кварца более сложен, чем векторный механизм для $KЧ^{Mg}$, реализованный в случае использования ТЭОС [Михайлов и др., 2007].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №11-05-00172).

Литература

Демина Т.В., Михайлов М.А. Образование бериллиевого индиалита при твердофазном взаимодействии в системе // Минералогический журнал. 1993. Т. 15. № 1. с. 61-70.

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А. Формирование бериллиевого индиалита в субсолидусной области при золь-гель методе подготовки прекурсора // Известия Сибирского отделения секции наук о земле РАЕН. «Геология, поиски и разведка месторождений рудных полезных ископаемых». 2010. № 2 (37). С. 77-82.

Михайлов М.А. Создание фазовых портретов вещества – новое направление описания его структурных состояний с использованием понятий кристаллохимии // Тез. докл. XVII Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов, С.-Пб, 2011, с. 54-55.

Михайлов М.А., Демина Т.В. Кристаллизация бериллиевого индиалита из собственного расплава в окислительных условиях // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 718-725.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$ // ЗРМО. 2007. № 7. С. 199-213.

Михайлов М.А., Козлов А.Н., Богданова Л.А., Демина Т.В. О роли расплава при твердофазных процессах // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле», Москва, 2009. С. 203.

Печерская С.Г., Михайлов М.А., Богданова Л.А., Пройдаков А.Г. Применение механической активации для твердофазного синтеза бериллиевого индиалита // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. с. 313-316.

О НОМЕНКЛАТУРНЫХ ВОПРОСАХ В ЧАСТИ СИСТЕМЫ «КОРДИЕРИТ - БЕРИЛЛИЕВЫЙ ИНДИАЛИТ - БЕРИЛЛ»

Демина Т.В., Богданова Л.А.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: deminat@igc.irk.ru*

Интерес к соединениям структурной группы берилла {кордиерит (Корд, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) - бериллиевый индиалит (БИ, $Mg_2Al_2BeSi_6O_{18}$) – берилл (Б, $Al_2Be_3Si_6O_{18}$)} определяются наличием процессов порядка-беспорядка и твердых растворов: ограниченных с разрывом смесимости и *непрерывных* с проявлением *упорядочения* видообразующих атомов [Демина и др. 2002]. Фазовые взаимоотношения между рассматриваемыми соединениями в безводной системе при атмосферном давлении оцениваются по-разному. Так, [Borchert. e.a. 1970] утверждали, что между Б и индиалитом (И, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) существуют две области твёрдых растворов с разрывом смесимости, Н.Х. Валеев [1977] показал, что смесимости между Б и Корд нет, а [Hölscher, Schreyer, 1989] выявили области сосуществования двух фаз: гексагонального ВеМg-кордиерита ($Mg_2Al_2BeSi_6O_{18}$) и ромбического Мg-кордиерита. Наши исследования не выявили пока в районе Б проблем в номенклатурном отношении [Демина и др, 2000]. В части же системы обогащенной магнием при варьировании составами шихт и методами синтеза (раствор/расплав, расплав, твердофазные реакции) выявлено широкое поле твердых растворов состава 0-72% по миналу Корд, 6-

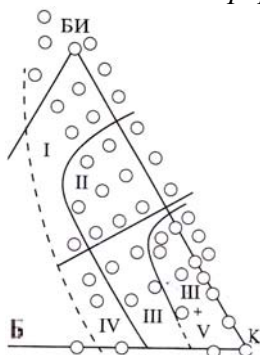


Рис. 1. Области I – IV. [Мамонтова, и др. 2006]

92% по миналу БИ, 1-49% по миналу Б. На основании данных [Демина и др., 2003] и «правила 50%» [Никель, 1992] выделены четыре области (рис. 1): **I** - *разупорядоченных* БИ с $\Delta^3=0.00$, $2V=0^\circ$ и с интенсивными и хорошо разрешенными рефлексами на дифрактограммах, вид которых соответствует данным по гексагональному *разупорядоченному* БИ [Holzer, Schreyer, 1989]; **II** - *слабоупорядоченных* БИ с невысокой степенью ромбичности ($0.00 < \Delta \leq 0.14$, $0^\circ < 2V < 20^\circ$), рефлекссы дифрактограмм которых по сравнению с образцами из области **I** более уширенные менее разрешенные в области $2\theta=37-65^\circ$; **III** – *упорядоченных* бериллий содержащих кордиеритов (Ве-Корд) с $0.14 < \Delta < 0.26$, $20^\circ < 2V < 60^\circ$ и дифрактограммами близкими к стандартной картине ромбического упорядоченного Корд., **IV** - *разупорядоченных* гексагональных Ве-Корд с $\Delta=0.00$, $2V=0^\circ$. Близость дифрактограмм образцов областей **I** и **IV** позволили ранее [Михайлов и др. 2002] объединить их в одну область - БИ. Дальнейшие исследования твердофазных реакций в части

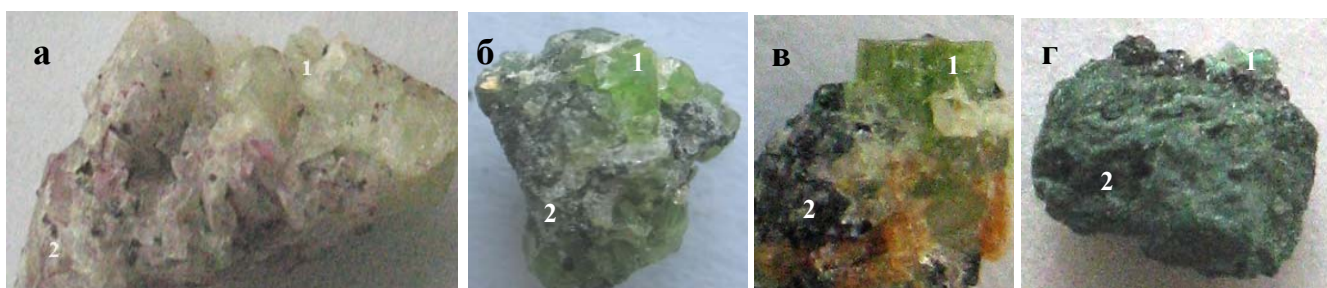


Рис.2. Одновершинные индивиды (1), зародившиеся в приповерхностном слое мелкозернистой (2) силикатной зоны слитков с содержанием ВеО в исходной шихте: 3% (а), 6% (б), 10% (в) и 15% (г).

³ Δ – характеризует степень упорядочения структуры [Myashiro, 1957]

системы «80%Корд + 20%Б» позволили выделить [Мамонтова, и др. 2006] область III+V, где совместно формируются Корд и Ве-Корд. *Задача:* уточнить эволюцию фазовых переходов БИ, Ве-Корд и Корд в части системы «Корд - БИ - Б», обогащенной магнием при их получении раствор-расплавным методом

Методика исследования. Исследуемые соединения получены в раствор-расплаве методом снижения температуры состава (Корд+MgF₂/CaCl₂), в который сверх 100% Mg₂Al₂Si₅O₁₈ добавляли ВеО (1.5, 3, 6, 10, или 15%) и 2%Cr₂O₃ [Демина, Михайлов, 1993]. Рентгеноструктурное исследование проводилось на рентгеновском дифрактометре BRUKER «ADVANCE» (CuK_α-излучение).

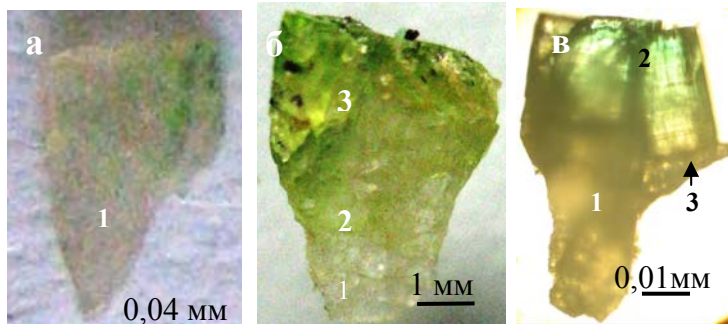


Рис.3. Одновершинки проб содержащие ВеО в шихте 6 (а, б) и 15% (в): а – И; б - зональный индивид; 1 –И, бесцветный, 2 – Ве-Корд; 3 – БИ; в - 1 – Корд (?); 2 - БИ; 3 – резкая граница между Корд и БИ.

жидкостей (силикатной и фторидной), что предопределило образование зональных слитков. В верхней рыхлой зоне сосредоточился почти весь селлаит (MgF₂) и гидрофилит (CaCl₂), а в нижней плотной мелкозернистой зоне «подложке» (рис.2) – основная часть Si, Al и Ве. Фазовый ее состав зависит от содержания ВеО в шихте (табл.): по мере увеличения ее количества в пробах происходит постепенная смена И(Δ= 0.00) → И(Δ= 0.15) → фаза И-Ве-Корд(Δ= 0.01-0.04) + БИ(Δ=0.01) → Корд (Δ=0.10)+БИ(Δ=0.00) + БИ(Δ=0.00) + Корд(?). Фаза И-Ве-К по углу 2Θ является промежуточной между И и Ве-Корд (рис. 4).

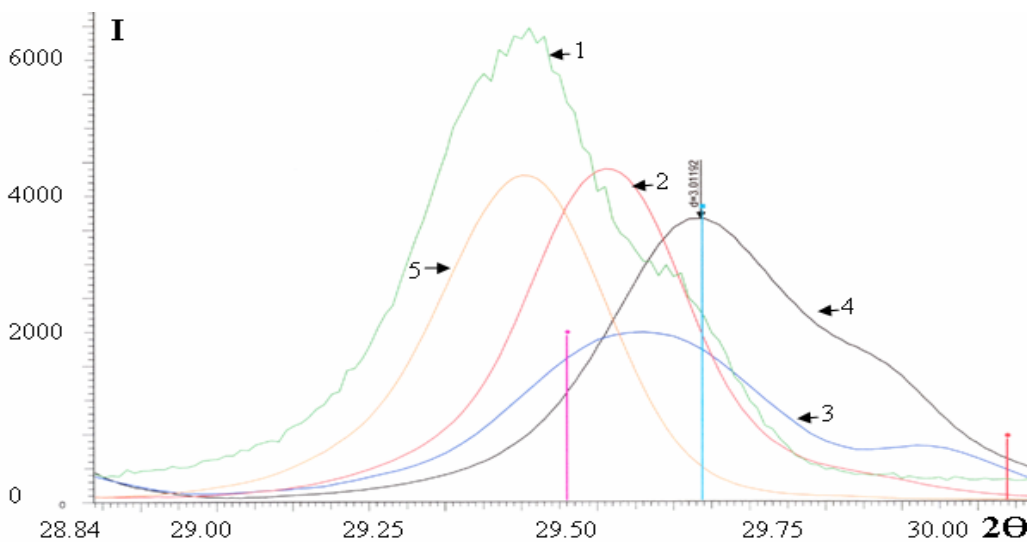


Рис.4. Рефлексы Корд (1), И (2), И-Ве-Корд (3), Ве-Корд (4), полученных р/р методом

и хризоберилл. Характерно, что огранка у кристаллов силикатной зоны практически отсутствует. Между верхней и нижней зонами выявлен *продуктивный* слой, где сформировались ограненные кристаллы БИ. Развивается БИ в виде одновершинных индивидов и двухвершинных (полногранных) кристаллов, которые разобщены пространственно между собой. Одновершинные сформировались в нижней, а полногранные в верхней более поздней части продуктивной зоны. Одновершинные индивиды имеют клиновидный облик (Рис.3) и формируются поэтапно. Первые – в приповерхностном слое силикатной зоны и некоторое

в районе дифрактограммы 2Θ=29-30° проявления И, БИ или Ве-Корд фиксировались по соответствующему монопику, а Корд по характерному расщепленному пику. Величина Δ оценивалась по методике [Афоница и др., 1974]. Кристаллооптические исследования выполнены на поляризационных микроскопах МИН-8 и Альтами ПОЛАР-1.

Результаты. В исследованной системе проявилась ликвация, обеспечившая наличие двух

фаз Корд зафиксирована только визуально (рис. 3в), из-за малых размеров зерен (до 1мм) и незначительного их присутствия.

Подтверждение наличия Корд в пробе 402 задача будущих работ. В качестве примесных фаз присутствуют

селлаит, норбергит

время (до достижения поверхности силикатного слоя) растут совместно с ней, затем, проникая в продуктивную зону слитка, приобретают огранку (Рис.2а). Эти индивиды обычно серые или бесцветные. Более поздние образования отличаются от первых зональной окраской (рис. 3б-в), у основания – она серая на заключительных этапах роста – болотно или изумрудно зеленая.

Таблица. Смена фазового состава в зональных пробах.

Зоны роста	№ пробы/ВеО%; Δ				
	400/1,5	326/3	327/6	328/10	402/15
4	И, 0.14; БИ	Ве-Корд, 0.12; БИ	БИ, 0.17-0.30	БИ, 0.00	Б
3	И, 0.00	И, 0.15-0.19	БИ, 0.00-0.09	БИ, 0.00	БИ
2	И, 0.00	И, 0.10-0.14	Ве-Корд, 0.09-0,18	БИ, 0.00	
1	И, 0.00	И, 0.19	Ве-Корд, 0.00-0.03	БИ, 0.00	БИ
Под-ложка	И, 0.00	И, 0.15	И - Ве-Корд, 0.01-0.04; БИ, 0.01	Корд, 0.10; БИ, 0.00	БИ; К

Анализ одновершинников показал, что зарождение и смена фаз зависит от содержания ВеО в шихте (Табл.). Увеличение количества ВеО в среде обеспечивает смену фаз: И(Δ=0.00) → И(Δ=0.14-0.19) → Ве-Корд (Δ=0.10-0.12) → БИ (Δ=0.00) → БИ (Δ=0.17) → БИ (Δ=0.00). Количество Корд или его

разновидностей находится в обратной зависимости от доли ВеО в шихте: при 1,5-6% ВеО количество И и Ве-Корд порядка 15-20%, а в пробах с 10% – 3-5%, а с 15% – знаки. Полногранные кристаллы, полученные из составов с ВеО от 1,5 до 10%, описаны ранее [Демина, Михайлов 2000], где показано пирамидально-зональное строение их индивидов, смена состава от соединения близкого к Корд до БИ через промежуточные твердые растворы. Для индивидов, сформированных в среде содержащей 15% ВеО, характерны удлиненные гексагональные призмы, а их анатомия и смена состава подобна ранее описанным образцам.

Обсуждение. Соединения со структурой Б в исследованной системе сформировались спонтанно (полногранные кристаллы) и на затравку (одновершинники).

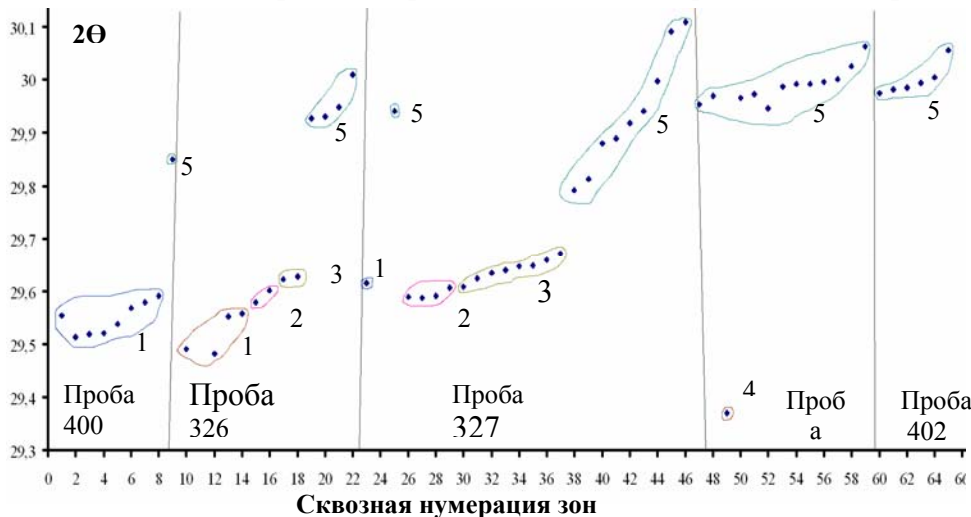


Рис. 5. Области формирования исследуемых фаз в зависимости от количества ВеО в среде

начальных этапов формирования одновершинных индивидов меняется (Рис. 4): в пробах 400, 326 и 327 от И через переходные композиции И-Ве-К и Ве-Корд к БИ, в пробах 328 и 402 Корд и БИ формируются без переходных фаз. Итак, в части системы «Корд - БИ - Б», обогащенной

магнием, кроме БИ сформировались *четыре* структурные разновидности кордиерита, что расширяет взгляд [Hölscher, Schreyer, 1989] на фазовый состав этой области. Выявленный набор фаз свидетельствует о наличии соотношений Ве, Al и Si, способствующих появлению наряду со слабо упорядоченными БИ и Ве-Корд, безбериллиевых И и Корд. Отметим, что области формирования разновидностей Корд при содержании ВеО в шихте 1,5-6% постепенно сдвигаются от 29.48° в область угла 2θ = 29.37°, а при высоком (10-15%) – резко перемещается в область *низких* углов 2θ = 29.37°, а формирование БИ сдвигается с области углов 2θ 29.85-29.01° к 29.987-30.062°. На графике четко виден разрыв смесимости между

БИ и областями развития разновидностей кордиерита. Это вполне согласуется с [Borchert, e.a. 1970] и нашими данными [Михайлов, 2002]. Однако, характер разрыва неоднозначен для исследованных соединений, он резко проявился в пробе 328 при формировании Корд, в остальных (400, 326 и 327) же отмечаются твердые растворы как на основе Ве-Корд, так и БИ, которые уменьшают расстояние между областями развития этих фаз. Для уточнения границ разрыва в области III+V (рис. 1) необходимо знание состава выявленных фаз, поэтому решение данной проблемы дело последующей работы.

Выводы. В части системы «Корд - БИ - Б», обогащенной магнием: 1) выявлены *четыре* структурные разновидности Корд; 2) показано, что разрыв смесимости между БИ и Корд (И) более резкий, чем между БИ и областями развития Ве-Корд; 3) установлен сдвиг областей формирования исследуемых фаз в зависимости от повышения (1.5→15%) содержания ВеО в исходных составах – разновидности Корд от $2\Theta = 29.48 \rightarrow 29.37^\circ \rightarrow$ резко в область низких углов 29.37° , а БИ с $2\Theta = 29.85-29.01^\circ \rightarrow$ в области углов $29.987-30.062^\circ$.

Литература

Афонина Г.Г., Безделкин В.В., Бобр-Сергеев А.А., Богданова Л.А. Количественное определение степени упорядоченности кордиеритов рентгеновским методом. // Ежегодник 1973. – Новосибирск: Наука, 1973. С. 315.

Валеев Н.Х. // Синтез, строение и некоторые свойства щелочноземельных берилловых стекол, Дис...канд. хим.н., 1977, Свердловск. – 212 с.

Демина Т.В., Михайлов М.А. Формирование соединений со структурой берилла при твердофазном взаимодействии и в некоторых расплавленных средах / Эксперимент в минералогии. – Черногловка: ИЭМ РАН. 1993, с. 154-189.

Демина Т.В., Михайлов М.А. Гексагональные соединения со структурой берилла: связь оптических аномалий с анатомией кристаллов // ЗВМО. 2000. № 5. С. 81-89.

Демина Т.В., Михайлов М.А. О факторах, определяющих упорядоченность соединений со структурой берилла // Тр. Междунар. симп. Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. ОМА–2002. ч. I. Сочи, сентябрь 2002 г. с.73-77.

Демина Т.В., Михайлов М.А., Печерская С.Г. Характер изменения структуры и физических свойств – основа для решения номенклатурных проблем // Тез. докл. III нац. Кристаллохимической конф. Черногловка, 2003. С. 63

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Богданова Л.А., Демина Т.В. Разрыв смесимости между кордиеритом и его Ве-содержащими структурными аналогами - следствие упорядочения Si, Al и Ве // Известия РАН. Серия физическая. 2006. Т. 70. №4. С. 595-597.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А. Упорядоченность и номенклатурные проблемы в структурном типе берилла // Тр. Междунар. симп. Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах. О М А – 2002. ч. II. Сочи, сентябрь 2002 г. С. 22-24.

Никель Е.Х. Твердые растворы в номенклатуре минералов // ЗВМО. 1992. №4. С. 89.

Borchert W., Gugel E., Petzenhauer I. Untersuchungen im System Beryll-Indialith // N. Jb. Mineral. Mh., 1970. P. 385-388.

Holscher A., Schreyer W. A new synthetic hexagonal BeMg-cordierite, $Mg_2[Al_2BeSi_6O_{18}]$, and its relationship to Mg-cordierite // Eur. J. Miner. 1989. V. 1. P. 21-37.

Myashiro A. Cordierite-indialite relations. // Am. J. Sci. 1957. V. 255. № 1. P. 43-82.

О СТРУКТУРНОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ АМОРФНОГО ГЕЛЯ В Be-Mg-Al-СИЛИКАТ В СУБСОЛИДУСНЫХ УСЛОВИЯХ

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Дёмина Т.В., Богданова Л.А., Белозёрова О.Ю.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,

e-mail: svelta@igc.irk.ru

Проблема преобразования структуры при фазовых переходах – одна из актуальных проблем современной минералогии. К наиболее интересным объектам для исследований такого рода относится взаимодействие в субсолидусной области, где оказывается возможным формирование *кристаллического* конечного продукта из исходных (нередко *рентгеноаморфных*) веществ. Подобные процессы характерны для природных условий, однако, несомненным достоинством их экспериментального моделирования является возможность контроля влияющих на сложную систему факторов (P, T, C). Вопрос формирования Be-Mg-Al-силиката (бериллиевого индиалита, БИ) интересен с точки зрения координационного преобразования структурных элементов (полиэдров) и самоорганизации (упорядочения) этих элементов в процессе твердофазного синтеза (ТФС). Ранее установлено, что при спекании смеси сухих оксидов видообразующих элементов в стехиометричном соотношении, конечный продукт (БИ_{СТ}) образуется как результат нескольких процессов [Михайлов и др., 2007; Дёмина, Михайлов, 1993]. При этом предварительное измельчение шихты в шаровой мельнице значительно увеличило скорость последующих твердофазных реакций по сравнению с ранее применявшимся истиранием смесей исходных компонентов вручную [Печерская и др., 2005]. Предполагая, что увеличение дисперсности частиц прекурсора в ещё большей степени облегчит синтез БИ, в настоящей работе использован химический метод приготовления исходной смеси – золь-гель – по аналогии с кордиеритом [Аввакумов, Гусев, 1999; Sei et. al., 1997]. В основе этого метода лежит организация пространственной структуры целевого соединения, обеспечивающая увеличение скорости реакций за счёт чрезвычайно высокой дисперсности среды синтеза. Варьирование соотношения видообразующих компонентов в составе БИ показало, что отклонение от его идеальной стехиометрии, в частности, создание дефицита SiO₂, технологически целесообразно для выращивания крупных кристаллов этого соединения из собственного расплава [Михайлов, Дёмина, 2010].

Целью настоящей работы являлось выявление особенностей фазовых преобразований при кристаллизации БИ нестехиометричного состава в субсолидусной области в случае золь-гель метода подготовки исходной смеси.

Методика эксперимента

Исходными компонентами для получения БИ_{3Г} являлись кристаллогидраты: Be(NO₃)₂·4H₂O (х.ч.), Mg(NO₃)₂·6H₂O (ч.д.а.) и Al(NO₃)₃·9H₂O (ч.д.а.) и тетраэтоксисилан (C₂H₅O)₄Si (ос.ч.). Количества исходных компонентов рассчитывались из соотношения видообразующих элементов в формуле целевого соединения Mg_{1,81}Be_{1,09}Al_{2,27}Si_{5,84}O₁₈. Для получения ксерогеля БИ_{3Г} использовался вариант золь-гель синтеза, близкий к [Гусев и др., 2002; Колмогоров и др., 2006]. При температурах 825, 900, 950, 1015, 1190, 1250 и 1330 °С проводился отбор проб материала после изотермической выдержки (1 час). Продукт синтеза анализировался методами рентгеновского фазового анализа (РФА: дифрактометр D8 ADVANCE, Cu K α -излучение, зеркало Гёббеля, I=40mA, U=45kV), дифференциально-термического анализа (ДТА: прибор синхронного термического анализа STA 449 Jupiter, атмосфера аргона, контроль качественного и количественного состава газовых продуктов термолитиза: квадрупольный масс-спектрометр Aelos), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА: микроанализатор Superprobe JXA-8200, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 1-10 мкм, время измерения 10 с., в расчёт вводилось исходно заданное количество бериллия 4.80мас.%) и кристаллооптики (поляризационный микроскоп Альтами

ПОЛАР-1). Для сопоставимости данных ДТА и реального режима ТФС ксерогеля нагрев образца в камере дериватографа проводился ступенчато: от 35 до 800 °С со скоростью 20°С/мин и от 800 до 1400 °С со скоростью 1 °С/мин.

Результаты

ДТА исследование аквагеля состава БИ_{3Г} показало потерю массы образцом на 76.8%. Удаление всех летучих соединений (H₂O, CO, CO₂, NO_x) из ксерогеля завершилось при T ≤ 700 °С. При дальнейшем нагреве проявился нечётко выраженный эндотермический эффект при 1348 °С (с сильной неравноплечностью пика), отвечающий плавлению исходного аквагеля БИ_{3Г}. Эти данные были уточнены для образца БИ_{3Г}, твердофазно спёченного при 1340°С. Здесь выявлены два эндотермических эффекта: в интервале температур 1270-1282° величиной 1.8 Дж/г (соотнесён с плавлением промежуточной ФСП, по аналогии с данными [Михайлов и др., 2009]), и в интервале 1353-1367 °С, величиной 31.4 Дж/г (плавление БИ_{3Г}).

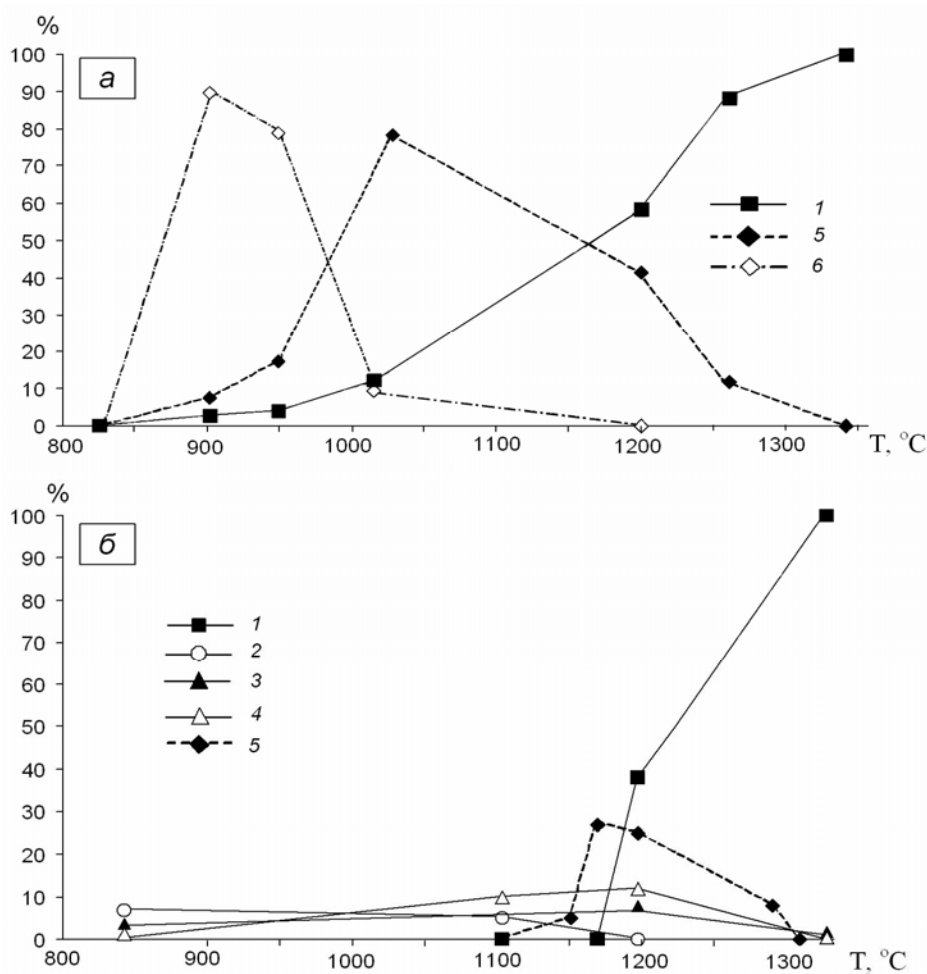


Рис. 1. Соотношение количеств кристаллических фаз при нагреве смесей: (а) – БИ_{3Г}; (б) – БИ_{СТ}. 1 - БИ, 2 - Mg₂SiO₄, 3 - MgSiO₃, 4 - BeAl₂O₄, 5 - ФСП, 6 - ФСКВ.

По данным РФА, исходный ксерогель характеризовался двумя размытыми рефлексамии на дифрактограмме в области углов 2Θ~12-35 и 37-43°, которые при нагреве до 825 °С трансформировались в единичный в области 2Θ~20-30°. Далее (T=900-950 °С) произошла практически полная раскристаллизация материала с образованием в основном фазы со структурой β-кварца (ФСКВ, d = 3.42, 1.85, 4.45) с примесью БИ и ФСП. Интервал выделения ФСКВ составил ~850-1050 °С (рис. 1а). Кристаллооптически выявлено, что при

900°C образовался спёк аллотриоморфных зёрен размером от 0.002 до 0.02 мм, диагностированных как ФСКВ (рис. 2а). По величине показателя преломления выделено две разновидности ФСКВ ($n_g=1.528$ и 1.542). Этим фазам предшествует образование двух типов стёкол с n_g ниже и выше 1.540. Расчёт результатов РСМА проводился на 18 атомов кислорода (для удобства сопоставления с составом конечного БИ_{3Г}). Составы полученных фаз укладывались в диапазон $Mg_{1.12}Be_{1.07}Al_{1.84}Si_{6.52}O_{18} - Mg_{2.95}Be_{1.11}Al_{2.05}Si_{5.43}O_{18}$.

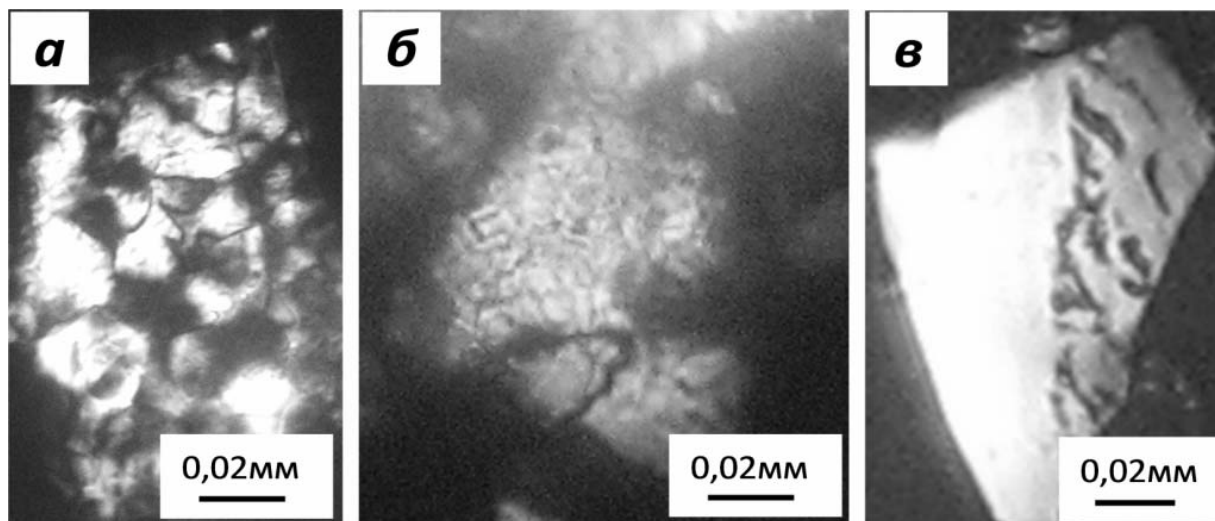


Рис. 2 Вид основных фаз на разных стадиях твердофазного синтеза (никколи +):
(а) – ФСКВ (900°C), (б) – ФСП (1015°C), (в) – БИ_{3Г} (1330°C).

При повышении температуры до 1015°C в продуктах синтеза развилась фаза со структурой петалита (ФСП, $d = 3.69, 3.62, 3.51$), а ФСКВ и БИ присутствовали в небольшом количестве (рис. 1а). Интервал выделения ФСП составил ~900-1300°C. Кристаллооптически ФСП представлена в виде мелких волокнистых выделений (до 0.006 мм в длину) внутри укрупняющихся зёрен двух ФСКВ (рис. 2б). Размер индивидов ФСП оказался слишком мал для корректного определения их состава с помощью РСМА. Значительный разброс содержания компонентов ($Mg_{1.64}Be_{1.09}Al_{2.26}Si_{5.94}O_{18} - Mg_{3.05}Be_{1.12}Al_{2.46}Si_{5.06}O_{18}$) свидетельствует о неоднородности исследованного образца.

При максимальной температуре синтеза ($T=1340^\circ C$) конечный продукт состоял практически полностью из БИ ($d = 2.97, 3.33, 3.09, 8.30, 4.04$), представленного довольно крупными кристаллами (до 0.1мм). В этой фазе также выделяются по показателю преломления два БИ (БИ1: $n_g=1.534$ и БИ2: $n_g=1.544$), (рис. 2в, светлое – БИ1, тёмное – БИ2, насыщенный ФСП). Подчеркнём, что БИ выделялся от начальных этапов ТФС (900°C) вплоть до окончания синтеза (1340°C). Пересчёт кристаллохимических формул на 18 кислорода (по общепринятой методике [Михайлов и др., 2007]) показал, что составы сформировавшихся БИ в среднем отвечают формулам: $Mg_{1.68}Be_{1.09}Al_{2.42}Si_{5.81}O_{18}$ $Mg_{1.80}Be_{1.09}Al_{2.25}Si_{5.87}O_{18}$.

Обсуждение результатов

Полученные результаты интересны в нескольких аспектах. Первый касается радикального отличия процессов твердофазного формирования БИ_{3Г} по отношению к БИ_{СТ}. Второй – осмысления перехода ФСКВ→ФСП→БИ как полиморфного.

Кардинальным отличием твердофазного процесса получения БИ_{3Г} является, во-первых, проявление в широком интервале температур ФСКВ – фазы, которая отсутствовала при формировании БИ_{СТ} (рис. 1). Во-вторых, обращает на себя внимание широкий интервал проявления ФСП по отношению к интервалу выделения этой фазы при кристаллизации БИ_{СТ} (рис. 1). В-третьих, возникновение БИ_{3Г} уже на начальных этапах синтеза (при 900°C), по сравнению с БИ_{СТ} (1180°C). На локальном уровне это можно представить как реализацию векторного механизма $MgO_4^{ФСКВ} + AlO_4^{ФСКВ} \rightarrow MgO_4^{ФСП} + AlO_4^{ФСП} \rightarrow MgO_6^{БИ} + AlO_4^{БИ}$.

Таким образом, можно констатировать резкое различие фазовых портретов (в терминологии [Михайлов, 2011]) субсолидусных областей формирования БИ_{3Г} и БИ_{СТ}.

Характер последовательной замены ФСКВ на ФСП и далее на БИ свидетельствует, по данным РФА, о полном преобразовании предыдущей фазы в последующую. Этот факт расценивается как реализация реконструктивного полиморфного перехода в рассматриваемом ряду. Причина такого перехода – кристаллохимическая. Она видится в пересыщенности структуры промежуточной ФСКВ катионами. Так, состав ФСКВ $Mg_{1.76}Be_{1.09}Al_{2.51}Si_{5.70}O_{18}$ соответствует формуле $Mg_{0.20}Be_{0.12}Al_{0.28}Si_{0.63}O_2$ при расчёте на два кислорода (как в структуре кварца). В последней формуле суммарное количество катионов равно 1.23, т.е. превышает теоретическое на 23%. Видимо, именно избыточные катионы Mg, Be, Al (более низкозарядные, чем Si), внедряясь в пустоты каркасной структуры ФСКВ, определяют её метастабильность и преобразование этой фазы в последующую. Таким образом, ФСКВ является фазой, квалифицированной Бюргером [Schreyer, Schairer, 1961] как «наполненная производная структура» (stuffed derivatives of silica structure).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00712).

Литература

Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 1999. – 166с.

Гусев А.А., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б. Механохимический синтез дисперсных материалов / Сборник тезисов Международной научной конференции «Кристаллизация в наносистемах», Иваново, 10-12 сентября 2002. С. 100.

Демина Т.В., Михайлов М.А. Формирование соединений со структурой берилла при твердофазном взаимодействии и в некоторых расплавных средах // Эксперимент в минералогии, Черноголовка: ИЭМ РАН. 1993. С. 154-189.

Колмогоров Ю.Г., Папета А.Ф., Павлушкина Т.К., Сапунар М.З., Морозова И.В., Хапов А.С., Воробьёв С.П., Лукоперова М.Г. Раствор для получения бесщелочного термостойкого стекла // Патент России № 2273607, публ. 2006.04.10, МПК С03В 8/02 (2006.01)

Михайлов М.А., Демина Т.В. Кристаллизация бериллиевого индиалита из собственного расплава в окислительных условиях // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 718-725.

Михайлов М.А. Создание фазовых портретов вещества – новое направление описания его структурных состояний с использованием понятий кристаллохимии // Мат-лы. XVII междунар. совещ. «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов». Санкт-Петербург: изд-во СПбГУ. 2011. С. 54.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы MgO-BeO-Al₂O₃-SiO₂ // ЗРМО. 2007. № 7. С. 199-213.

Михайлов М.А., Козлов А.Н., Богданова Л.А., Демина Т.В. О роли расплава при твердофазных процессах // Мат-лы IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». Москва: изд-во РГГРУ. 2009. С. 203.

Печерская С.Г., Михайлов М.А., Богданова Л.А., Пройдаков А.Г. Применение механической активации для твердофазного синтеза бериллиевого индиалита // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 313-316.

Schreyer W., Schairer J.F. Metastable solid solutions with quartz-type structures on the join SiO₂-MgAl₂O₄ // Zeitschrift für Kristallographie. 1961. Bd. 116. S. 30-82.

Sei T., Eto K., Tsuchiya T. The role of boron in a low-temperature synthesis of indialite (α -Mg₂Al₄Si₅O₁₈) by sol-gel process // J. of Mat. Sci., 1997. V. 32. P. 3013-3019.

О СОЗДАНИИ ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ ВЕЩЕСТВА.

Михайлов М.А.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск, e-mail: mikmik@igc.irk.ru

В многогранной проблеме организации кристаллообразующих систем основными являются вопросы *дифференциации видообразующих элементов*⁴ при изменении Р-Т-условий и *структурных взаимоотношений* между возникающими при этом фазами. Рассматриваемая проблема, на наш взгляд, все еще находится на стадии накопления данных по конкретным (особенно многокомпонентным) системам и выработки методов исследования. Для адекватного отображения поведения конкретного равновесного вещества при изменении Т-Р-условий (т.е. вдоль *изоплеты*) нами развивается представление о его фазовом портрете. Под **фазовым портретом вещества** понимается описание локального, фазового и текстурного уровней организации элементов, составляющих это вещество. Можно выделить *мгновенный* фазовый портрет (отвечающий определенным Т и Р), *частные* портреты: а) *субсолидусной* или *надликвидусной* областей; б) определенного уровня, например, фазового. *Полным* фазовым портретом вещества для определенного Р можно считать описывающий формирование фаз на всех трех уровнях в субсолидусной и надликвидусной областях при постоянстве Р (т.е. в температурном интервале от возникновения новообразованных фаз ниже Т плавления до температуры, максимально достигнутой выше ее). Понятно, что полный фазовый портрет является *политермическим* и включает как *равновесное* соединение $A_kB_mD_n$, так и *метастабильные*, состоящие из видообразующих элементов А, В и D в различных количественно-качественных сочетаниях, определяемых Т-условиями при заданном Р.

На основе этих представлений получен *полный* фазовый портрет бериллиевого индиалита (БИст, идеальный состав $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$) для Р = 1 атм. Это соединение изначально привлекало ожидаемой вариативностью фазовых ассоциаций при создании фазового портрета, поскольку два его компонента (Mg и Al) способны менять свое координационное число (КЧ). *Методом проявления структуры расплава* (атм.⁵ Ат, метод Стокбаргера, $\Delta T^{распл/кр}=80-180^\circ/см$, $V_{кр}=0,53-0,60$ мм/ч [Михайлов и др., 2007, 2009а]) было выявлено, что в *надликвидусной* области с ростом температуры в расплаве БИст (предварительно синтезированного из стехиометричной смеси оксидов $2MgO \cdot BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, где SiO_2 - рентгенаморфный реактив) происходит *уменьшение* $KЧ^{Mg}$ при *увеличении* $KЧ^{Al}$ по *эстафетному механизму*: $MgO_6 + AlO_4 \rightarrow (MgO_6)_{1-x} + (MgO_4)_x + (AlO_4)_{1-y} + (AlO_6)_y$, [$0 < x \leq 1, 0 < y \leq 0,5$]. Такая трансформация катион-кислородных полиэдров (первичных

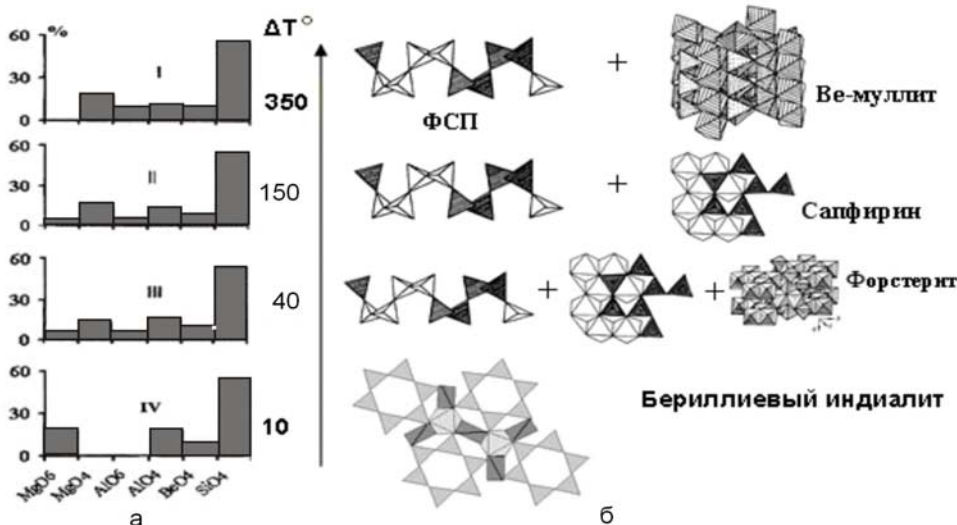


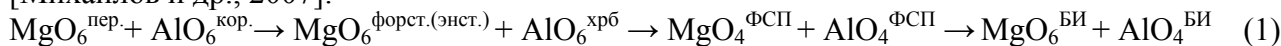
Рис. 1. Фазовые портреты расплава БИст на локальном (а) и фазовом (б) уровнях

⁴ - *видообразующим* называется химический элемент, без которого данный минеральный вид не существует [Фекличев, Титова, 1981], это в полной мере относится и к метастабильным фазам.

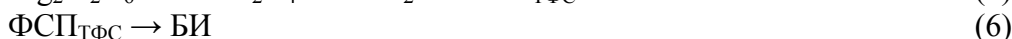
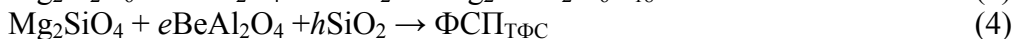
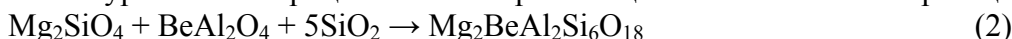
⁵ - атм. – сокращение слова «атмосфера», возд. атм. – воздушная атмосфера; $\Delta T^{распл/кр}$ – градиент температуры на границе расплав-кристалл, $V_{кр}$ – скорость кристаллизации.

строительных блоков фаз) расплава БИст вдоль изоплеты (рис. 1а) характеризует эволюцию его структуры на *локальном уровне*. Этот процесс на *фазовом уровне* отражает смену ассоциаций *метастабильных* структурных мотивов расплава (рис. 1б): БИст → фаза со структурой петалита (ФСР) + сапфирин + форстерит + кристобалит → ФСР + сапфирин → ФСР + Ве-содержащий муллит. На *текстурном уровне* выявлено, что рост перегрева расплава БИст, ликвировавшего в интервале $40^\circ \leq \Delta T^+ \leq 350^\circ\text{C}$, вызвал изменение морфологии ликватов, рождающих метастабильные ФСР: ячеистая → столбчатая → капельная [Михайлов и др., 2007].

В *субсолидусной* же области при твердофазном синтезе (ТФС) БИст из смеси сухих оксидов $2\text{MgO} \cdot \text{ВеО} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ {где MgO (пер.)⁶, ВеО (рам., частично бр.), Al₂O₃ (кор.) и SiO₂ (рам. реактив)} обнаружено, что при нагреве исходной шихты на *локальном уровне* реализуется *маятниковый механизм* для КЧ^{Mg} и *векторный* (однонаправленный) – для КЧ^{Al} [Михайлов и др., 2007]:



На фазовом уровне этот процесс отвечает реализации пяти химических реакций:



Сопоставление динамики выделения метастабильных фаз здесь вплоть до образования равновесного БИ (рис. 2) указывает на протекание частично перекрывающихся по температуре и времени реакций между промежуточными фазами, вызывающих соответствующие структурные преобразования.

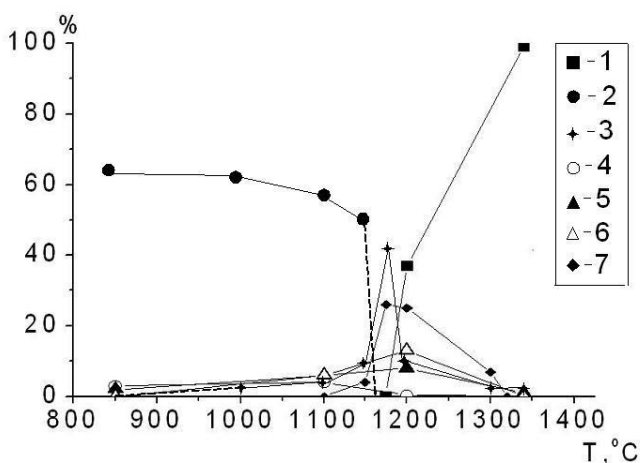


Рис. 2. Эволюция фазового состава продуктов ТФС при нагреве смеси $2\text{MgO} \cdot \text{ВеО} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (по [Михайлов и др., 2007] с дополнением). Обозначения: 1 – БИ; 2 – рентгенаморфная часть смеси; 3 – кристобалит; 4 – форстерит; 5 – энстатит; 6 – хризоберилл; 7 – ФСР.

Таким образом, установлено, что ФСР – при подходе к температуре плавления БИст как снизу, так и сверху – является главной фазой-донором структурных блоков для формирования

второго. При этом гофрированные сетки ФСР преобразуются в кольцевой силикат БИ {каркас из слоев дискретных шестичленных колец Si₆O₁₈, перемежающихся с плоскими крупноячеистыми непрерывными сетками из чередующихся октаэдров MgO₆ и тетраэдров AlO₄ (ВеO₄), соединенных ребрами [Михайлов и др., 2009б]}. Частичное «перекрытие» составов реальных БИ {Mg_{1.81}Ве_{1.00}Al_{2.30}Si_{5.89}O₁₈ – Mg_{1.96}Ве_{1.11}Al_{2.25}Si_{5.78}O₁₈} и ФСР {Mg_{1.24}Ве_{0.76}Al_{2.07}Si_{6.36}O₁₈(Fe_{0.01}Ca_{0.03}Na_{0.12}K_{0.14}) – Mg_{1.91}Ве_{1.00}Al_{1.90}Si_{6.04}O₁₈•(Fe_{0.03}Ca_{0.02}Na_{0.13}K_{0.06})} подтверждает взаимность структурных преобразований этих фаз друг в друга, что *дополняет* описанные выше частные фазовые портреты БИст в надликвидусной и субсолидусной областях.

Кристаллизация расплава нестехиометричного БИ*нест-1* (возд. атм.², метод Штебера, $\Delta T^{\text{распл/кр}} = 5^\circ/\text{см}$, $V_{\text{кр}} = 0.61 \text{ мм/ч}$), предварительно синтезированного твердофазно из смеси

⁶ - в работе приняты следующие сокращения: пер. – периклаз, кор. – корунд, бр. – бромеллит, фор. – форстерит, энст. – энстатит, хрб – хризоберилл, крб – кристобалит, рам. – рентгенаморфный

сухих оксидов $1.81\text{MgO} \cdot 1.09\text{BeO} \cdot 1.14\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.84\text{SiO}_2$ (где SiO_2 – рам.³ реактив), завершилась с фазовым портретом другого типа. Так, рост первичного слоя *БИНест* состава $\text{Mg}_{1.79}\text{Cr}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{Be}_{1.06}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{5.83}\text{O}_{18} \cdot \text{Na}_{0.07}$ (на затравке кордиерита) прервался формированием ассоциации: 85% фазы со структурой β -кварца (ФСКВ, состава $\text{Mg}_{0.18}\text{Be}_{0.12}\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.66}\text{O}_2$ - $\text{Mg}_{0.20}\text{Be}_{0.12}\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.70}\text{O}_2$) + 15% ФСП. Близость реальных составов *БИНест* и ФСКВ ($\text{Mg}_{1.79}\text{Fe}_{0.01}\text{Be}_{1.09}\text{Al}_{2.22}\text{Si}_{5.88}\text{O}_{18} \cdot \text{Na}_{0.03}$ в пересчете на 18 кислорода) позволяет предположить реализацию здесь реконструктивного полиморфного перехода: БИ → ФСКВ. Превышение суммы катионов в структуре ФСКВ ($\Sigma_{\text{кат.}}=1.27$ форм. ед., по данным рентгеноспектрального микроанализа, РСМА) по отношению к материнской формуле SiO_2 (1.00 форм. ед. в идеале) говорит о том, что ФСКВ, как отражение основной кристаллической ассоциации полиэдров MgO_4 , BeO_4 , AlO_4 и SiO_4 расплава, является «начинённой производной силикатной структурой» («stuffed derivatives of silica structure») по Бюргеру [Дэна и др., 1966]. Вероятнее всего, эта «начинка» (1.27 форм. ед. ~ 27 отн.%) состоит из полиэдров MgO_4 и части BeO_4 .

Реальность таких полиморфных переходов в наиболее полном и ясном виде выявилась при оценке результатов ТФС^{ТЭОС} *БИНест-1* из прекурсора, отвечающего составу $1.81\text{MgO} \cdot 1.09\text{BeO} \cdot 1.14\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.84\text{SiO}_2$, приготовленного золь-гель методом, где источником кремнезема служил ТЭОС $\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}\}$ [Мамонтова и др., 2012]. Рентгенофазовый анализ продуктов ТФС^{ТЭОС} *БИНест-1* (рис. 3) показал кардинальное отличие его фазового портрета по отношению к твердофазным взаимодействиям в смеси $2\text{MgO} \cdot \text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (рис.2).

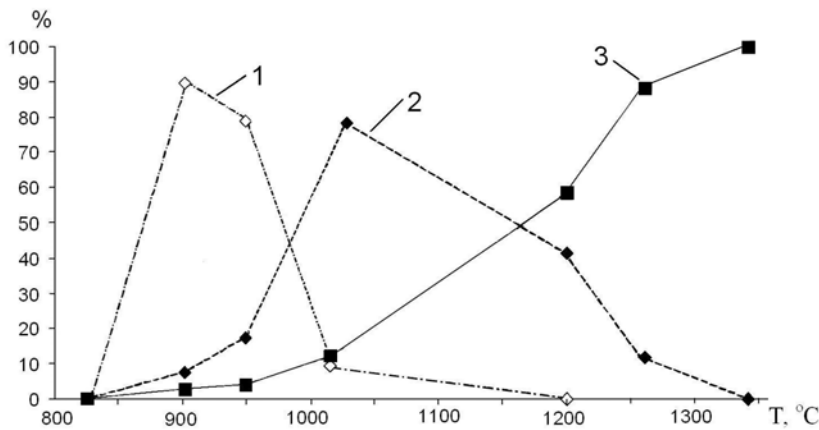


Рис. 3. Фазовый портрет формирования *БИНест-1* в субсолидусной области (на фазовом уровне) из смеси $1.81\text{MgO} \cdot 1.09\text{BeO} \cdot 1.14\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.84\text{SiO}_2$ при ТФС^{ТЭОС}. Обозначения: 1 – ФСКВ, 2 – ФСП, 3 – БИ

Видно, что промежуточный рентгенаморфный ксерогель, сформировавшийся в ТФС^{ТЭОС} к 825°C, далее эволюционирует по наиболее полной схеме: ФСКВ → ФСП → БИ – практически без примесных фаз. Последнее позволило более обоснованно предположить реализацию реконструктивного полиморфного перехода в рассмотренном ряду структур (рис. 4). Исследование составов этих фаз с помощью РСМА подтвердило такую гипотезу и показало, что метастабильные ФСКВ и ФСП здесь также являются «начинёнными производными структурами». Так, в ФСКВ состава $\text{Mg}_{0.19}\text{Be}_{0.12}\text{Al}_{0.24}\text{Si}_{0.67}\text{O}_2$ сумма катионов превышает необходимое для этой структуры значение на 0.22 форм. ед. (~ 22 отн.%). Это, видимо, также порождено внедрением всего магния и части бериллия в полости рассматриваемой структуры (рис. 4). Отметим, что для ФСП (состава $\text{Mg}_{1.68}\text{Be}_{0.62}\text{Al}_{1.27}\text{Si}_{2.89}\text{O}_{10}$ и $\text{Mg}_{1.09}\text{Be}_{0.61}\text{Al}_{1.39}\text{Si}_{3.10}\text{O}_{10}$) превышение суммы катионов меньше почти на порядок (~ 3,7 - 4,7 отн. %), чем в ФСКВ [Мамонтова и др., 2012]. Локальный уровень преобразований $\text{ФСКВ} \rightarrow \text{ФСП} \rightarrow \text{БИ}$ может быть выражен схемой:

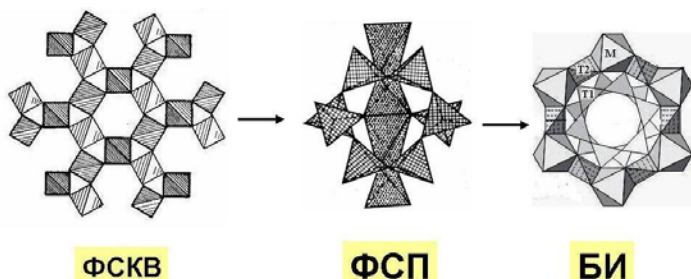
$$\text{MgO}_4^{\text{ФСКВ}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСКВ}} \rightarrow \text{MgO}_4^{\text{ФСП}} + \text{AlO}_4^{\text{ФСП}} \rightarrow \text{MgO}_6^{\text{БИ}} + \text{AlO}_4^{\text{БИ}} \quad (7)$$


Рис 4. Схема реконструктивного полиморфного преобразования структуры $\text{ФСКВ} \rightarrow \text{ФСП} \rightarrow \text{БИ}$ при ТФС^{ТЭОС}. Полиэдры в БИ: М - октаэдр MgO_6 , Т1 и Т2 – кольцевой и межкольцевой тетраэдры, соответственно.

Таким образом, частный фазовый портрет *БИнест-1* (при использовании ТЭОС как компонента субсолидусной области) может быть представлен в виде блок-схемы (рис. 5).

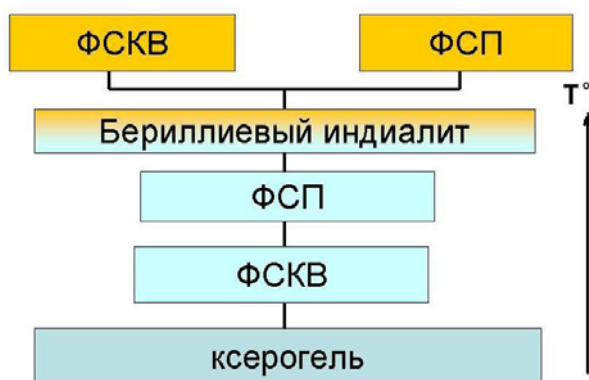


Рис. 5 Частный фазовый портрет формирования *БИнест-1* (на фазовом уровне)

Итак, примеры различных фазовых портретов образования БИ позволяют говорить о многовариантности процессов формирования этого вещества как «снизу», в субсолидусной области (в зависимости от выбранных прекурсоров), так и «сверху» (при кристаллизации из расплава). Последнее свидетельствует о наличии

в расплавах, из которых формируются БИ в системе «БИ – кордиерит (Корд, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) - берилл (Б, $Al_2Be_3Si_6O_{18}$)», областей, контрастно различающихся по строению на фазовом и, соответственно, на локальном уровнях даже при относительно небольших вариациях соотношения видообразующих компонентов в исходных шихтах.

Исследование строения расплавов над всей областью проявления БИ в системе «БИ – Корд – Б» (с полным набором соотношений видообразующих компонентов) позволит представить эту неоднородность в исчерпывающем виде. Под «полным набором» понимается совокупность составов твердых растворов на основе БИ, которым на поверхности ликвидуса отвечают экстремумы. Отметим, что БИст отвечает минимум ($T_{пл} = 1360^\circ C$), *БИнест-1* – максимум ($1371^\circ C$). Наличие других экстремумов на рассматриваемой поверхности, отвечающих иным нестехиометрическим составам ($T_{пл}, ^\circ C$): $1371^{max} - (75\%BI + 16,7\%Корд + 8,3\%Б)$, $1369^{min} - (63,3\%BI + 24,29\%Корд + 12,41\%Б)$, $1421^{min} - (55\%Корд + 45\%Б)$, $1443^{max} - (60\%Корд + 40\%Б)$, $1387^{min} - (66,7\%Корд + 33,3\%Б)$ – и значительные вариации величин $T_{пл}$ позволяют предположить большее разнообразие частных фазовых портретов надликвидусной области системы «БИ – Корд – Б», чем известно до настоящего времени.

Знание фазовых портретов, кроме фундаментального значения, позволяет выбрать оптимальный путь получения целевых кристаллов различных веществ путем твердофазного синтеза и из собственных расплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-05-00712).

Литература

Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии. Т. III. Минералы кремнезема. – М.: Мир, 1966. – 430 с.

Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозёрова О.Ю., Богданова Л.А. О структурных переходах от ксерогеля к бериллиевому индиалиту при твердофазном синтезе // Мат-лы Междунар. минерал. семинара «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества», Сыктывкар. 2012. С. 284-286.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$ // ЗРМО. 2007. № 7. С. 199-213.

Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозерова О.Ю. Метод описания структуры и эволюции силикатных расплавов на трех иерархических уровнях (локальном, фазовом и текстурном) // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле», Москва, 2009а. С. 202.

Михайлов М.А., Рождественская И.В., Баннова И.И и др. Особенности структуры и изоморфные замещения в Cr-Mg-содержащих бериллах и Cr-бериллиевом индиалите, полученных раствор-расплавным методом // Кристаллография. 2009б. Т. 54. № 2. С. 231-238.

Фекличев В.Г., Титова Л.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов // Диагностика и диагностические свойства минералов. – М.: Наука. 1981. – 248 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИКРЕМНИЯ РАЗЛИЧНОГО ИСХОДНОГО СОСТАВА

Пресняков Р.В.

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: ropr@igc.irk.ru

В настоящее время мультикристаллический кремний по праву считается базовым материалом для солнечных элементов наземного применения, электрофизические свойства которого имеют сложно предполагаемую корреляцию с физико-химическими условиями его получения вообще, и особенностями дефектно-примесного взаимодействия, в частности [Buonassisi, 2006]. Наличие примесей обусловлено переходом на более дешёвые источники исходного сырья в связи с бурным ростом солнечной энергетики. Основным из них является металлургический кремний от процесса карботермического восстановления, рафинированный в конденсированном состоянии – флюсование, барботирование, выщелачивание, и получение мультикремния направленной кристаллизацией в том числе (рис. 1).

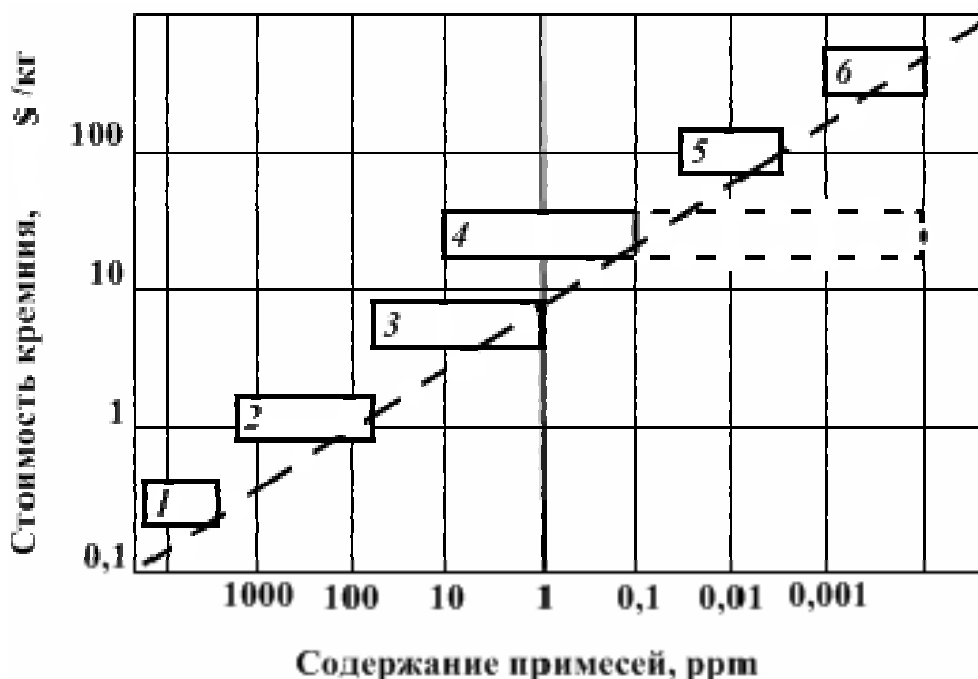


Рис. 1. Влияние степени очистки металлургического кремния на его стоимость:

- 1 – металлургический кремний,
- 2 – рафинированный кремний HP1,
- 3 – рафинированный кремний HP2,
- 4 – кремний для солнечной энергетики,
- 5 – монокристаллический кремний,
- 6 – поликристаллические стержни полупроводникового кремния (от процесса восстановления хлорсиланов)

Предварительные данные показали, что при увеличении общего содержания переходных примесей группы железа (Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni) в исходном сырье от 6 ppm до 18 ppm не происходит резкого снижения значений подвижности (μ) носителей заряда в мультикремнии (табл. 1). Это говорит о том, что их исходная концентрация в указанном интервале не является критичной. При снижении исходного содержания примесей, снижается эффективность рафинирования кремния направленной кристаллизацией, поскольку в среднем трёхкратно возрастают их эффективные коэффициенты распределения

(табл. 2). Оптимальное дополнение процесса выращивания таким подходом, как инженерия дефектов в кремнии за счёт термической обработки [Hong-jun, 2011; Buonassisi, 2005], в пределах её физических возможностей позволяет перейти на рафинированный кремний более низкого качества (HP1).

Таблица 1. Сравнение параметров* электропроводности прямоугольных образцов мультикремния до и после термообработки

Слиток	ρ , Ом·см		R , см ³ /Кл		μ , см ² /(В·с)		n , см ⁻³	
	после роста	1200°С-3ч	после роста	1200°С-3ч	после роста	1200°С-3ч	после роста	1200°С-3ч
№1 (низ)	0.22	0.24	39	42	175	175	$1.6 \cdot 10^{17}$	$1.5 \cdot 10^{17}$
№1 (верх)	0.18	0.17	28	35	158	205	$2.2 \cdot 10^{17}$	$1.8 \cdot 10^{17}$
№2 (низ)	0.66	0.67	167	157	254	234	$3.7 \cdot 10^{16}$	$4.0 \cdot 10^{16}$
№2 (верх)	0.5	0.49	113	101	226	205	$5.4 \cdot 10^{16}$	$6.2 \cdot 10^{16}$

* ρ – удельное сопротивление, R – коэффициент Холла, μ – подвижность, n – концентрация носителей заряда

Таблица 2.

Сравнение эффективных коэффициентов распределения примесей в кремнии при направленной кристаллизации

Слиток	Fe	Ni	V	Ti	Cr	Mn	Co
№1 ($\rho \geq 0.2$ Ом·см)	0.06	0.15	0.0015	0.1	0.04	0.03	0.0003
№2 ($\rho \geq 0.5$ Ом·см)	0.2	0.3	0.007	0.45	0.12	0.15	0.001

Литература

Buonassisi T., Istratov A. A., Pickett M. D., Marcus M.A., Cizek T.F., Weber E.R. Metal precipitation at grain boundaries in silicon: dependence on grain boundary character and dislocation decoration // Applied Physics Letters, 2006, V.89, №4. 042102; <http://dx.doi.org/10.1063/1.2234570> (3 pages).

Buonassisi T., Istratov A.A., Marcus M.A., Lai B., Cai Z., Heald S.M., and Weber E.R. Engineering metal-impurity nanodefects for low-cost solar cells // Nature Materials. 2005. N 4. P. 676-679.

Hong-jun Wu, Wen-hui Ma, Xiu-hua Chen, Yong Jiang, Xiang-yang Mei, Cong Zhang, Xing-hui Wu. Effect of thermal annealing on defects of upgraded metallurgical grade silicon // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2011. V. 21. N6. P. 1340-1347.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Агафонов Л.В.	55	Кислов Е.В.	59	Радомская Т.А.	29
Айриянец Е.В.	42	Ковязин С.В.	268	Развозжаева Э.А.	103, 113, 121
Акимов В.В.	256	Козаченко И.В.	46	Редин Ю.О.	114
Акинфиев Н.Н.	241	Колонин Г.Р.	254	Романов В.А.	117, 137
Алексеев В.Ю.	20	Колотилина Т.Б.	97, 127	Романова А.С.	121
Алмаз Я.А.	4	Кондратьева Л.А.	12	Романова Т.И.	67
Ананьев Ю.С.	8	Копылов М.И.	63	Росляков Н.А.	46, 51
Андрулайтис Л.Д.	158	Копылова Ю.Г.	67	Рычагов С.Н.	123, 247
Анисимова Г.С.	12	Коробейников А.Ф.	71	Рязанцева О.С.	158
Аношин Г.Н.	161	Королева О.Н.	211	Салаев А.В.	29
Артименко М.В.	169	Костин А.В.	75, 79	Серёткин Ю.В.	234
Астраханцева О.Ю.	172, 176	Костроваицкий С.И.	165	Сидоров А.А.	20
Бабкин Д.Н.	256	Кох К.А.	234	Симонов В.А.	127
Барабашева Е.Е.	141	Кравцова Р.Г.	82, 264	Смагунов Н.В.	256
Белозерова О.Ю.	162, 284	Кузнецов Г.В.	268	Смирнова О.К.	202
Беляев Г.М.	180	Кузнецова Л.Г.	4	Соколов С.В.	129, 156
Белянин Д.К.	42	Куимова Н.Г.	215	Соколова Т.С.	251
Бенедюк Ю.П.	97, 127	Куликова З.И.	82, 87	Солдатова Е.А.	67
Битейкина Р.П.	254	Lebedev V.I.	91	Солодилова В.В.	133
Богданова Л.А.	276, 280, 284	Lebedeva M.F.	91	Спиридонов А.М.	4, 103, 113,
Брюханова Н.Н.	103, 184	Левицкий В. И.	133		137
Будяк А.Е.	103, 113, 184	Липко С.В.	256	Степанов И.И.	123
Бурдельная Н.С.	188	Литасов К.Д.	219, 223, 260	Степанчикова С.А.	254
Бушнев Д.А.	188	Лобанов С.С.	223, 260	Стремецкая Е.О.	141
Бычинский В.А.	184, 191, 198,	Мазуров М.П.	94	Ступаков С.И.	127
	211, 244	Макагон В.М.	162	Суворова Л.Ф.	165
Васильев В.И.	194	Макарова Ю.В.	129	Тайсаев Т.Т.	145
Васильев Ю.Р.	94	Макрыгина В.А.	148	Таусон В.Л.	256
Вилор Н.В.	207	Максимюк И. Е.	26	Тимина Т.Ю.	268
Виниченко П.В.	16	Мамонтова С.Г.	276, 284	Титов А.Т.	94
Власова В.Н.	29	Медведев В.Я.	226	Томиленко А.А.	268
Волков А.В.	20	Меньшиков В.И.	256	Тупицын А.А.	211
Ворошилов В.Г.	22	Мехоношин А.С.	97, 127	Федоров А.М.	148
Гаврилова С.П.	26	Мионов А.Г.	42	Филенко Р.А.	272
Глазунов О.М.	29	Михайлов М.А.	276, 284, 288	Фурукава Й.	260
Глушкова Е.Г.	33	Михалицына Т.И.	99	Хрусталева В.К.	152
Головных Н.В.	198	Мокеев М.В.	188	Чанышев А.Д.	260
Гончаров А.Ф.	223	Мухетдинова А.В.	191	Чернышов А.И.	71
Горячев Н.А.	37	Наумов В.А.	51	Чижова И.А.	20
Гусева Н.В.	67	Немеров В.К.	103	Чудненко К.В.	176, 198, 230,
Давлетбаев Р.Г.	247	Немировская Н.А.	42		264, 268
Демина О.И.	276	Никифорова З.С.	33	Шарапов В.Н.	268
Демина Т.В.	276, 280, 284	Нуждаев А.А.	123	Шацкий А.Ф.	219, 260
Дорогокупец П.И.	251	Остапенко Н.С.	106	Шириносова Г.П.	254
Дорошков А.А.	97	Отани Е.	219, 260	Шихова А.В.	94
Ерёмин О.В.	202, 272	Павлов С.Х.	230	Щегольков Ю.В.	247
Жмодик А.С.	42	Павлова Л. А.	133, 207	Эпова Е.С.	202, 272
Жмодик С.М.	42, 46, 55	Павлова Л.М.	215	Юргенсон Г.А.	202, 272
Завадич Н.С.	133	Пальянова Г.А.	234, 264	Юрченко Ю.Ю.	156, 180
Заякина С.Б.	161	Пархоменко И.Ю.	256	Юсупов Д.В.	215
Зорина Л.Д.	87, 137, 241	Покалюк В.В.	238	Яковлев Д.А.	165
Иванова Л.А.	226	Пресняков Р.В.	292	Баяраа Батхшииг	109
Казьмин Л.А.	207	Прокофьев В.Ю.	241	Очир Гэрэл	109
Калинин Ю.А.	51	Прокофьева А.В.	241		
Квасов Г.А.	46	Пустовойтова И.В.	63		
Киселева О.Н.	42, 55	Пшеничкова Н.А.	244		

СОДЕРЖАНИЕ

• ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАГЕНИЯ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ГИС-ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ И ОЦЕНКЕ РУДНЫХ РАЙОНОВ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ	
<i>Алмаз Я.А., Кузнецова Л.Г., Спиридонов А.М.</i> Перспективы создания базы данных площади редкометалльного рудопроявления	4
<i>Ананьев Ю.С.</i> Особенности распределения редкоземельных элементов в метасоматитах и рудах золоторудных месторождений в черносланцевых толщах Западной Калбы	8
<i>Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А.</i> Вариативность состава самородного золота как отражение контрастности минерализации месторождения	12
<i>Виниченко П. В.</i> Роль живой материи в рудообразовании	16
<i>Волков А.В., Чижова И.А., Сидоров А.А., Алексеев В.Ю.</i> Вариации золото-серебряных отношений в эпитермальных месторождениях вулканогенных поясов и зонах активизации, задачи для ГИС-анализа	20
<i>Ворошилов В.Г.</i> Рудогенные геохимические поля и кольцевые структуры	22
<i>Гаврилова С. П., Максимюк И. Е.</i> История магматизма и рудообразования на примере молибден-медно-порфирирового месторождения Эрдэнэт (Монголия)	26
<i>Глазунов О.М., Радомская Т.А., Салаев А.В., Власова В.Н.</i> Сопоставление геохимии гипербазит-базитовых массивов докембрийских террейнов в южном обрамлении Северо-Азиатского кратона	29
<i>Глушкова Е.Г., Никифорова З.С.</i> Минералого-геохимические особенности россыпного золота из гидротермально-метасоматических зон Южно-Угуйского района	33
<i>Горячев Н.А.</i> Типизация золотого оруденения для целей ГИС	37
<i>Жмодик С.М., Миронов А.Г., Немировская Н.А., Белянин Д.К., Айриянц Е.В., Киселева О.Н., Жмодик А.С.</i> Минералого-геохимические особенности металлоносных черных сланцев и углеродизированных ультрабазитов Восточного Саяна	42
<i>Жмодик С.М., Росляков Н.А., Козаченко И.В., Квасов Г.А.</i> Моделирование и ГИС-технологии при перспективной оценке золоторудных районов Восточного Забайкалья	46
<i>Калинин Ю.А., Росляков Н.А., Наумов В.А.</i> Роль криогенеза в аутигенном образовании золота	51
<i>Киселева О.Н., Жмодик С.М., Агафонов Л.В.</i> Платинометалльная минерализация в хромитовых рудах офиолитов Восточного Саяна (Оспинско-Китойский и Харанурский районы)	55
<i>Кислов Е.В.</i> Геолого-генетическая модель рудно-магматических систем рифейских рифтогенных ультрамафит-мафитовых комплексов с платинометалльно-медно-никелевым оруденением	59
<i>Копылов М.И., Пустовойтова И.В.</i> Оловорудные и золоторудные магматические системы Приамурья	63
<i>Копылова Ю.Г., Гусева Н.В., Романова Т.И., Солдатова Е.А.</i> Пути совершенствования геохимических поисков по потокам рассеяния химических элементов	67
<i>Коробейников А.Ф., Чернышов А.И.</i> Особенности распределения золота, платины и палладия в ультрамафитах и мафитах Сибири	71
<i>Костин А.В.</i> Использование ГИС-технологий для оценки территории Восточной Якутии на наличие нового Fe-оксидного Cu-Au (IOCG) типа рудной минерализации	75
<i>Костин А.В.</i> Поисковая модель для Fe-оксидного Cu-Au (IOCG) типа рудной минерализации на основе ГИС-технологий (на примере Восточной Якутии)	79

<i>Кравцова Р.Г., Куликова З.И.</i> Минералого-геохимические особенности пород и руд золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России)	82
<i>Куликова З.И., Зорина Л.Д.</i> Рудогенерирующие гранитоиды Амуджиканского комплекса Дарасунской рудно-магматической системы (Восточное Забайкалье)	87
<i>Lebedev V.I. and Lebedeva M.F.</i> Geocology of exploration of mineral resources of the Republic of Tyva	91
<i>Мазуров М.П., Васильев Ю.Р., Шихова А.В., Титов А.Т.</i> Минерагения рудно-магматических систем траппов междуречья Подкаменной и Нижней Тунгусок (западный сектор Сибирской платформы)	94
<i>Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б., Дорошков А.А., Бенедюк Ю.П.</i> Геохимические особенности сульфидных руд ультрабазитов Алхадырского террейна (юг Сибири)	97
<i>Михалицына Т.И.</i> Геохимические предпосылки формирования золотого оруденения Яно-Колымского пояса	99
<i>Немеров В.К., Будяк А.Е., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Брюханова Н.Н.</i> Попутная платиноносность золоторудного месторождения Сухой Лог	103
<i>Остапенко Н.С.</i> Коллизионное и постколлизионное золотое оруденение в структурах восточного звена Монголо-Охотской складчатой области	106
<i>Очир Гэрэл, Баяраа Батхишиг</i> Связь оруденения с магматизмом: на примере медно-порфириновых месторождений Монголии	109
<i>Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Будяк А.Е.</i> Рассеянное углеродистое вещество осадочно-метаморфических комплексов в процессе метаморфизма (Патомское нагорье)	113
<i>Редин Ю.О.</i> Соотношение золотого и сурьмяного оруденения на объектах Лугоканского рудного узла, Восточное Забайкалье	114
<i>Романов В.А.</i> Поток рассеяния в координатах пространства-времени	117
<i>Романова А.С., Развозжаева Э.А.</i> Распределение цинка в рассеянном углеродистом веществе месторождения Сухой Лог	121
<i>Рычагов С.Н., Нуржаев А.А., Степанов И.И.</i> Особенности миграции ртути в современных рудообразующих газо-гидротермальных системах (Южная Камчатка)	123
<i>Симонов В.А., Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б., Бенедюк Ю.П., Ступаков С.И.</i> Состав магматических систем при формировании ультраосновных пород массива Медек (Восточный Саян)	127
<i>Соколов С.В., Макарова Ю.В.</i> Геохимическая типизация U-V-благороднометалльного оруденения Онежского рудного района	129
<i>Солодилова В.В., Завадич Н.С., Левицкий В. И., Павлова Л. А.</i> Самородные элементы и интерметаллические соединения в рудно-магматических системах (Бобруйская кольцевая структура, Республика Беларусь)	133
<i>Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Романов В.А.</i> Геохимические поля – основа геохимических методов поисков	137
<i>Стремецкая Е.О., Барабашева Е.Е.</i> Рудогенетические особенности Широкинского рудного поля (Восточное Забайкалье)	141
<i>Тайсаев Т.Т.</i> Биогенная концентрация золота в гольцовых ландшафтах золоторудных полей (на примере Восточного Саяна)	145
<i>Федоров А.М., Макрыгина В.А.</i> Потенциальные ресурсы для расширения Материально-сырьевой базы высокочистого кварцевого сырья Восточного Саяна	148
<i>Хрусталева В.К.</i> Новые данные о благороднометалльной продуктивности гранитоидов Ангаро-Витимского батолита (Западное Забайкалье)	152
<i>Юрченко Ю.Ю., Соколов С.В.</i> Элементы геоморфометрического анализа в поисковой геохимии	156

<i>Андрулайтис Л.Д., Рязанцева О.С.</i> Применение современного ртутного фотометра РА-915+ для анализа архивных геохимических проб с целью повышения их информативности	158
<i>Аношин Г.Н., Заякина С.Б.</i> Аналитическая спектроскопия высокого временного разрешения в задачах геохимии благородных металлов	161
<i>Белозерова О.Ю., Макагон В.М.</i> Электронно-зондовое исследование амazonитов Прибайкалья и Кольского полуострова	162
<i>Суворова Л.Ф., Яковлев Д.А., Костроваицкий С.И.</i> Методика исследования минералов основной массы кимберлитов методом РСМА	165
<p>• ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ.</p>	
<i>Артименко М.В.</i> Петрогенные элементы гидротермального раствора: термодинамическое моделирование по зонам магматогенно-гидротермальной системы	168
<i>Астраханцева О.Ю.</i> Создание принципов и методов подхода к формированию компьютерных физико-химических моделей системы «оз. Байкал – окружающая среда (потоки)»	172
<i>Астраханцева О.Ю., Чудненко К.В.</i> Равновесные физико-химические модели глубинных вод резервуаров оз. Байкал	176
<i>Беляев Г.М., Юрченко Ю.Ю.</i> Геохимическая зональность термобароградиентных полей траппового вулканизма Норильского района (Россия)	180
<i>Брюханова Н.Н., Бычинский В.А., Будяк А.Е.</i> Физико-химическое моделирование метаморфогенной и гидротермально-метасоматической стадий формирования золоторудного месторождения Сухой Лог	184
<i>Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Мокеев М.В.</i> Изменение состава органического вещества при экспериментальном моделировании катагенеза доманикового сланца	188
<i>Бычинский В.А., Мухетдинова А.В.</i> Способ определения минеральных составов базальтовых пород	191
<i>Васильев В.И.</i> Физико-химическая модель образования рудоносных родингитов Восточного Саяна	194
<i>Головных Н.В., Бычинский В.А., Чудненко К.В.</i> Анализ техногенных процессов и систем на основе компьютерного физико-химического моделирования	198
<i>Ерёмин О.В., Эпова Е.С., Смирнова О.К., Юргенсон Г.А.</i> Экспериментальное и теоретическое изучение взаимодействий воды с породами и рудами вольфрамового месторождения Бом-Горхон (Забайкалье)	202
<i>Казьмин Л.А., Вилор Н.В., Павлова Л.А.</i> Сульфоарсенидные комплексы золота в рудных гидротермальных растворах (физико-химическое моделирование)	207
<i>Королева О.Н., Тупицын А.А., Бычинский В.А.</i> Термодинамическая модель натриевосиликатного расплава как метод согласования базы данных	211
<i>Куимова Н.Г., Павлова Л.М., Юсупов Д.В.</i> Биогенное концентрирование золота в природных ландшафтах и в условиях эксперимента	215
<i>Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Е.</i> Плавление щелочных карбонатитов в мантии Земли по результатам экспериментов при давлениях до 21 гпа	219
<i>Лобанов С.С., Гончаров А.Ф., Литасов К.Д.</i> Фазовая диаграмма метана при высоких температурах и давлениях	223
<i>Медведев В.Я., Иванова Л.А.</i> Экспериментальное исследование статических и динамических гранитных флюидизированных систем	226

<i>Павлов С.Х., Чудненко К.В.</i> Геохимия азота и углерода в процессе эволюционного развития системы «вода–порода»	230
<i>Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В.</i> Поведение золота и серебра при кристаллизации сульфидных расплавов в системах с железом и медью (экспериментальные данные)	234
<i>Покалюк В.В.</i> Сводный перечень петрохимических литотипов Криворожско-Кременчугской структурно-фациальной зоны Украинского щита	238
<i>Прокофьев В.Ю., Акинфиев Н.Н., Зорина Л.Д., Прокофьева А.В.</i> Термодинамическое моделирование поведения золота при взаимодействии гидротермального флюида с породами основного и кислого состава	241
<i>Пшенникова Н.А., Бычинский В.А.</i> Гидрогеохимическая эволюция системы «солёные воды-донные осадки» в условиях холодного климата	244
<i>Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Щегольков Ю.В.</i> Сорбционные свойства пирита современных рудообразующих гидротермальных систем (Южная Камчатка)	247
<i>Соколова Т.С., Дорогокупец П.И.</i> Уравнения состояния и термодинамические функции слоистых минералов	251
<i>Степанчикова С.А., Битейкина Р.П., Широносова Г.П., Колонин Г.Р.</i> Экспериментальное изучение гидrolитических равновесий в близнейтральных и щелочных растворах редкоземельных элементов при 25°C	254
<i>Таусон В.Л., Акимов В.В., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Смагунов Н.В., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И.</i> Проблема использования микроэлементов как геохимических индикаторов: направление экспериментальных исследований	256
<i>Чанышев А.Д., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Фурукава Й., Отани Е., Лобанов С.С.</i> Условия стабильности полициклических ароматических углеводов при высоких давлениях по экспериментальным данным	260
<i>Чудненко К.В., Кравцова Р.Г., Пальянова Г.А.</i> Общие принципы построения моделей процессов рудообразования	264
<i>Шарапов В.Н., Томиленко А.А., Чудненко К.В., Кузнецов Г.В., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю.</i> Физико-химическое моделирование динамики метасоматического преобразования ультрабазитовых пород мантийного клина под вулканами фронтальной зоны Курило-Камчатского региона	268
<i>Эпова Е.С., Ерёмин О.В., Филенко Р.А., Юргенсон Г.А.</i> Экспериментальное изучение ионной подвижности металлов в системе: вода карьера (Шерловая Гора) – цеолитсодержащие породы (Шивыртуйское месторождение)	272
<i>Демина О.И., Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А.</i> О влиянии кварца на процесс твердофазного синтеза нестехиометричного бериллиевого индиалита	276
<i>Демина Т.В., Богданова Л.А.</i> О номенклатурных вопросах в части системы «кордиерит - бериллиевый индиалит - берилл»	280
<i>Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А., Белозёрова О.Ю.</i> О структурном преобразовании аморфного геля в Be-Mg-Al-силикат в субсолидусных условиях	284
<i>Михайлов М.А.</i> О создании фазовых портретов вещества	288
<i>Пресняков Р.В.</i> Влияние термообработки на электрофизические свойства мультикремния различного исходного состава	292