

ISSN 0016-7770

Том 65, Номер 3

Май - Июнь 2023



ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Журнал по всем теоретическим и прикладным аспектам генезиса рудных месторождений.

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 3, 2023

Классификация процессов полиметаллического рудообразования и переходный VMS–SEDEX–MV-тип – пример гигантского озерного месторождения в Забайкалье, Россия <i>И. В. Викентьев, Б. Б. Дамдинов, О. Р. Минина, А. В. Спирина, Л. Б. Дамдинова</i>	201
Крупнейшая в мире бокситоносная провинция Фута Джаллон-Мандинго (Западная Африка). Часть 4: Механизм образования зональности в латеритных бокситоносных корах выветривания <i>М. А. Макарова, В. И. Мамедов, Н. М. Боева, Е. С. Шипилова, Д. А. Внучков, Н. С. Бортников</i>	237
Окислительно-восстановительный режим формирования пород приискового массива и его металлогенические следствия (Южный Сихотэ-Алинь, Приморье, Россия) <i>Е. А. Коновалова, Ю. В. Талтыкин, Ю. Ю. Юрченко, Л. Ф. Мишин</i>	254
Кристаллизация алмаза и фазовый состав в системе FeNi–графит–CaCO ₃ при 5.5 ГПа: О роли субдукции в их образовании <i>В. М. Сонин, А. А. Томиленко, Е. И. Жимулев, Т. А. Бульбак, А. А. Чепуров, Т. Ю. Тимина, А. И. Чепуров, Н. П. Похиленко</i>	270

УДК 553.06/.065/.4

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ И ПЕРЕХОДНЫЙ VMS–SEDEX–MVT-ТИП – ПРИМЕР ГИГАНТСКОГО ОЗЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ

© 2023 г. И. В. Викентьев^{a, b, *}, Б. Б. Дамдинов^b, О. Р. Минина^b,
А. В. Спирина^{a, b}, Л. Б. Дамдинова^b

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

^bГеологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, ул. Сахьяновой, д. 6а, Улан-Удэ, Россия

*E-mail: viken@igem.ru

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

В статье рассмотрены общие классификационные подходы и ключевые признаки разных семейств полиметаллических месторождений с особым вниманием к типизации крупнейшего в Евразии Озерного полиметаллического месторождения, расположенного в Западном Забайкалье и детально разведанного еще 50 лет назад. Для главных групп (или семейств) полиметаллических месторождений в англоязычной литературе закрепились краткие наименования: VMS (volcanogenic massive sulphide), SEDEX (sedimentary exhalative) и MVT (Mississippi Valley type). Внутри этих трех семейств месторождений выделено множество дополнительных типов/подтипов, что обусловлено, в большой степени, неполнотой и противоречивостью накопленных знаний по генезису полиметаллических месторождений. В целом все Pb–Zn(Ag, Cu) месторождения – и рассматриваемые как сингенетические, формирующиеся на и вблизи морского дна (VMS и SEDEX), и эпигенетические низкотемпературные (MVT) – демонстрируют широкий спектр признаков, и отличающих, и сближающих эти семейства. Это относится и к выделяемым в их пределах типам и подтипам рудных залежей. Одним из самых сложных для геолого-генетической классификации объектов является изучаемое авторами Озерное месторождение, которое по характеру вмещающих пород является промежуточным между конечными членами сразу всех трех семейств: SEDEX, VMS и MVT. Месторождение локализовано в вулканогенно-карбонатно-терригенных породах кембрийской олдындинской свиты, однако представления о возрасте и стратиграфической принадлежности рудовмещающей толщи остаются дискуссионными. Разрез месторождения представляет собой переслаивание пластов массивных сульфидных и сидеритовых руд, горизонтов рудных брекчий, чачек слабоуглеродистых известковистых алевропелитов, известняков, мелкообломочных туффов, лав и туфов, причем сульфидные тела приурочены к нескольким стратиграфическим уровням. Мощность основной продуктивной толщи достигает 230 м. Ее разрез включает 12 рудных залежей – серию пластообразных рудных тел, разделенных безрудными слоями осадочных и вулканокластических пород. Главные рудные минералы – пирит, сфалерит и галенит, второстепенные – магнетит, халькопирит, марказит, блеклая руда и арсенопирит. Среди нескольких точек зрения на происхождение руд преобладают две: вулканогенно-осадочная и гидротермально-метасоматическая. Основной гипотезой формирования Озерного месторождения остается гидротермально-осадочная, но имеются многие признаки, указывающие на участие в рудообразовании эпигенетических гидротермально-метасоматических и динамометаморфических процессов. К ним относятся: появление – в участках развития тонкозернистых “слоистых” руд – жил и жильных зон сульфидно-кварцевого и кварц-карбонат-сульфидного состава с крупнокристаллическими сфалеритом и галенитом; множественные признаки перекристаллизации руд, включая образование порфиробластов пирита и метакристаллов арсенопирита; формирование сплошных пирротиновых и пирротин-магнетитовых руд линзовидно-полосчатого, гнейсовидного строения и др. Это позволяет сделать вывод о том, что в ходе формирования Озерного месторождения реализованы разные процессы – гидротермально-осадочные и метаморфогенно-метасоматические, то есть первичные гидротермально-осадочные руды были переотложены поздними гидротермальными растворами. Тем не менее, многие проблемы, касающиеся генезиса Озерного месторождения, остаются нерешенными.

DOI: 10.31857/S001677702303005X, EDN: TYICEI

ВВЕДЕНИЕ

Полиметаллические (то есть Pb–Zn ± Ag, Cu) сульфидные месторождения в вулканогенных, терригенных и карбонатных толщах обеспечивают заметную долю потребностей человечества в металлах: из них добывают преобладающие количества, иногда до 95% Zn, Pb, Ag, Cd, In, Tl, а также значительные доли Cu, Au, Co, Ni, Se, Te, Ge и Ga (Бортников и др., 2016). Для этих трех главных групп (или семейств) полиметаллических месторождений довольно давно в англоязычной литературе закрепились краткие наименования: VMS (volcanogenic massive sulphide) – месторождения массивных сульфидных руд вулканогенной ассоциации, SEDEX (sedimentary exhalative) – эксгалиционно-осадочные, или гидротермально-осадочные, сульфидные месторождения в терригенных толщах и MVT (Mississippi Valley Type) – преимущественно метасоматические сульфидные месторождения в карбонатных толщах. Деление это отчасти условное, т.к. практически все рудовмещающие разрезы при преобладании пород одного типа содержат горизонты одного или двух иных типов, а многие текстурно-структурные признаки и иные характеристики генезиса руд во всех трех выделенных группах месторождений конвергентны. В связи с разным характером рудовмещающих комплексов, геодинамической позицией рудных полей и особенностями их геологического строения, предложены различные варианты классификации, а внутри этих трех семейств рудных месторождений выделено множество типов и подтипов. Из таких классификаций могут быть упомянуты обзоры для MV-типа (Sverjensky, 1986; Leach, Sangster, 1993; Sangster, 1997; Ручкин, Донец, 2002; Paradis et al., 2007; Wilkinson, 2014), SEDEX-типа (Горжевский, 1982; MacIntyre, 1991; Goodfellow, Lydon, 2007; Sangster, 2017) и особенно много – для VMS-типа (Hutchinson, 1973; Large, 1977; Barrie, Hannington, 1999; Franklin et al., 1981, 2005; Herrington et al., 2005; Mosier et al., 2009; Piercey, 2011; Shanks, Thurston, 2012; Vikent'ev et al., 2017; Hannington, 2021); есть и общие классификации, включающие все три названные семейства (напр., Cox, Singer, 1986; Pirajno, 2009).

В то же время представления о закономерностях формирования этих месторождений остаются отчасти, особенно в отношении SEDEX- и MV-типов, приблизительными; оценки источников металлов и гидротермального флюида, а также РТХ-условий и характера минералообразующих процессов являются дискуссионными. Содержащиеся во многих работах выводы об источниках вещества, гидродинамике флюидов, причинах рудоотложения представляются интуитивно верными, но подчас недостаточно обоснованными. Неполнота и противоречивость накопленных знаний по генезису полиметаллических

месторождений отражается и на их систематике: в существующих классификациях нет согласия по целому ряду подходов и оценок – см. дискуссию в работах (Cooke et al., 2000; Leach et al., 2005, 2010; Wilkinson, 2014). В то же время понимание природы этих месторождений в определенной мере является ключом ко многим аспектам теории гидротермального рудообразования, особенно в вопросах, касающихся соотношения океанического (~нептунического) и эндогенного (плутонического) вкладов, источников вещества и рудообразующих флюидов; парагенеза карбонатов или углеродистого вещества, с одной стороны, и рудных месторождений, с другой; соотношения первичного рудоотложения и метаморфогенной регенерации руд и др. Несомненно, важно оно и при выборе поисковых и разведочных стратегий, учитывая упомянутое большое значение рассматриваемых групп месторождений для современной индустрии.

Наиболее сложны геолого-генетические оценки в отношении так называемых переходных или промежуточных типов, которые включают месторождения, обладающие признаками двух типов, а также их разного толкования: SEDEX и MVT (ирландский, альпийский, атасуйский, горевский, оммеберг (SAS) или МакАртур-Ривер), VMS и SEDEX (бесси, иберийский, красноморский, а также тип Брокен-Хилл), VMS и MVT (приаргунский). Ряд месторождений рудного района Берслаген (Швеция, Финляндия) – Фалун, Гарпенберг и Сала, локализованных в вулканогенно-карбонатном разрезе, ассоциируют со скарнами и несут признаки, с одной стороны, эпискарновых свинцово-цинковых месторождений, а с другой – VMS и MVT – тип Фалун или SVALS (Sundblad, 1994; Jansson et al., 2017; Spry, Teale, 2021) (табл. 1). Некоторые месторождения таких “переходных” типов SEDEX/VMS или SEDEX/VMS/MV-типов подвергнуты метаморфизму высоких фаций – амфиболитовой (Холоднинское) и гранулитовой с явными признаками плавления рудного вещества (Брокен-Хилл).

Таким образом, вследствие отсутствия единых классификационных критериев и признаков, существующие типизации полиметаллических месторождений зачастую противоречивы, а наличие переходных типов приводит к еще большей неопределенности в систематике свинцово-цинкового оруденения. В данной работе основное внимание уделено именно такому своеобразному типу свинцово-цинковых месторождений – по характеру вмещающих пород, промежуточному между конечными членами сразу трех типов: SEDEX, VMS и MVT, на примере суперкрупного Озерного месторождения в Забайкалье, генезис которого до сих пор остается предметом дискуссий. Во вводной части статьи, на основании анализа большого объема литературы приведен обзор классифика-

Таблица 1. Типы месторождений свинца и цинка в вулканогенных, терригенных и карбонатных толщах

Группа	Типы месторождений	Примеры месторождений, рудных районов
Гидротермальная	Скарновый – эпискарновый (CRD)	м-я Дальнегорского р-на (Приморский край, РФ); <i>Дюватка</i> (Зап. Забайкалье); Алтын-Топкан (Таджикистан), а также Фалун* (Швеция; <i>SVALS type</i>)
	Уральский (<i>норанда</i>) – в базальтоидных ОВФ	м-я Ю. и Ср. Урала: <i>Zn-Si</i> Гайское, Подольское, Юбилейное, Сафьяновское; <i>Su-Zn</i> Учалинское, Ново-Учалинское, Узельгинское, Дегтярское, Сибайское; Норанда, Магаами, Маггиби (Канада)
	Малокавказский (<i>куроко</i>) – в андезитоидных ОВФ	м-я Иберийского Пиритового пояса (Рио-Тинто, Невес-Корво и др.)**, Батерет (Канада); Учигнотай, Шаканай (Япония); Хандиза (Узбекистан); Шамлут (Армения), Малнеули (Грузия), нек. м-я Рудного Алтая (Орловское, Николаевское), <i>Нойон-Тологой</i> , <i>Назаровское</i> (Забайкалье)
	Рудноалтайский – в риолитоидных ВОФ	м-я Рудного Алтая: Риддер-Сокольное, Зыряновское, Тишинское и др.; м-я Салаирской и Улугойской зон (юг Сибири)
Вулканической ассоциации (VMS)	Кипрский – в базальтоидных ВФ	Маук (Ю. Урал); Скуриотисса, Агрокипия (Кипр), Леккен (Норвегия), Меленкой (Турция), Оутокумпу (Финляндия)
	Бессей – в базальтоидных ВОФ	Бессей, Сазаре (пояс Самбагава, Япония), Хулес (С. Кавказ), Уинди-Крегги (Британская Колумбия), Дактаун, Хайден-Крик (Аппалачи), пояс Мечлес (Намибия); Атлантис-II (<i>красноморский</i>)**
В сущ.-но терриг. толщах (~C-SEDEX)	Ассоциирующий с серпентинитами (<i>атлантический</i>)	Ивановское (Ю. Урал), сульфидные руды Атлантики (поля Рейнбоу, Логачев, Ашадзе) и Зап.-Индийского хребта
	В терриген. и углеродисто-терриген. толщах – <i>филизчайский</i> (C-SEDEX)	м-ния Б. Кавказа (Филизчай, Кызыл-Дере); Ред-Дог (СЗ Аляска), Мелтен, Раммельсберг (Германия), Салливан (ЮЗ Канада), Маунт-Айза, Хилтон, Джордж Фишер (С. Австралия), Лайсвалль (Швеция), Дуншегмяо (Ц. Китай); Нижне-Талотинское (Пол. Урал)
	В карб.-туфо-терриген. толщах***	<i>Озерное</i> , <i>Ульзутуй</i> , <i>Турки</i> (Зап. Забайкалье)
	В карб. и тер.-карб. породах в вулк.-терриг. сериях (<i>оммеберг</i>)*	Цинктуван (Бергслеген, Швеция) = (<i>SAS type</i>) ≈ <i>McArthur-type SEDEX</i> ; МакАртур Ривер (С. Австралия); Биксизак (Ю. Урал)

Таблица 1. Окончание

Группа	Типы месторождений	Примеры месторождений, рудных районов
Гидротермальная	В туфо-терриген.-карб. толщах (атакусийский)**	Жайрем, Ушкатын и др. (Атасуйский р-н), Учкулач (Узбекистан), Павловское (Новая-Земля), Амурское (Ю. Урал)
	В карб. породах в карб.-терриген. сериях (ирландский)**	Сильвемайнс, Наван, Тайнаг (Ирландия), Мехдибад (Иран)
	В карб. породах в карб.-терриген. сериях (альпийский)**	Мезица (Словения), Райбл (Италия), Блайберг (Австрия)
	В терриген.-туфо-карбонатных толщах (приаргунский)****	<i>Воздвиженское, Ивановское, Савинское</i> (Ю. Забайкалье)
	В терриген.-карб.-эвапорит. толщах	Адмирал-Бей (СЗ Австралия), Джиндинг (Ю. Китай), Чанба-Лицзяоу (Ц. Китай)
	Гипогенно-сульфатный в терриген.-карб. толщах	Хуошаюнь (ЮЗ Китай), Франклин и Стерлинг Хилл (Ц.Аппалачи)
	В углеродисто-терриген.-карб. толщах	м-ния Б. Каратау (Шалкия, Текели, Талап); Саурейское (Пол. Урал), Кужинское, Верхне-Аршинское (Ю. Урал)
	В углеродисто-карб. толщах	Миргалымсай (Б. Каратау); Малин, Трев (Ю. Франция)
	В терриген.-карб. толщах (горевский)**	Горевское (Енисейский край), Фанькоу (ЮВ Китай)
	В карбонатных толщах (МVT)	Сарлана (Верхояне), Илычская группа (Припол. Урал); ЮВ Миссури, Верхне-Миссисипский, Три-Стейт (США), Пайн-Пойнт (СЗ Канада), Олькуш, Болеслав (Польша)
Гидротермальная	Карстовый, телетермальный	Шаймерден (Тургай)
Мета-морфогенная	Древние сильно метаморфизованные в терригенных сериях (M-SEDEX, BHT)	Холоднинское (С. Прибайкалье), Брокен-Хилл (Австралия)

Звездочками отмечены переходные типы: * переходные к MVT; ** переходные к VMS и MVТ; *** переходные к VMS и MVТ; **** переходные к VMS. ОВФ – осадочно-вулканотенные формации, ВОФ – вулканотенно-осадочные формации, ВФ – вулканотенные формации. Аббревиатуры к типам месторождений: CRD – carbonate-replacement deposits, SVALS – stratatound volcanic-associated limestone-skam, VMS – volcanic-associated massive sulphide, C-SEDEX – clastic-dominated SEDEX (sedimentary exhalative), SAS – stratiform ash siltstone; MVT – Mississippi Valley-type; M-SEDEX – metamorphosed SEDEX; BHT – Broken Hill-type. Жирным шрифтом + курсив выделены месторождения Забайкалья.

ционных подходов и ключевых признаков разных типов полиметаллических месторождений, включая литолого-фациальный состав вмещающих толщ, региональные и локальные рудоносные структуры; отчасти рассмотрены источники воды, металлов и серы, их транспорт и факторы рудоотложения.

ТИПЫ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ: ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ КЛАССИФИКАЦИЙ

Исторически были предложены разные варианты классификации рудных месторождений, во многом опирающиеся на их генезис. Их разрабатывали, например, В. Линдгрэн (Lindgren, 1907, 1933), Ф.Ю. Левинсон-Лессинг (1909), К.И. Богданович (1912), П. Ниггли (Niggli, 1925, 1947), Г. Шнейдерхен (Schneiderhöhn, 1925, 1952), М.А. Усов (1931); В.А. Обручев (1934), Ф.И. Вольфсон (1953), Ф.Н. Шахов (1962), А.Г. Бетехтин и П.М. Татаринев (Курс..., 1964, 1975), В.И. Смирнов (1965), Г.А. Твалчрелидзе (1966), Д.В. Рундквист (Критерии ..., 1986) и др. В области полиметаллического рудообразования наиболее значимые разработки вопроса принадлежат С.С. Смирнову (1947), Ф.И. Вольфсону (Вольфсон, 1956; Архангельская, Вольфсон, 1977), В.М. Попову (1964), В.И. Смирнову (1965, 1989), Н.С. Скрипченко (1972, 1980), Н.И. Еремину (1978, 1983), Г.В. Ручкину (Ручкин, 1984; Ручкин, Донец, 2002), У.А. Асаналиеву (Асаналиев и др., 1990), А.И. Кривцову (Кривцов и др., 2002).

Запрос на полновесную систематику рудных месторождений возник, прежде всего, как ключевой элемент региональных прогнозно-металлогенических работ. В СССР и России они проводились под флагом рудноформационного подхода и особо широким фронтом шли в 70–80-х гг. минувшего столетия. Рудноформационный анализ подразумевает выделение ареалов распространения формаций магматических и осадочных пород, а также рядов этих формаций с присущей им металлогенией (Кузнецов, 1972; Константинов, 1973; Kuznetsov et al., 1973; Сидоров, Томсон, 1989; Сидоров, 1998). Сами рудные формации были впервые выделены еще в 1849 г. А. Брейтгауптом, обратившим внимание на разные условия возникновения соответствующих минеральных ассоциаций (Breithaupt, 1849). Типизация месторождений на рудноформационной основе состоит в анализе соотношений природных потенциально полезных человечеству скоплений рудного вещества с определенными ассоциациями магматических и осадочных пород, которые, в свою очередь, во многом определяются геодинамической обстановкой формирования, будучи тесно связанными с определенными магматическими сериями или условиями седиментации. Сама та-

кая типизация (выделяемые типы) во многом близка геолого-промышленной, включающей, согласно В.М. Крейтеру (1960), лишь промышленно-значимые в мировом масштабе типы месторождений.

Подавляющее число полиметаллических месторождений (с >90% мировых запасов Pb и Zn) локализируются в осадочных толщах (MVT, SEDEX), с одной стороны, и в вулканогенно-осадочных и вулканогенных сериях (VMS), с другой. Базируясь на рудноформационной основе, их генетические классификации в явном или скрытом виде учитывают и геодинамическую позицию месторождений (табл. 1 и 2). Судя по приведенным в таблицах данным, многие характерные особенности месторождений присущи одновременно нескольким типам, а параметры перекрываются (особенно если иметь в виду их изменчивость и неоднородность в пределах месторождений и отдельных рудных тел). Многие авторы констатируют, например, что палеотектонические элементы, контролирующие размещение месторождений и отдельных крупных сульфидных залежей, в целом близки для всех рассматриваемых типов — это депрессионные структуры (рифты, желоба, кальдеры) (напр., Fontboté, Boni, 1994; Бутузова, 1998; Piercey, 2011; Гаськов, 2020; Hannington, 2021; Брусницын и др., 2022). Таким образом, в некоторых отношениях выделенные типы являются близкими. Ключевые признаки семейств MVT, SEDEX и VMS приведены в табл. 3.

При анализе литературы зачастую бросается в глаза территориальная обособленность отдельных типов/подтипов. Попытки корреляции между региональными и общемировыми (глобальными) типами, например, для семейств VMS (Еремин, 1978; Prokin, Buslaev, 1999; Зайков, 2006; Серавкин, 2013; Mosier et al., 2009; Piercey, 2011; Vikentyev et al., 2017 и др.), MVT (Fontboté, Boni, 1994; Leach et al., 2010; Wilkinson, 2014 и др.) и SEDEX (Goodfellow, Lydon, 2007; Sangster, 2017 и др.) вызывают разночтения. В табл. 4 приведено сопоставление глобальных типов полиметаллических месторождений с региональными на примере крупных металлогенических провинций, выделяемых в Центральной Азии.

Колчеданные месторождения вулканической ассоциации (VMS)

К колчеданным месторождениям относятся скопления сульфидных минералов, преимущественно сульфидов Fe, Cu, Zn и Pb, ассоциированные с субмаринными базальтоидными формациями — недифференцированной базальтовой, бимодальной риолит-базальтовой (реже базальт-риолитовой), полно дифференцированной базальт-андезит-дацит-риолитовой, с которыми связаны определенные типы месторождений (см.

Таблица 2. Геодинамическая позиция гидротермальных/гидротермальных месторождений свинца и цинка в осадочных, вулканогенно-осадочных и вулканических толщах

Типы месторождений	Геодинамическая позиция	Примеры месторождений, рудных районов
Вулканической ассоциации (VMS)	Уральский (норанда) – в базальтоидных ОВФ	м-я Ю. и Ср. Урала: <i>Zn-Sn</i> Гайское, Подольское, Юбилейное, Сафьяновское; <i>Si-Zn</i> Учалинское, Ново-Учалинское, Узельгинское, Дегтярское, Сибайское; Норанда, Матагами, Маттиби (Канада)
	Малокавказский (куроко) – в андезитовидных ОВФ	м-я Иберийского Пиритового пояса (Рио-Тинто, Невес-Корво и др.); Батерст (Канада); Учнотаи, Шаканаи (Япония); Хандиза (Узбекистан); Шамлуг (Армения), Маднеули (Грузия), нек. м-я Рудного Алтая (Орловское, Николаевское), <i>Нойон-Тологой</i> , <i>Назаровское</i> (Забайкалье)
	Рудноалтайский – в риолитоидных ВОФ	м-я Рудного Алтая: Риддер-Сокольное, Зырянское, Тишинское и др.; м-я Салаирской и Улугуйской зон (юг Сибири)
	Кипрский – в базальтоидных ВФ	Маук (Ю. Урал); Скуриотисса, Агрокипия (Кипр), Леккен (Норвегия), Меденкой (Турция), Оутокумпу (Финляндия)
	Бесси – в базальтоидных ВОФ	Бесси, Сазаре (пояс Самбагава, Япония), Худес (С.Кавказ), Уинди-Крегги (Британская Колумбия), Дактаун, Хайден-Крик (Аппалачи), пояс Мечлес (Намибия); Атлантис-II (<i>красноморский</i>)*
В сущ.-но терриг. толщах (≈ C-SEDEX)	Ассоциирующий с серпентинитами (<i>атлантический</i>)	Ивановское (Ю.Урал), сульфидные руды Ц. Атлантики (поля Рейнбоу, Логачев, Ашадзе) и Зап.-Индийского хребта
	В терриген. и углеродистотерриген. толщах – <i>филиппинский</i> (C-SEDEX)	м-ния Б. Кавказа (Филиппин, Кызыл-Дере); Мегген, Раммельсберг (Германия), Салливан (ЮЗ Канада), Маунт-Айза, Хилтон, Джордж Фишер (С. Австралия), Лайсвалль (Швеция), Дуншегмяо (Ц. Китай)
	В терриген. толщах (+туффиты, ±карб., ±УВ)	Ред-Дог (СЗ Аляска), Холоднинское (С. Прибайкалье), Брокен-Хилл (Австралия); Нижне-Галогинское (Пол. Урал)
	В карб.-туфо-терриген. толщах**	<i>Озерное</i> , <i>Ульзутуй</i> , <i>Турку</i> (Зап. Забайкалье)

Таблица 2. Окончание

Типы месторождений	Геодинамическая позиция	Примеры месторождений, рудных районов
В карб. и терриген.-карб. породах в вулк.-терриген. сериях (оммеберге)***	Удаленный континентальный задуговой рифтогенный бассейн, находящийся под влиянием долгоживущей зоны субдукции	Цинкгуван (Бергслеген, Швеция) = (SAS type) ≈ McArthur-type SEDEX, МакАртур Ривер (С. Австралия); Бикси-зак (Ю. Урал)
В туфо-терриген.-карб. толщах (атакусыйский)*	Рифт/наложенный прогиб на внешнем шельфе пассивной окраины континента/микроконтинента	Жайрем, Ушкатын и др. (Атакусыйский р-н), Учкулач (Узбекистан), Павловское (Н.-Земля), Амурское (Ю. Урал)
В карб. породах в карб.-терриген. сериях (ирландский)*	Надрифтовая депрессия на внутреннем и внешнем шельфе пассивной окраины молодой платформы	Силвемайнс, Наван, Тайнаг (Ирландия), Мехдибад (Иран)
В карб. породах в карб.-терриген. сериях (альпийский)*		Mezica (Словения), Raibl (Италия), Veisberg (Австрия)
В терриген.-туфо-карб. толщах (приаргунский)*	Внутриконтинентальная рифтогенная вулcano-тектоническая депрессия	Воздвиженское, Ивановское, Саинское (Ю.Забайкалье)
В карбонатных толщах (MVT)	Внутриконтинентальная впадина и надрифтовая депрессия кратона; депрессия, зачастую надрифтовая на внутреннем и внешнем шельфе пассивной окраины кратона	Сардана (Верхоянье), Ильчская группа (Припол. Урал), Андреевское (Ю. Урал); ЮВ Мисури, Верхне-Миссисипский, Три-Стейт (США), Пайн-Пойнт (СЗ Канада), Олькуш, Болеслав (Польша)
В терриген.-карб.-эвапорит. толщах		Адмирал-Бей (СЗ Австралия), Джиндинг (Ю. Китай), Чанба-Лицзягоу (Ц. Китай)
Гипогенно-сульфатный в терриген.-карб. толщах	Окраинно-континентальный задуговой бассейн	Хуошаюнь (ЮЗ Китай), Франклин и Стерлинг Хилл (Ц. Аппалачи)
В углеродисто-терриген.-карб. толщах	Рифт и надрифтовая депрессия на внутреннем и внешнем шельфе пассивной окраины континента/микроконтинента	м-ния Б. Каратау (Шалкия, Текели, Талап); Саурейское (Пол. Урал), Кужинское, Верхне-Аршинское (Ю. Урал)
В углеродисто-карб. толщах		Мирталимсай (Б. Каратау); Малин, Трев (Ю. Франция)
В терриген.-карб. толщах (горевский)*	Депрессия на внутреннем шельфе пассивной окраины молодой платформы	Горевское (Енисейский кряж), Фанькоу (ЮВ Китай)
Карстовый, телетермальный	Вулк.-тект. депрессия на активной окраине молодой платформы	Шаймерден (Тургай)

В существенно карб. толщах (≈ MVT)

Типы: *переходные к SEDEX; **переходный к VMS и MVT; ***переходный к MVT. УВ – углеродистое вещество, ост. сокращения см. табл. 1.

Таблица 3. Тектоническая позиция гидротермальных/гидрогенных месторождений свинца и цинка в осадочных, вулканогенно-осадочных и вулканических толщах

Характеристики	VMS (в вулканогенных толщах)	SEDEX (в терригенных толщах)	MVT (в карбонатных толщах)
Палеотектоническая позиция	Островные дуги (океанические, окраинно-континентальные); зоны спрединга (внутриокеанические, окраинно-континентальные, задуговые); активная континентальная окраина	Обстановки латерального тектонического растяжения: внутрикратонные рифты и прогибы; пассивная континентальная окраина с крупными рифтогенными прогибами и осадочными бассейнами; изредка – задуговые бассейны	Преимущественно в условиях латерального тектонического сжатия: перикратонные прогибы, пассивная континентальная окраина, отвечающие внутреннему и внешнему шельфу; изредка – периферия крупных рифтогенных структур или задуговой бассейн
Региональные и локальные рудовмещающие структуры	Вулкано-тектонические депрессии с подчиненной долей осадков – в субмаринных вулканических поясах, задуговых бассейнах, в отдельных сегментах СОХ; изредка – в окраинно-континентальных и межконтинентальных рифтовых долинах	Глубокие грабены и полу-грабены в краевых частях надрифтовых прогибов, контролируемые разломами депрессии в пределах и на периферии рифтов, реже – на периферии углеводородных бассейнов	Контролируемые разломами конседиментационные депрессии в пределах осадочных бассейнов, в краевых частях углеводородных бассейнов с условиями аноksии; эвапоритовые диапиры
Вмещающие породы	Вулканические комплексы недифференцированные и, особенно, контрастно и полно дифференцированные (нормальной щелочности)	Терригенные, углеродисто-терригенные, известняково-терригенные; реже – туфо-терригенные	Известняки, доломиты, реже – карбонатные с горизонтами углеродистых, кремнистых или туфогенных пород; карбонатные брекчии; эвапориты
Связи с вулканизмом и интрузивным магматизмом	Весьма характерны: вулканические комплексы нормальной щелочности; субвулканические тела и гипабиссальные интрузивы преимущественно кислого состава (нормальной, реже повышенной щелочности)	Нередко присутствуют, но в незначительных объемах: магматические комплексы рифтогенной/мантйной природы, обычно базальтоидные и повышенной щелочности, преимущественно в низах осадочных серий	Весьма ограниченные; вулканогенная составляющая иногда присутствует в подстилающих толщах, крайне редко – в перекрывающих (базальты/риолиты, обычно повышенной щелочности)
Связь с палеоклиматом; связь с палеогеографией	Отсутствует; преимущественно средние и низкие широты	Не всегда отчетливая: аридный и семиаридный климат; зачастую лагуны и окраинные моря (аноксия/эвксиния), преимущественно средние широты	Отчетливая: аридный и семиаридный климат; зачастую лагуны (эвапориты), преимущественно низкие широты
Форма рудных тел в слабо метаморфизов. месторождениях	Линзо- и грибообразная, субизометричная; изредка – жильная, штокверковая	Пластообразная, зачастую многослойная, многоэтажная; реже – линзовидная; изредка – жильная, штокверковая	Линзовидная, субпластовая, неправильно-изометричная; зачастую – жильная, штокверковая, столбообразная

Таблица 3. Окончание

Характеристики	VMS (в вулканогенных толщах)	SEDEX (в терригенных толщах)	MVT (в карбонатных толщах)
Текстуры руд	Массивная, брекчиевидная, колломорфная, реже полосчатая (обычно вблизи контактов и на выклинках)	Тонко- и грубо-полосчатая, массивная, реже колломорфная	Зебровая/бурундучная, послойно-вкрапленная, массивная, колломорфная, почковидная
Минералы руд*	Py/Po + Sp + Ccp ± Gn ± Tnt-Ttr ± Mag ± Bn Qz + Ser + Chl ± Brt (±Anh, Gp)	Py/Po + Sp + Gn (± Ccp) Qz ± Brt	Sp ± Gn ± Py/Mrc Cal/Dol ± Fl ± Brt ± Qz
Рудообразующий флюид	Среднетемпературный 250–400°C (до низкотемпературного); C _{солей} ~ 2–10 (до 23) % экв. NaCl	Низко-среднетемпературный 100–250°C (до 360°C); C _{солей} ~ 5–25% экв. NaCl	Низкотемпературный 50–170°C (170–250°C в ирландском типе); C _{солей} ~ 15–30% экв. NaCl; обычно присутствие углеводородов (в осн., предельных)
Изотопия серы сульфидов, δ ³⁴ S	Обычно узкий диапазон Δ ³⁴ S; обычно δ ³⁴ S ~ 0...+6‰	Очень широкий диапазон Δ ³⁴ S; обычно δ ³⁴ S < 0‰	Широкий диапазон Δ ³⁴ S; обычно δ ³⁴ S > 0‰

* Сокращения: Py – пирит, Mrc – марказит, Po – пирротин, Sp – сфалерит, Gn – галенит, Ccp – халькопирит, Tnt-Ttr – теннантит-тетраэдрит, Bn – борнит, Mag – магнетит, Brt – барит, Fl – флюорит, Qz – кварц, Ser – серицит, Chl – хлорит, Anh – ангидрит, Gp – гипс, Cal – кальцит, Dol – доломит.

табл. 1, 2). Их классификации посвящены многочисленные обзоры (см. табл. 4). Минеральный состав руд, как сплошных, так и вкрапленных, отличается резким преобладанием пирита и/или пирротина, иногда марказита, с которыми ассоциируют промышленно-ценные халькопирит, сфалерит и галенит, реже другие рудные, в основном медные минералы – блеклая руда, борнит, халькозин, а также магнетит (Hutchinson, 1973; Ishihara, 1974; Large, 1977; Franklin et al., 2005). Изменение боковых пород, вмещающих колчеданные залежи, проявляется в хлоритизации, серицитизации, окварцевании и пиритизации и обычно развивается со стороны лежащего бока, зонально относительно рудных тел (Large, 1977; Shanks, Thurston, 2012; Hannington, 2021).

Данные месторождения обычно пространственно ассоциируют с различными вулканотектоническими структурами – стратовулканами, экструзивными куполами, кальдерами и т.п. (Смирнов, 1989; Горжевский, 1994; Серавкин, 2013 и др.). Многие колчеданные залежи ассоциируют с зеленокаменными поясами, возникающими при метаморфизме окраинно-океанических трогов, выполненных находящимися в различных долях пиллоу-лавами, риодацитами, пирокластическим материалом кислого и среднего состава и переслаивающимися с подчиненны-

ми количествами терригенных, реже терригенно-карбонатных осадков (Ohmoto, Skinner, 1983; Solomon et al., 2004; Бортников, Викентьев, 2005; Franklin et al., 2005; Shanks, Thurston, 2012; Hannington, 2021). Месторождения обычно тяготеют к кислым частям вулканогенных разрезов, реже (Кипр, Восточно-Тихоокеанское поднятие, Срединно-Атлантический хребет и др.) входят в офиолитовую ассоциацию (Викентьев и др., 2000; Martin et al., 2019).

Рудные тела колчеданных месторождений, особенно залегающие в кислых вулканических постройках, обычно имеют четкую минералогическую зональность вкрест мощности рудного тела (Large, 1977; Solomon, Walshe, 1979; Викентьев, 2004; Зайков, 2006), выраженную в росте соотношения сфалерит (+галенит)/халькопирит + пирит (пирротин) от подошвы к кровле. Массивные руды подстилаются штокверком или прожилковой зоной пирит-халькопиритового состава (±пирротин, магнетит). Cu–Zn и Cu–Pb–Zn руды часто перекрываются или фациально замещаются по простирацию тонкослоистыми железокремнистыми осадками, содержащими незначительное количество пирита и еще меньшее – сфалерита. Эти осадки иногда называют кремнистыми туфами или туффитами. Они в основном являются хемогенными осадками или эксгалитами

Таблица 4. Типы месторождений свинца и цинка в осадочных и вулканогенно-осадочных толщах: региональные типы в Центральной Азии и их корреляция с глобальными типами

Глобальные типы		Региональные типы (Центрально-Азиатский складчатый пояс)			
<p>Barrie, Hannington, 1999; Franklin et al., 2005; Herrington et al., 2005; Goodfellow, Lydon, 2007; Piercey, 2011; Shanks, Thurston, 2012; Wilkinson, 2014</p>		<p>Prokin, Buslaev, 1999; Викентьев, 2004; Масленников, 2006; Дьячков и др., 2009; Серавкин, 2013; Lobanov et al., 2014; Vikentyev et al., 2017; данная работа</p>			
<p>Мафический в СОХ; в примитивном океаническом задуговом бассейне;</p>	<p>Мафический в СОХ (атлантический)</p>	<p>Ивановский Cu (Ni-Co)</p>	<p>Урал</p>	<p>Рудный Алтай</p>	<p>Забайкалье</p>
	<p>Кипрский</p>				
<p>Бимодально-мафический в океанической дуге; бимодально-мафический в эпиконтинентальной дуге</p>	<p>Кипрский</p>	<p>Домбаровский Cu</p>	<p>Коктау, Летнее, Осеннее, Весеннее, Бурибай</p>	<p>Карчига, Вавиловское</p>	<p>—</p>
	<p>Бесси</p>				
<p>Бимодально-фельзитовый в эпиконтинентальной дуге; кремнисто-обломочно-фельзитовый в зрелой эпиконтинентальной дуге</p>	<p>Норанда/уральский</p>	<p>Zn-Cu</p>	<p>Учалинское, Ново-Учалинское, Узельга, Дегтярское, Сибай, Комсомольское</p>	<p>Николаевское, Орловское</p>	<p>—</p>
		<p>Куроко</p>			
		<p>Баймакский Au-Va-Rb-Cu-Zn</p>	<p>Галкинское, Майское, Вишневское, Бакр-гау, Балта-гау, Таштау, Джуса, Александринское</p>	<p>Рудноалтайский: Риддер-Сокольское, Тишинское, Зыряновское, Малеевское</p>	<p>Малокавказский: Нойон-Тологой, Назаровское</p>

Котельников В. Вулканическая ассоциация (VMS)

Таблица 4. Окончание

Глобальные типы		Региональные типы (Центрально-Азиатский складчатый пояс)			
в суш.-но терриг. (SEDEX) толщах	В карбонатно-туфо-терригенных толщах*	—	—	—	Озерное, Ульзутуй, Туркул
	В карб. и тер.-карб. породах в вулканотерригенных сериях (тип <i>олмеберг</i>)**	Биксизак	—	—	—
	В терриген. толщах (+ туффиты, ± карб., ± УВ) (тип <i>саливан</i>)	Нижне-Талотинское	—	—	—
В существенно карб. толщах (MVT)	В туфо-терригенно-карбонатных толщах (<i>атауэйский</i> тип)***	Стратиформный Pb-Zn	Амурское	Пневское, Никитинское	—
	В терриген.-туфо-карбонатных толщах (<i>приаргунский</i> тип)***		—	—	Воздвиженское, Ивановское, Савинское
	В углеродисто-терриген.-карб. толщах		Саурейское, Кужинское, Верхне-Аршинское	—	—
	В карбонатных толщах		Ильчская группа, Андреевское	—	—
	Карстовый, телетермальный	Карстовый Zn	Шаймерден	—	—

Примечание. Типы месторождений: VMS — volcanogenic massive sulphide, SEDEX — sedimentary exhalative, MVT — Mississippi Valley-type. Звездочками отмечены переходные типы: *переходный к VMS и MVT, **переходный к MVT, ***переходные к SEDEX.

(Масленников, 2006; Maslennikov et al., 2012). Геохимическая зональность колчеданных месторождений характеризуется ростом вверх по разрезу и к флангам отношения $(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Pb})/\text{Cu}$. Месторождения кипрского типа обычно азональны.

Большинство месторождений, формирующихся начиная с архея, в той или иной мере метаморфизованы (напр., Викентьев, 1987; Starostin et al., 1989; Горжевский и др., 1998; Дергачев, Еремин, 2008; Зиновьев, Травин, 2012; Vikentyev et al., 2017). Исключение составляют их близкие современные аналоги – гидротермальные проявления на морском дне (Бортников, Викентьев, 2005; Hannington, 2021). На начало 2022 г., согласно международной on-line базе InterRidge, известно 722 гидротермальных поля с таким распределением по обстановкам: (I) срединно-океанические хребты (СОХ) – 404; (II) островодужные системы – 299, в т.ч. вулканы островных дуг – 151 и задуговые бассейны – 148; (III) внутриплитные вулканы – 8; прочие – 12 (<http://vents-data.interridge.org>). Следует отметить, что (1) сульфидные проявления в СОХ, как правило, небольшие по запасам руд; (2) в распределении условий локализации современных “черных курильщиков” при сравнении с палеообстановками обнаруживается резкий диссонанс: в древности преобладал островодужный режим колчеданообразования с образованием крупных рудных залежей, а проявления в СОХ были малочисленными и обладали небольшими размерами.

Свинцово-цинковые месторождения в терригенных толщах (SEDEX)

Термин “SEDEX” был предложен для описания месторождений слоистых сульфидных руд, которые локализованы в терригенных толщах и образовались в амагматической обстановке в результате излияния гидротермальных флюидов на морское дно (Gustafson, Williams, 1981; Carne, Cathro, 1982; MacIntyre, 1991; Fontboté, Boni, 1994; Cooke et al., 2000; Sangster, 2017). Они образуют, в основном на Австралийском и Северо-Американском континентах, крупнейшие в мире скопления сульфидов свинца и цинка и локализованы в протерозойских и нижнепалеозойских осадочных комплексах. В связи с определенным своеобразием рудных объектов выделены ряд типов или подтипов, например, типы Брокен Хилл, Салливан, Салвин, МакАртур-Ривер и др. (MacIntyre, 1991; Goodfellow, 1987; Spry, Teale, 2021; Spinks et al., 2021). Ранее стратиформные сульфидные Pb–Zn залежи в существенно терригенных сериях считали первично эксгалационно-осадочными (sedimentary exhalative = SEDEX). В настоящее время под типом SEDEX большинство понимают не эксгалационно-осадочные руды в узком, а в широком смысле, т.е. образовавшиеся в процессах седиментации и диагенеза (Magnall et al., 2021;

Spinks et al., 2021; Hannington, 2021). Некоторые – идут еще дальше от упомянутых ранних взглядов, считая главным их признаком лишь нахождение в обломочных терригенных породах (напр., Bjørlykke, Sangster, 1981; Magnall et al., 2020). В то же время и сингенетическими они считаются довольно условно, т.к. зачастую устанавливаются доминирование в рудообразовании эпигенетических процессов (Magnall et al., 2020; Spinks et al., 2021), а также участие метаморфизма, позднего магматизма и пр. (Hannington, 2021). Отнесение субпластовых месторождений к SEDEX-типу не следует понимать как признание того, что гидротермальные флюиды изливались в перекрывающую осадки толщу воды, хотя в некоторых случаях это могло иметь место. То есть месторождения SEDEX – это скорее сингенетические по природе сульфидные залежи в основном в терригенных сериях – при подчиненном развитии карбонатных и магматогенных (вулканических, вулканогенно-осадочных и субвулканических) пород.

Свинцово-цинковые месторождения в существенно карбонатных толщах (MVT)

Месторождения MVT – это эпигенетические, в основном стратифицированные месторождения, которые образовались в литифицированных карбонатных вмещающих породах. Распространены средние и мелкие по масштабам месторождения; они в мире довольно многочисленны (Davis, 1977; Thacker, Anderson, 1977; Sangster, 1997; Leach et al., 2010; Song et al., 2019; Wei et al., 2020). Не образующие сверхкрупных концентраций в земной коре эти месторождения издавна известны, и за рубежом обрабатываются; эксплуатировались они и в СССР – в Казахстане, Узбекистане, Азербайджане (Шадлун, 1959; Ручкин, Донец, 2002; Байбатша и др., 2011). Подобных объектов в России мало, обрабатывается лишь одно очень крупное Горевское месторождение (переходный MV/SEDEX тип) на Енисейском кряже – при широком развитии потенциально рудоносных карбонатных толщ в чехле древних и молодых платформ; в то же время отмечается (напр., Контарь, 2013; Галямов и др., 2016) слабая изученность территорий и на глубину, и по простиранию.

Их ценность для нынешних и будущих поколений – в относительно высокой экологичности, что обусловлено низкими по сравнению с другими полиметаллическими месторождениями содержаниями пирита и пирротина (на них отсутствует спрос и обычно они идут в хвосты обогащения): этих минералов мало в рудных телах, отвалах и хвостах, что почти исключает появление кислых рудничных и подотвальных вод, которые к тому же нейтрализуются вмещающими известняками. Руды характеризуются, как правило,

высокой обогатимостью, что минимизирует количество тяжелых металлов-токсикантов (Pb, Zn, Cu, Cd, Hg, Tl), попадающих в окружающую среду в результате переработки сырья.

ТЕКТОНИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ОЗЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Озерное месторождение — одно из самых крупных полиметаллических месторождений Евразии. Оно было открыто в 1963 г. в результате проверки комплексной геофизической аномалии картировочной скважиной на участке “Случайный”, где в 1962 г. под лимонитовыми свалами были выявлены сидеритовые руды (Тарасова и др., 1969, 1972). Месторождение локализовано в Еравнинском рудном районе Курбино-Еравнинской золото-уран-свинцово-цинковой минерогенной зоны Бурятии (Добрецов и др., 2005; Гордиенко, Нефедьев, 2015; Государственная..., 2016). Наиболее продуктивным в отношении полезных ископаемых в пределах района является Озернинский бор-барит-железо-медь-золото-свинцово-цинковый рудный узел. На площади узла известны колчеданно-полиметаллические, золото-полиметаллическое, железорудные, железо-марганцевое, медно-баритовые месторождения. Среди объектов рудного узла наиболее крупным и единственным детально разведанным (уже более 50 лет назад!) является Озерное колчеданно-полиметаллическое месторождение.

Основная часть рудного узла сложена стратифицированными палеозойскими образованиями, слагающими останец (провес кровли) площадью около 250 км² в поле развития позднепалеозойских гранитоидов Ангаро-Витимского батолита (фиг. 1). В палеотектоническом плане район рассматривается в составе Удино-Витимской структурно-формационной зоны палеозоид Западного Забайкалья (Чернов, 1963; Кормилицын, 1966; Матюхин, 1970; Гордиенко, Кузьмин, 1999), или одноименной островодужной системы (Макрыгина и др., 2007; Зорин и др., 2009; Гордиенко и др., 2010; Руженцев и др., 2012). Удино-Витимская зона является одним из краевых сегментов Центрально-Азиатского складчатого пояса в южном обрамлении Сибирского кратона. Район характеризуется длительным развитием и включает комплексы каледонского (C–S₁), раннегерцинского (S₂–C₂¹) и позднегерцинского (PZ₃) структурных этажей (Гордиенко и др., 2010; Руженцев и др., 2012; Хрусталева, 2012; Минина и др., 2016).

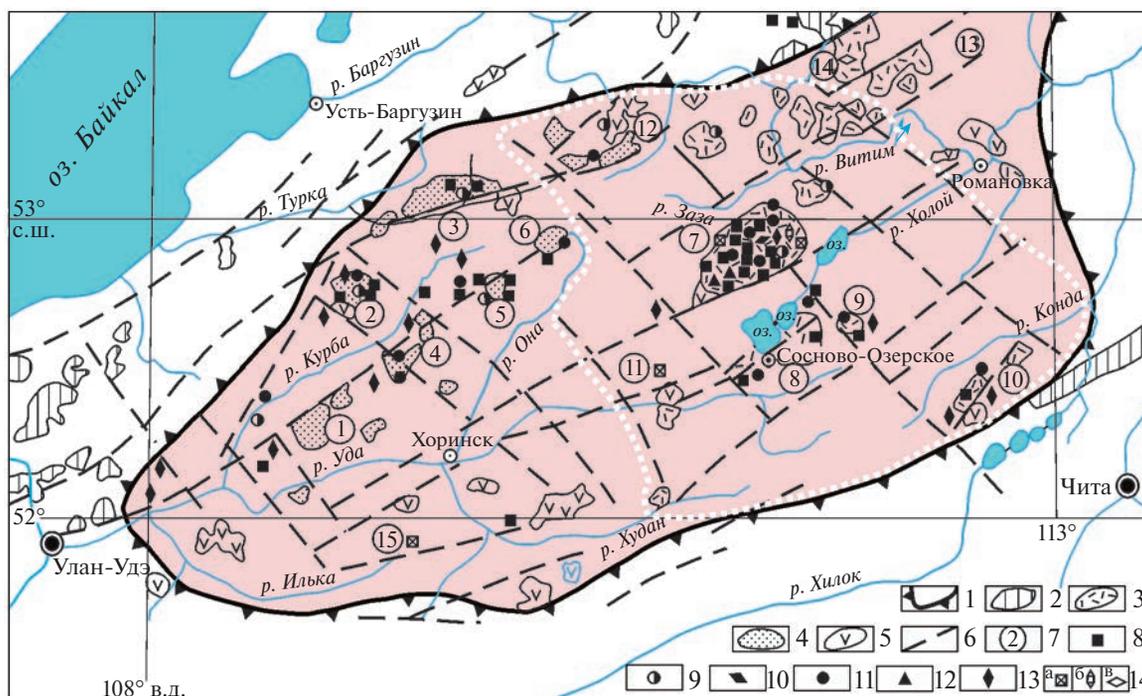
По данным геологоразведочных работ (Тарасова и др., 1969, 1972), на основании которых, главным образом, построен этот раздел, **олдындинская свита (Є_{1ol})** выделяется в составе двух подсвит. Нижняя подсвита, преимущественно

вулканогенная, на Озерном месторождении представлена *гурвунурской пачкой (Є_{1ol_{1gr}})*, слагающей его глубокие горизонты. Нижняя часть (110–300 м) пачки сложена туфами и лавами риодацитов, а верхняя часть (170–220 м) — переслаивающимися известняками, туфами и углистыми мелкообломочными туффитами; на месторождении породы верхней части пачки обогащены пиритом, сфалеритом и галенитом.

Верхняя подсвита в рудном поле представлена *озерной пачкой (Є_{1ol_{2oz}})* мощностью около 550 м. Нижняя часть пачки, 120–160 м, сложена туфами и лавами среднего и кислого составов, а верхняя (200–250 м) — туфами, известковистыми и кремнистыми, нередко углистыми мелкообломочными туффитами, серыми слоистыми и массивными известняками, рифогенными известняками с остатками археоциат и водорослей, известняковыми брекчиями и гравелитами с туфогенно-карбонатным цементом. Эта пачка слагает ядра и крылья синклиналей и является вмещающей для руд Озерного месторождения (фиг. 2). Наиболее полный разрез олдындинской свиты вскрыт скв. № 32 (приводится по (Нефедьев, Виноградов, 1982)) на фланге Озернинского рудного поля (фиг. 3).

Рудовмещающие отложения полого (15°–20°) падают на юго-восток (Нефедьев, 2009) и слагают крыло крупной синформы, которое осложнено более мелкими складками, образующими цепь глубоких, кулисообразно расположенных брахисинклинальных складок северо-восточного простирания, в том числе Озерной. Складка асимметрична с более крутым (50°–85°) северо-западным крылом и более пологим (35°–50°) юго-восточным. Наблюдается увеличение мощности осадков от крыльев к осевой части складки (Дистанов, 1983).

Характерным элементом строения разреза рудовмещающих отложений является присутствие оползневых брекчий, в том числе известняковых. Для пород характерно наличие мелких сингенетических складок гравитационного оползания. Пачки, слагающие Озерную синклиналь, характеризуются быстрым изменением мощности и фациального состава осадков. Упомянутые признаки позволили сделать вывод о том, что описанные складки являются конседиментационными, а особенности отложений обусловлены неравномерным опусканием морского дна (Васильев, 1977). Проявления интрузивного магматизма в рудном поле Озерного месторождения представлены силлообразными и секущими телами риолитов и дацитов, дайками андезитовых порфиритов, сиенит-порфиров, долеритов и трахидолеритов.



Фиг. 1. Схема размещения рудных узлов и полезных ископаемых Курбино-Еравнинской минерагенической зоны и позиция Еравнинского рудного района, по (Гордиенко, Нефедьев, 2015) с небольшими изменениями.

1 – границы минерагенической зоны; 2–4 – останцы вмещающих пород среди гранитоидов Ангаро-Витимского батолита: 2 – неопротерозойских осадочно-метаморфических, 3 – нижнекембрийских преимущественно карбонатно-вулканогенных, 4 – нижнекембрийских и девонско-каменноугольных терригенных и существенно карбонатных; 5 – позднепалеозойские габброидные интрузии и ксенолиты пород основного состава среди гранитоидов батолита; 6 – разломы; 7 – рудные узлы; 8–14 – месторождения: 8 – железа, 9 – золота, 10 – марганца, 11 – полиметаллов (Pb, Zn), 12 – меди, 13 – молибдена, 14 – флюорита (а), бора (б) и алюминия (в). Белым точечным пунктиром показаны границы Еравнинского рудного района. Цифры в кружках – рудные узлы: 1 – Атхинский, 2 – Абагинский, 3 – Туркинский (Ямбуйский), 4 – Курбинский, 5 – Мылдылгенский, 6 – Верхне-Онинский, 7 – Озернинский, 8 – Сосново-Озерский, 9 – Харасанский, 10 – Кондинский, 11 – Эгитинский, 12 – Кыджимитский, 13 – Хиагдинский, 14 – Нижнебурульзайский.

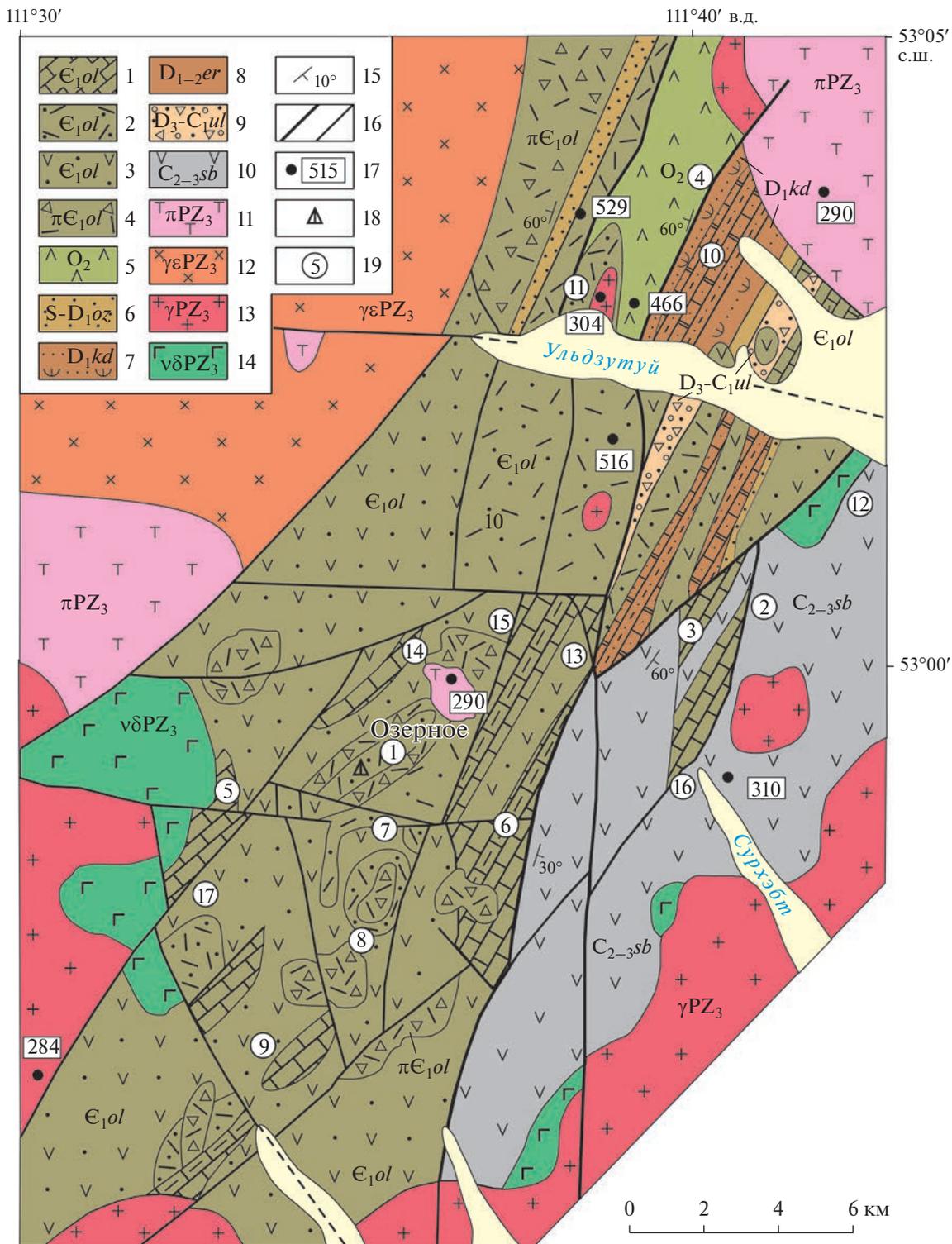
Рудные тела

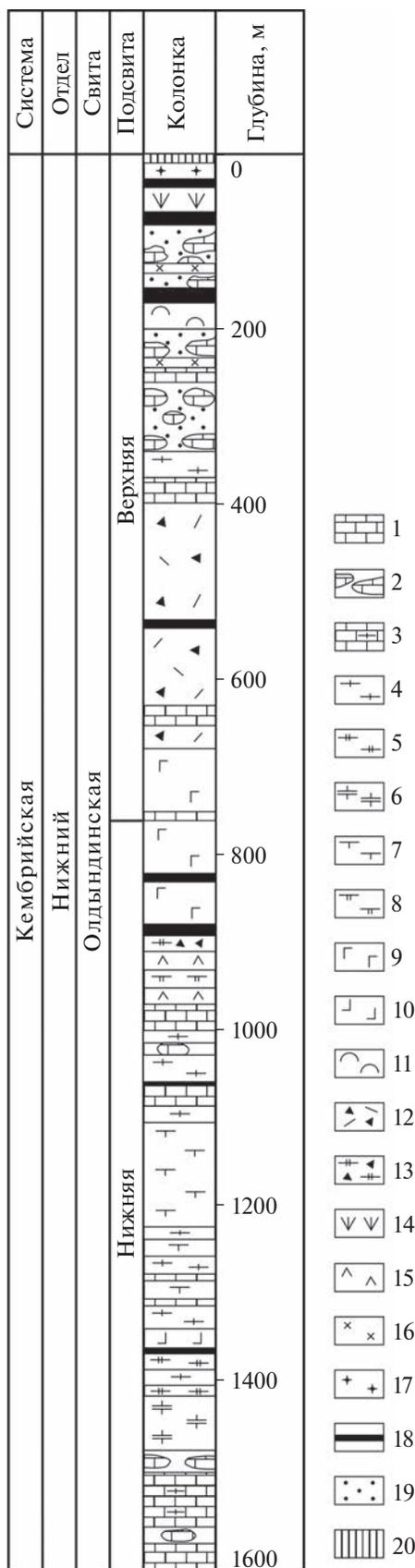
Породы разреза олдындинской свиты в пределах Озернинского рудного узла насыщены, хотя и в разной мере, сульфидами, главным образом пиритом (Тарасова и др., 1972; Нефедьев, Виноградов, 1982 и др.). В целом эта свита в рудном поле

представляет собой переслаивание пластов массивных сульфидных и сидеритовых руд, горизонтов рудных брекчий (седиментационных?), пачек слабоуглеродистых ($C_{орг} \sim 0.5\%$) известковистых алевропелитов, известняков и мелкообломочных туффилов. Сульфидные рудные тела приурочены

Фиг. 2. Схема геологического строения центральной части Еравнинского рудного района, по (Гордиенко и др., 2010) с дополнениями.

1–4 – островодужный комплекс, олдындинская свита (E_1od): 1 – терригенно-карбонатная толща, 2 – осадочно-вулканогенная толща (E_1ol_2) (турхульская, гурвунурская пачки): плагиориолиты, плагиориодациты, плагиодациты и их туфы, вулканокластиты, редкие линзы и горизонты известняков, лав и туфов андезитов, 3 – осадочно-вулканогенная толща (E_1ol_3) (озернинская пачка): андезиты, дациты и их туфы, плагиориодациты и их туфы, тефротурбидиты, вулканокластиты смешанного состава, 4 – олдындинский субвулканический комплекс (πE_1od): автомагматические брекчии, кластолавы и субвулканические тела плагиориолитов, плагиодацитов, андезитов; 5 – андезиты (O_2); 6–10 – комплекс верхнепалеозойских толщ: 6 – озернинская ($S-D_1oz$), 7 – кыджимитская (D_1kd), 8 – еравнинская ($D_{1-2}er$), 9 – ульзутуйская (D_3-C_1ul); 10 – сурхэбтинская ($C_{2-3}sb$); 11–13 – магматические комплексы позднего палеозоя: 11 – вулканогенный игнимбрит-риолитовый комплекс, 12 – граносиенитовый комплекс, 13 – гранитный комплекс, 14 – габброидный комплекс; 15 – элементы залегания слоистости; 16 – разрывные нарушения (главные и второстепенные); 17 – места отбора проб из магматических пород и их U-Pb и Ag-Ag изотопный возраст (млн лет); 18 – местоположение опорной скважины № 32; 19 – рудные месторождения. Названия месторождений: 1 – Озерное, 2 – Назаровское, 3 – Солонго-Магнетитовое, 4 – Ульзутуйское-1, 5 – Гурвунурское, 6 – Звездное, 7 – Аришинское, 8 – Гундуйское, 9 – Туркульское, 10 – Ульзутуйское-2, 11 – Горхонское, 12 – Юбилейное, 13 – Октябрьское, 14 – Таежное, 15 – Васильевское, 16 – Майское, 17 – Солнечное.





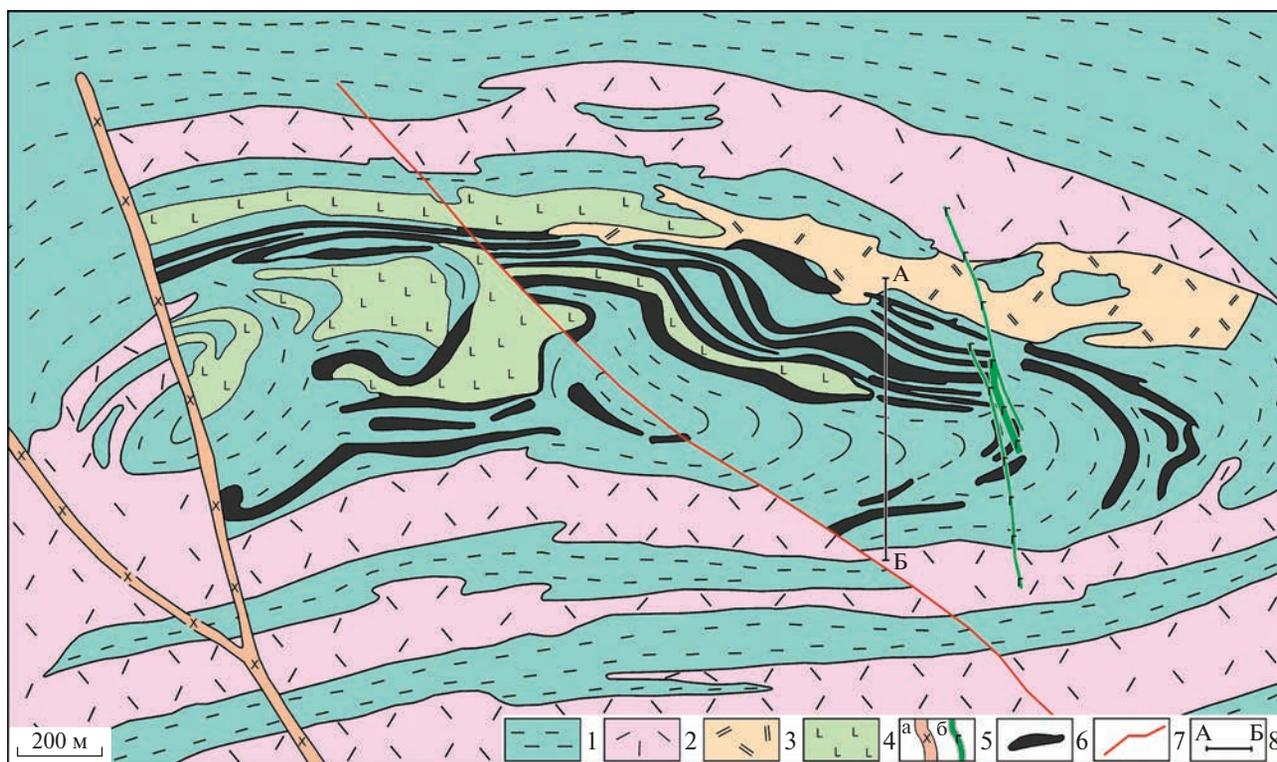
к нескольким стратиграфическим уровням. Выделяются три основных рудоносных уровня. Первый уровень представлен колчеданными и колчеданно-полиметаллическими рудами в туффитах в интервале глубин 950–1450 м. Второй уровень объединяет бедные колчеданные руды, залегающие среди туффитов и лавобрекчий на глубинах до 880 м. Третий сложен колчеданно-полиметаллическими рудами собственно Озерного месторождения.

Тела колчеданно-полиметаллических руд месторождения приурочены к верхней подсвите олдындинской свиты и были детально разведаны до глубины 350 м. Мощность основной продуктивной толщи колеблется от 140 до 230 м. Ее разрез включает 12 рудных залежей, представляющих собой серию пластообразных рудных тел, разделенных безрудными слоями осадочных и вулканокластических пород мощностью от 5 до 30 м (фиг. 4, 5). Серии этих рудных тел условно объединены в два продуктивных горизонта. Внутреннее строение рудных тел неоднородно, с чередованием слоев колчеданно-полиметаллических руд, туффов, мелкообломочных туффитов и известняковых брекчий, в различной степени обогащенных сульфидами. По морфологии и внутреннему строению выделяют четыре типа рудных тел: 1) пластовые залежи, выдержанные по форме и распределению колчеданного оруденения; 2) лентовидные пластообразные залежи неоднородного внутреннего строения; 3) сложные по форме уплощенные залежи с неравномерным распределением колчеданного оруденения; 4) линзовидные залежи небольших размеров.

Сульфидные тела залегают, в целом, согласно с вмещающими породами, границы их в основном резкие. Протяженность рудных тел 1300–2340 м, а мощность меняется от 1 до 30–50 м, возростая от флангов к центральным частям. Озерное месторождение по запасам свинца и цинка относится к объектам мирового класса (табл. 5) с ~ 8.3 млн т Zn, 1.6 млн т Pb (1.17%), ~21 тыс т Cd, более 4.6 тыс т Ag, 25 т Au. Помимо полиметалли-

Фиг. 3. Разрез олдындинской свиты по опорной скв. № 32 в районе Озерного колчеданно-полиметаллического месторождения, по (Нефедьев, Виноградов, 1982).

1 – известняки; 2 – известняковые брекчии с туфогенным цементом; 3 – переслаивание известняков и туффитов; 4 – туффиты кремнистые; 5 – туффиты углистые; 6 – переслаивание известняков и кремнистых туффитов; 7 – туфы кислого состава; 8 – агломератовые брекчии; 9 – туфобрекчии и ксенокластолавы андезитов и дацитов; 10 – андезиты; 11 – игнимбриты; 12 – эруптивные брекчии дацитов; 13 – автомагматические брекчии дацитов; 14 – диабазы; 15 – долериты; 16 – сиениты; 17 – сидеритовые руды; 18 – колчеданные свинцово-цинковые руды; 19 – вкрапленные колчеданно-полиметаллические руды; 20 – лимониты зоны окисления (“железная шляпа”).



Фиг. 4. Схема геологического строения Озерного месторождения; упрощенно по Р.С. Тарасовой и др. (1972) с учетом данных Д.И. Царева и А.П. Фирсова (1988).

1 – вмещающие вулканогенные и терригенно-карбонатные породы; 2 – автомагматические брекчии риолитов и риодацитов (2), дацитов и андезидацитов (3); 4 – силлы долеритов; 5 – дайки: а – диоритов, б – габбро; 6 – субпластовые тела колчеданно-полиметаллических руд; 7 – разлом; 8 – профиль 41.

ческих руд, на месторождении подсчитаны запасы железных руд категории С₂ по пяти сидеритовым телам в контуре проектного карьера отработки полиметаллических руд, которые составляют 29.1 млн т руды (Тарасова и др., 1969, 1972).

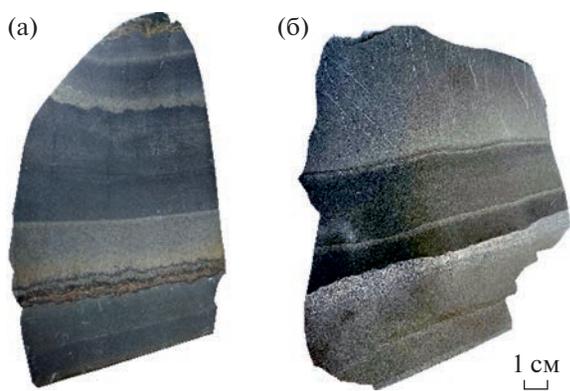
Минеральный состав и типы руд

Главные рудные минералы Pb–Zn рудных залежей – пирит, сфалерит и галенит, второстепен-

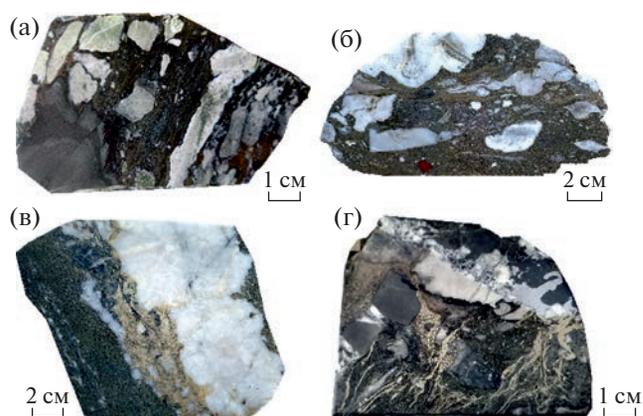
ные – магнетит, халькопирит, марказит, блеклая руда и арсенопирит. К редким относятся борнит, пирротин и самородное серебро. Среди нерудных минералов преобладают сидерит, кальцит, барит, кварц, доломит, анкерит, серицит и хлорит. Свинцово-цинковые руды делятся на колчеданные и колчеданно-сидеритовые, составляя 70% запасов. В промышленных концентрациях содержат цинк, свинец, серу, попутные серебро и кадмий. Содержания свинца в рудах варьируют от 0.3

Таблица 5. Запасы полиметаллических руд Озерного месторождения по состоянию на 01.01.2015 г.

Категория запасов	Руда	Содержание					Компонент				
		Zn	Pb	S _{пир}	Ag	Cd	Zn	Pb	S _{пир}	Ag	Cd
		тыс. т	%	%	%	г/т	%	тыс. т	тыс. т	тыс. т	тонн
В	19377	7.9	1.5	20.0			1539	298	3871		
С ₁	105894	5.8	1.1	20.5			6180	1166	21716		
В + С ₁	125289	6.2	1.2	20.4	35.0	0.016	7720	1464	25587	4384	19969
С ₂	9787	5.6	1.0	16.9	29.4	0.014	551	100	1657	287	1347
В + С ₁ + С ₂	135076	6.1	1.2	20.2	34.6	0.016	8270	1564	27244	4671	21316
С ₁ забал.	8861	2.4	0.4	17.1	н.д.	н.д.	208	34	1511	н.д.	н.д.



Фиг. 6. Слоистые текстуры руд Озерного месторождения: а – вулканомиктовый алевропесчаник слоистой текстуры, тонкие слои сложены тонкозернистыми сульфидами с преобладанием пирита; б – переслаивание тонкозернистой сплошной сфалерит-пиритовой и густовкрапленной руды, сложенной кварцем и мелкими выделениями пирита и сфалерита. Фотографии (фиг. 6–9) в цветном формате – см. эл. версию.

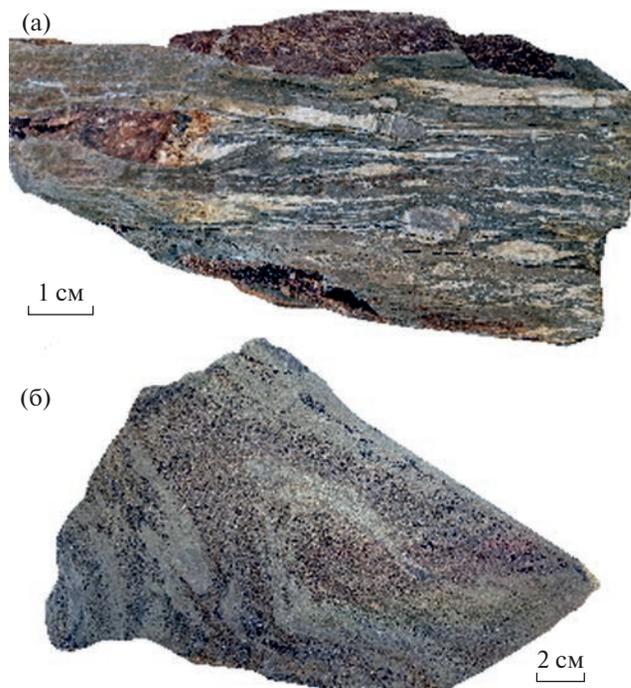


Фиг. 7. Брекчиевые (а, б) и прожилковые (в, г) текстуры руд: а – руда брекчиевидной текстуры с обломками известняка и сидерита в рудно-силикатно-карбонатном цементе; б – колчеданная руда брекчиевидного строения: крупные обломки известняка, а также подчиненные им по размеру фрагменты кварцитов и сургутчно-красных яшм в рудном (преимущественно пиритовом) цементе; в – сфалерит-пиритовая руда пересечена крупным прожилком сидерит-кварцевого состава с выделениями сульфидов; г – брекчиевидная колчеданная руда с обломками известняков и сульфидным цементом, рассечена поздним сульфидно-карбонатным прожилком (с галенитом, сфалеритом).

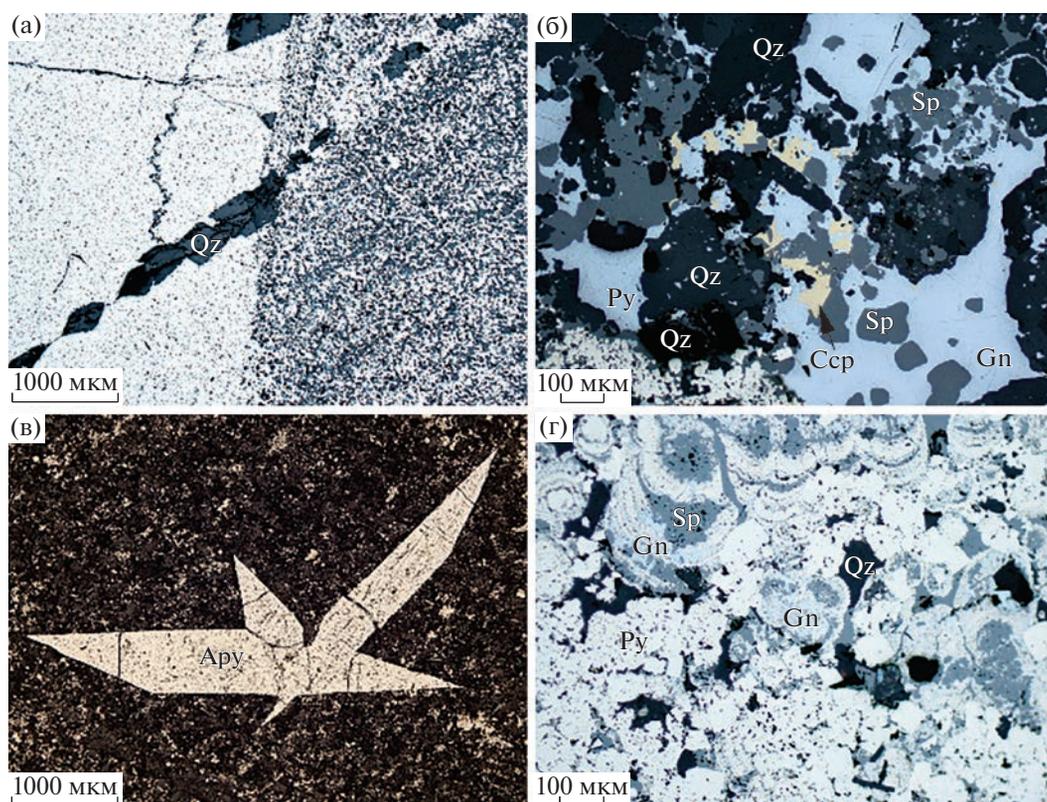
сульфидного состава; прожилки пирита, сфалерита и галенита, халькопирита, блеклой руды, редко борнита, пирсеита, аргентита, полибазита имеют второстепенное значение (Дистанов, 1983; Ковалев, Бусленко, 1992).

Локально в зонах крутопадающих нарушений отмечаются участки будинирования рудных тел с развитием деформированных карбонат-силикатных обломков в более пластичной колчеданной полиметаллической руде (фиг. 8а). Нередко в массивной галенит-сфалерит-пиритовой руде встречаются микроскладки пластического течения (фиг. 8б). Выявленные особенности строения руд указывают на динамометаморфизм руд. В то же время основная масса руд тонкозернистая (фиг. 6б, 9а) и скрытокристаллическая с тонким сростанием сульфидов между собой (Бусленко, 1970; Ковалев, Бусленко, 1992); в рудах нередко встречаются метаколломорфные структуры (фиг. 9г).

Пирит – самый распространенный рудный минерал (содержания в рудах до 75 об. %), встречается в виде мелких выделений (вкрапления в обломках вмещающих пород), сплошной тонкозернистой массы (фиг. 9а); слагает сплошные пиритовые (±сфалерит), полосчатые и вкрапленные пиритовые руды; реже представлен зональными колломорфными агрегатами, совместно со сфалеритом и галенитом (фиг. 9г); изредка отмечается перекристаллизация пирита – в агрегатах с галенитом, сфалеритом и халькопиритом, сопровождаемая укрупнением этих сульфидов. Выделяется, как минимум, 2 генерации пирита: 1 – метаколломорфный (иногда называемый “метаколлоидный”), 2 – кристаллически-зернистый, незональный, кубического габитуса.



Фиг. 8. Текстуры динамического метаморфизма руд: а – будинированные обломки карбонат-кварцевого состава цементируются пластичной колчеданно-полиметаллической рудой; б – микроскладка в массивной сфалерит-пиритовой руде; складчатость подчеркнута тонкими струйчатыми выделениями пирита и сфалерита.



Фиг. 9. Особенности строения руд Озерного месторождения.

а – контакт тонкозернистых сфалерит-пиритового и пиритового прослоев, косо рассеченный прожилком карбоната (обр. О-11); б – гнездовидное выделение халькопирит-сфалерит-галенитовой ассоциации в мелкозернистой полиметаллической брекчиевидной руде (обр. Оз-9); в – единичные крупные выделения (метакристаллы) арсенопирита в тонкозернистой вкрапленной сфалерит-пиритовой руде; арсенопирит содержит тонкозернистые скопления пирита (обр. ОзА₁); г – почковидные тонкозернистые концентрически-зональные агрегаты, сложенные пиритом, сфалеритом и галенитом (обр. О-7).

Сфалерит – второй по частоте встречаемости минерал руд (до 25 об. % рудной составляющей). Отмечается несколько его разновидностей: 1 – сфалерит, слагающий основную рудную массу (в ассоциации с пиритом и/или галенитом) (фиг. 9б): а) с мелкими (2–5 мкм) включениями магнетита; б) с эмульсиевидными включениями халькопирита; в) без включений; 2 – в составе прожилков (иногда с эмульсиевидным халькопиритом), нередко в ассоциации с галенитом; 3 – клейофан, изредка встречающийся в сидерит-колчеданных рудах.

Галенит встречается, но в меньших концентрациях (до нескольких об. %). Его разновидности: 1 – тонкозернистый в составе колломорфных агрегатов и в виде мелких включений в пирите (фиг. 9г); 2 – мелкозернистый в составе сульфидного цемента брекчий, обычно со сфалеритом (свинцово-цинковая руда) (фиг. 9б); 3 – крупные выделения в прожилках галенит-сфалеритового состава (\pm кварц-кальцит или \pm сидерит-барит-кальцит).

Магнетит в целом относится к второстепенным минералам, но встречаются участки сплош-

ных магнетитовых, пирит-магнетитовых и реже магнетит-пирротиновых руд – в виде мелкозернистых масс магнетита с мелкой вкрапленностью пирита, халькопирита и пирротина. Разновидности: 1 – в составе массивной или неяснополосчатой магнетитовой руды; 2 – линзовидные скопления в пирротине в магнетит-пирротиновых рудах; 3 – мелко-, среднезернистые выделения в сплошных галенит-сфалерит-пиритовых массивных и полосчатых рудах; 4 – микронные включения в пирите, сфалерите. По данным предыдущих исследований (Царев, Фирсов, 1988), скопления тонкозернистого магнетита зачастую развиваются во вкрапленных колчеданных рудах на контакте с телами диабазовых и андезитовых порфиров, а также в обломках известняковых брекчий. Появление магнетита связано, вероятнее всего, с контактовым метаморфизмом и, отчасти, с развитием скарнирования.

Халькопирит – второстепенный минерал руд; часто встречается в виде включений в сфалерите, а также образует редкую вкрапленность во вмещающих породах. Разновидности: 1 – мелкие

включения в сфалерите и выделения в коллоидных почках; 2 – крупные 1–2 мм перекристаллизованные агрегаты – в ассоциации с крупнокристаллическим карбонатом, наряду с халькопиритом здесь укрупняются пирит, сфалерит и галенит.

Блеклая руда, арсенопирит и марказит встречаются спорадически и в небольших количествах. **Марказит** образует небольшие скопления (10–20 мкм), ассоциируя с мелкими (0.01–0.02 мм) выделениями пирита (почки, кристаллики), сфалерита и катаклазированного магнетита. **Блеклая руда** присутствует в виде мелких (10–20 мкм) включений в крупных сфалерит-галенитовых агрегатах, цементирующих тонкозернистую сфалерит-пиритовую руду. Редкие единичные метакристаллы **арсенопирита** (0.5–1 мм) отмечаются в тонкозернистой сфалерит-пиритовой или пиритовой руде слоистой текстуры. Зерна арсенопирита пересечены тонкими прожилками халькопирит-галенитового состава и содержат мелкие включения пирита (фиг. 9в).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рудообразующие системы осадочных бассейнов

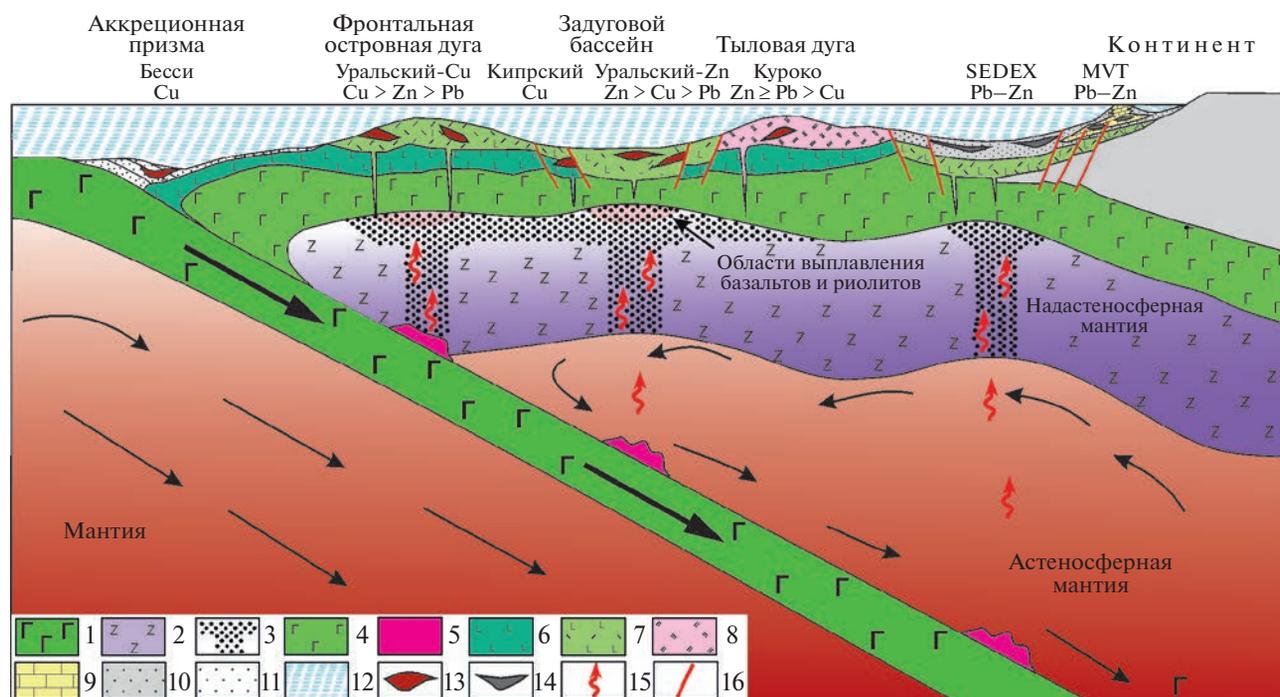
Данные, приводимые многими авторами по типизации стратиформных свинцово-цинковых месторождений в карбонатных, терригенных и вулканогенных толщах, действительно убеждают, что существуют значительные различия среди множества таких объектов. В то же время для всех трех описываемых рудных семейств есть промежуточные типы, обладающие признаками двух разных семейств.

В ряду месторождений $MVT \rightarrow SEDEX$ есть месторождения с чертами обоих семейств (см. табл. 1, 2): это типы атасуйский (Жайрем, Ушкатын, Учкулач, Павловское), горевский (Горевское, Фанькоу) и приаргунский (Воздвиженское и др.); для всех трех групп геолого-генетические признаки соотносятся так: $MVT > SEDEX$. При этом для атасуйского и приаргунского типов, с учетом присутствия в разрезах туфов и, реже, других вулканитов, не исключен и вулканогенный вклад в рудообразование (т.е. $MVT > SEDEX \gg VMS$). Правее в этом ряду, ближе к $SEDEX$, находятся месторождения типов SAS (или тип оммеберг) и МакАртур Ривер; еще далее находится метаморфизованное в амфиболитовой фации Холоднинское месторождение в углеродисто-терригенном, притом существенно карбонатном, разрезе ($SEDEX > > VMT$). На многих этих месторождениях, подобно вышеупомянутому, есть подчиненная, но зачастую заметная вулканогенная составляющая ($SEDEX > VMT \gg VMS$).

В ряду $SEDEX \rightarrow VMS$ промежуточных типов немного: в левой части ($SEDEX \gg VMS$) находят-

ся месторождение Брокен Хилл, несущее признаки участия первичного колчеданообразования (Spry, Teale, 2021). В правой части ($VMS > SEDEX$) можно выделить месторождения типа бесси (Wang et al., 2021), находящиеся в существенно терригенной базальтоидной вулканической ассоциации, обычно представленной амфиболитами, и лишь изредка образующие крупные скопления руд (напр., Уинди-Крегги, см. Peter, Scott, 1999), а также их современные аналоги – современные полиметаллические сульфидные илы впадины Атлантис II в Красном море, гидротермальные поля Гуаймас и Миддл Велью в восточной Пацифике (Бортников, Викентьев, 2005; Lobanov et al., 2014; Hannington, 2021). Упомянутые современные гидротермальные поля ассоциируют с карбонатно-терригенными осадками, соответственно совокупность присущих им признаков может быть охарактеризована как $VMS > SEDEX \gg VMT$. В близких по характеру разрезах, с высокой долей терригенного осадочного материала ($VMS \gg SEDEX$) локализованы и месторождения, связанные с базальт-риолитовыми сериями Иберийского полуострова – (иберийский тип) и Рудного Алтая (рудноалтайский тип).

Особенно острые дискуссии касаются происхождения месторождений ирландского типа, которые выделяются на фоне большинства объектов MVT по многим параметрам, прежде всего своей высокой температурой образования (напр., Wilkinson, Earls, 2000; Wilkinson, 2014), а также предельно широкими сероизотопными данными: $\delta^{34}S = -44 \dots +12\%$ (Wilkinson et al., 2005), с преобладанием изотопно-легких составов сульфидной серы $\delta^{34}S = -22 \dots +2\%$, связанных с образованием сульфидов бактериальной сульфат-редукцией (БСР). В отличие от них основная группа месторождений MVT характеризуется положительными величинами $\delta^{34}S \sim 0 \dots +20\%$ сульфидов (Leach et al., 2010), обусловленными термохимической сульфат-редукцией (ТСР). Вообще говоря, вопросы типизации полиметаллических месторождений в карбонатных толщах и наличие нестандартных, переходных типов отмечены давно. Например, В. Линдгрэн в своем знаменитом учебнике по полезным ископаемым, говоря о типизации, писал: “Проблема еще не решена, но, глядя за пределы противоречий, мы не можем отрицать, что во многих странах появляются переходные типы, которые, по-видимому, связывают эти отдельные, казалось бы, немагматические месторождения с месторождениями магматических обстановок” (Lindgren, 1933, p. 443). В целом отличия от свинцово-цинковых месторождений в терригенных толщах для ряда объектов MV -типа незначительны, тем более что нередко объекты $SEDEX$ и MVT пространственно ассоциируют (фиг. 10).



Фиг. 10. Схематическая позиция полиметаллических месторождений, принадлежащих к рассматриваемым в работе трем семействам и отвечающих островодужным и окраинно-континентальным режимам.

1 – базальты океанической коры; 2 – ультрабазиты и др. породы литосферной мантии; 3 – зоны частичного плавления литосферной мантии; 4 – габброиды, амфиболиты, гранулиты низов коры; 5 – области генерации глубинных флюидов, связанной с дегидратацией, декарбонатизацией пород океанической плиты; 6 – долериты, базальты; 7 – риолит-базальтовая ассоциация; 8 – преобладающие риолиты, дациты; 9 – известняки; 10 – пески (и др. терригенные породы); 11 – аккреционная призма (глубоководные осадки); 12 – морские бассейны; 13, 14 – сульфидные скопления: 13 – VMS типа, 14 – SEDEX и MV-типа; 15 – высокотемпературные флюиды; 16 – разрывные нарушения.

Месторождения SEDEX и MV-типа характерны для крупных конседиментационных прогибов континентальных окраин (пассивных, изредка – активных) и для внутриконтинентальных рифтогенных депрессий. Основными общими чертами, характерными для месторождений SEDEX и MV-типа, являются (см. табл. 3):

(1) локализация в мощных осадочных (терригенных/карбонатных) толщах; (2) амагматические обстановки (горизонты вулканитов и субвулканические тела редки); (3) преобладающий стратиформный, субпластовый характер рудных залежей; (4) резкое доминирование в минеральном составе сульфидов.

Важно, что для полиметаллических месторождений в осадочных толщах (и MVT, и SEDEX) обоснована их парагенетическая связь с нефтегазоносными осадочными бассейнами (Попов, Гусева, 1964; Anderson, 1978; Rickard et al., 1979; Svejnsky, 1984; Pavlov et al., 1988, 1991; Парагenez ..., 1990; Fontboté, Boni, 1994). Предполагается участие нефтяных вод в процессах мобилизации, переноса и отложения рудного вещества рассматриваемых месторождений. Во многих случаях свинцово-цинковые месторождения и MV-, и

SEDEX-типа приурочены к нефтегазоносным бассейнам, преимущественно локализуясь на их периферии (Anderson, Macqueen, 1982; Pavlov et al., 1988), и связаны с деятельностью высокосолёных подземных вод, по сути нагретых металлоносных рассолов (напр., Cooke et al., 2000; Wilkinson, 2014) – с участием катагенных (элизонных) вод. Таким образом, выделены два основных источника флюидов: седиментогенная (захороненная) морская вода (как правило, высокосолёная, эвапоритового происхождения) и катагенная вода (возникшая в результате дегидратации глинистых минералов).

В серии работ Д.И. Павлова, Д.И. Горжевского, А.А. Карцева (Pavlov et al., 1988; Парагenez ..., 1990; Павлов, Карцев, 1995) показана значимость для рудообразования восходящей разгрузки подземных вод нефтегазоносных бассейнов. Это, в свою очередь, определяет большое значение факторов, влияющих на генерацию напороповышающей катагенной составляющей таких вод (Карцев и др., 1986). Не менее важны гидрогеохимические факторы, обуславливающие повышающие металлоконирующие свойства вод таких бассейнов. Одним из ключевых является сейсмико-тектонический режим, т.к. при совместном дей-

ствии тектонического и сейсмического факторов происходит скачкообразный рост скорости латеральной миграции флюидов на несколько порядков (Черский и др., 1985). При этом даже при сравнительно малой длительности эпизодов активизации термодегидратационных систем относительно вклад этих периодов в процессы отделения и миграции подземных вод (а вместе с тем и возможного рудонакопления) является определяющим (Pavlov et al., 1991; Павлов, Карцев, 1995).

Другим важнейшим фактором при катагенезе является геотермический режим района и мощность перекрывающих толщ. В бассейнах Восточно-Европейской и Сибирской платформ с венда до начала среднего палеозоя геотермический градиент составлял $5^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$, а местами на Сибирской платформе – до $7^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$; еще выше он был в сопредельных складчатых прогибах с интенсивным кондуктивным геотермическим режимом (Баженова, 2008). Водопродуцирующие катагенные процессы становятся значимыми, начиная с температур $\sim 80^{\circ}\text{C}$ (Парагенез ..., 1990; Павлов, Карцев, 1995). При величине $5^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ достаточная для термодегидратации глубина погружения будет лишь 1.5 км, а максимальной величины она достигнет уже на 2.5–3 км. Важным является литолого-фациальный состав осадочного разреза бассейнов. Благоприятными являются: высокая доля глинистой составляющей, обогащенность рассеянным органическим веществом (Peter et al., 2022), наличие горизонтов эвапоритов, особенно галита и ангидрита. Карбонатная составляющая осадочных серий, зачастую преобладающая в них, сама по себе – тоже положительный фактор, т.к. при растворении карбонатов возникают гидрокарбонатные воды, способные к экстракции и переносу многих металлов, особенно в сочетании с хлоридными водами (Парагенез ..., 1990).

Преобладание хлора в экзогенно-гидротермальных растворах определяет важную роль в транспорте металлов хлор-комплексов, хотя не исключает заметную роль сульфидных, гидрокарбонатных и металлоорганических комплексных соединений. Осаждение сульфидов обычно связано с гидротермально-осадочными (особенно в месторождениях SEDEX) и метасоматическими (в MV-типе) процессами. При реализации как гидротермально-осадочного, так и эпигенетического механизма осаждение сульфидов осуществляется в участках резкой литолого-фациальной смены при изменении режима кислотности-щелочности и значений окислительно-восстановительного потенциала (pH и Eh) в системе “гидротермальный раствор–морская вода” и “гидротермальный раствор–осадок”. Оценки температурных условий рудоотложения обычно лежат в пределах $50\text{--}200^{\circ}\text{C}$, в крайне редких случаях они выше (до 360°C).

Для образования месторождений типа SEDEX в субмаринных условиях предполагается, что важной предпосылкой является наличие стратифицированной толщи воды с сероводородными (эвксиническими) и бескислородными (аноксическими) придонными водами. Такие условия с наибольшей вероятностью создают слабопроточные, относительно стабильные внутрикратонные или окраинно-континентальные бассейны (Goodfellow, 1987; Fontboté, Boni, 1994).

Для формирования рудных объектов и SEDEX, и MV-типа к благоприятным условиям глобального характера относятся периоды в истории развития мирового океана с повышенной его температурой, а также с более широким распространением в нем явлений эвксинии и аноксии. Концентрация сульфата в целом по сравнению с протерозоем была в фанерозойском океане выше, что способствовало расширению накопления эвапоритов, наличие которых обеспечивает особо благоприятные условия для образования месторождений MVT. В то же время основным фактором, влияющим на распределение месторождений MVT во времени, скорее является тектоническая ремобилизация богатой сульфатами концентрированной морской воды, а не сам высокий фон содержания сульфата в океане (Farquhar et al., 2010; ср., Leach et al., 2010). С другой стороны, общее ослабление осадочного сульфидонакопления в палеозое могло быть обусловлено тем, что вода была в большей степени насыщена кислородом, что препятствовало созданию обогащенных сульфид-ионом условий в отложениях и в глубоких частях осадочных бассейнов. Образование в палеозое крупных, хотя и не таких гигантских, как в среднем протерозое, полиметаллических месторождений SEDEX-типа предполагает развитие эвксинических условий в определенных бассейнах (Goodfellow, Lydon, 2007).

Представления о генезисе Озерного колчеданно-полиметаллического месторождения

Генезис Озерного месторождения и время его формирования до сих пор остаются дискуссионными (Дистанов и др., 1972; Дистанов, 1977; Васильев, 1977; Царев, 1983; Царев, Фирсов, 1988; Ковалев, Бусленко, 1992; Гордиенко, Нефедьев, 2015; Государственная..., 2016 и др.). Среди точек зрения на происхождение руд преобладают две: вулканогенно-осадочная и гидротермально-метасоматическая. Большинство, начиная с его первых исследователей, традиционно рассматривают Озерное месторождение в качестве типичного гидротермально-осадочного. К выводу о сингенетическом рудообразовании пришли В.С. Кормилицын (1966), Р.С. Тарасова и др. (1972), Э.Г. Дистанов и К.Р. Ковалев (Дистанов и др., 1972; Дистанов, Ковалев, 1975; Дистанов, 1977; Ковалев,

Бусленко, 1992), И.Л. Васильев (1977) и некоторые другие. Выделены несколько этапов формирования руд: 1) вулканогенно-осадочная седиментация и отложение основной массы свинцово-цинковых колчеданных и подчиненных железо-оксидных руд; 2) гидротермально-метасоматическое образование сидеритов и пластовых барит-полиметаллических руд; 3) позднегидротермальный этап — образование маломощных кварц-кальцитовых прожилков, секущих все более ранние образования; 4) формирование коры выветривания по колчеданно-полиметаллическим, сидеритовым и магнетитовым рудам.

Накопление рудоносной толщи объясняется совокупностью процессов вулканизма, вулканогенно-осадочной и осадочной седиментации, рифообразования и гидротермально-осадочного рудоотложения (ср., Васильев, 1977). Ведущим процессом, который определил характер раннекембрийского осадконакопления и гидротермально-осадочного рудообразования, считается циклическая вулканическая деятельность: рудоносные растворы поступали в зону осадконакопления пульсационно и привносились совместно с тефровым материалом. В гидротермально-осадочном рудообразовании реконструируется две стадии (Дистанов, 1972). Гидротермально-осадочный рудный процесс связывается с развитием конседиментационных впадин на периферии вулкано-купольной структуры (Васильев, 1977), а источник флюида — с деятельностью подводных гидротермальных источников, связанной с кембрийским андезит-дацитовым вулканизмом (Дистанов, 1983).

Сторонники *гидротермально-метасоматического генезиса* связывают происхождение Озерного месторождения с процессами, значительно оторванными от этапа седиментации (Царев, 1978; Феофилактов и др., 1985; Царев, Фирсов, 1988), по сути эпигенетическими. Авторы считают, что при заметном разнообразии метасоматитов и большой длительности геологического развития месторождение представляет собой объект одноактного рудообразующего процесса, действовавшего в период тектономагматической активизации в позднепалеозойское или мезозойское время. Все типы руд рассматриваются как разные метасоматические фации единой гидротермальной системы. Главными путями фильтрации гидротермальных флюидов явились разломы северо-восточного простирания, отчасти заполненные линейными телами порфирировых пород, которые также оказывали экранирующее воздействие на оруденение (Царев, Фирсов, 1988). Формирование метасоматитов шло от самых высоких температур (вплоть до магматического замещения) до довольно низких (аргиллизация интрузивных и пирокластических пород). Агрегаты пирита, преобладающего по объему минерала руд

месторождения, замещаая при метасоматозе различные геологические тела, наследуют структурно-текстурные элементы протолита: слоев осадочных горных пород, крупнообломочный и пятнистый характер различного рода брекчий, линзовидную полосчатость зон рассланцевания и т.п.

При фильтрации растворов через трещины и поры в горной породе пирит часто образует тонкие перемежающиеся слои с текстурой, сходной с текстурой тонкослоистых осадочных пород, а полосчатость, возникающая при метасоматических процессах, почти точно воспроизводит градиционную, ритмичную слоистость осадочных пород, как это было убедительно показано исследователями процессов сульфидного рудообразования: Н.В. Петровской, М.Б. Бородаевской, Г.Н. Пшеничным, Ф.Н. Шаховым, П.Я. Ярошем, Ф.П. Буслаевым и мн. др. (Шадлун, 1950; Петровская, 1959, 1961; Шахов, 1961; Добровольская, Шадлун, 1974; Пшеничный, 1984; Ярош, Буслаев, 1985 и др.). В связи с этим многие полосчатые медноколчеданные и колчеданно-полиметаллические руды, сформировавшиеся при участии метасоматических (или, в других случаях, динамометаморфических) процессов, упрощенно воспринимаются как заведомо седиментационные, кластогенно-осадочные образования. При этом и те, и другие (метасоматические и обычно подчиненные им осадочные) колчеданные залежи возникли на дне или вблизи дна морских бассейнов в результате гидротермальных процессов, связанных с подводным вулканизмом (см. обсуждение в работе Викентьев, 2004). Ясно, что для заключения об осадочной природе рудных тел недостаточно того, что они согласны напластованию вмещающих пород, а их текстуры — сходны со слоистостью. Многие признаки происхождения руд оказываются конвергентными: наличие обломковидных обособлений колчеданных руд в перекрывающих рудные тела вулканогенно-осадочных отложениях, существенно двухкомпонентный состав руд, близкая степень метаморфизма руд и вмещающих пород, полосчатые (“слоистые”) текстуры руд, присутствующие в силикатных и карбонатных породах прослои и линзы колчеданного (в основном пирит) и полиметаллического (сфалерит + галенит ± халькопирит) состава. К слову, в рудах Озерного месторождения сторонники гидротермально-осадочной концепции отмечали широкое развитие, наряду с седиментационными, унаследованно-полосчатых и иных реликтовых текстур (Дистанов, Ковалев, 1975).

Рудные брекчии Озерного месторождения с туфотерригенным цементом и хаотическим распределением крупных обломков, типа мегабрекчий, трактуются в основном как обвальное-оползневые, т.е. гравитационного генезиса. В некоторых работах колчеданные брекчиевидные руды

относятся к подводно-морским метасоматическим, сформированным “одновременно с накоплением вмещающих толщ” (Васильев, 1977). Не исключено, что брекчиевые и брекчиевидные колчеданные руды, слагающие не только согласные, но и секущие тела (Царев, Фирсов, 1988), возникли при эпигенетических, например, эксплозивных гидротермальных процессах.

По мнению В.С. Платова с соавторами (Государственная..., 2016), рудные объекты Озернинского рудного узла по генетическому типу относятся к гидротермальным постмагматическим плутоногенным или даже скарновым. Предполагается, что Озернинский рудный узел представляет собой крупную структуру “типа несогласия”, сформированную в позднем палеозое и приуроченную к зоне структурно-стратиграфического несогласия между образованиями олдындинской и тамирской свит (Государственная..., 2016). Рудовмещающими являются в основном отложения олдындинской свиты нижнего кембрия, в меньшей степени – вулканогенно-осадочные девонско-нижнекаменноугольные и вулканогенные верхнекаменноугольно-нижнепермские отложения.

Татаринов А.В. в своей неопубликованной работе 2015 г. рассматривает структуру Озерного рудного поля как фрагмент зоны тектонического меланжа, а само месторождение считает продуктом метаморфической *мобилизации* (C_1 , ~330 млн лет) химических элементов из нижекембрийских рифовых углеродистых известняков (Pb, Zn, Cd) и щелочных вулканитов (Fe, Au, Ag, частично Pb и Zn), а также metabазитов венд-рифейского зеленокаменного пояса (Fe, Mn, Zn, Pb, Au, Ag, и др.). Последующий динамометаморфизм (P_1 , ~286 млн лет) вызвал *регенерацию* руд первого этапа и образование золотоносной, иногда с ураном, кварц-сульфидной и пиритовой минерализации; на этом этапе сформировались мелкие рудные скопления, локализованные в крутопадающих сдвигах. Таким образом, намечена еще одна, тектонометаморфическая, модель рудообразования.

По *изотопному составу серы* сульфидов района Озерного месторождения выделяется две группы руд. Первая, численно преобладающая, имеет околонулевые значения $\delta^{34}S$ (Ковалев и др., 1990, 1998). Это сульфиды из руд Северо-Магнетитового, Звездного, Васильевского месторождений и второго и третьего рудоносных горизонтов Озерного месторождения, представленного сульфидными рудами, ассоциирующими с карбонатно-кремнисто-гематит-магнетитовыми рудами. Вторая группа имеет относительно утяжеленный состав, среднее значение $\delta^{34}S \sim +13.6\%$. Такой состав имеют слоисто-полосчатые руды Озерного и Ульзутуйского месторождений. Причем анализ всех 12 гори-

зонтов Озерного месторождения не выявил значимых вариаций в изотопном составе серы. Сфалеритовые прослои немного обогащены тяжелым изотопом ^{34}S по сравнению с пиритовыми, что обусловлено, по-видимому, фракционированием изотопов серы между пиритом и сфалеритом. На основании изучения изотопов серы сделан вывод о том, что околонулевые значения изотопного состава серы отвечают вулканогенному малоуглубинному источнику, тогда как изотопно-тяжелый состав серы из слоистых руд формировался за счет поступления гидротермальных растворов с H_2S , восстановленным за счет серы морского сульфата (Ковалев и др., 1990). На ранних этапах субмаринного рудоотложения преобладала магматическая сера, позднее ее источником, скорее всего, были сульфаты морской воды, восстановленные биогенным (БСР) или абиогенным (ТСР) путем в полуизолированных впадинах океанического дна и вовлеченные в гидротермальную систему. При различных метаморфических процессах, в зависимости от их масштабности, чаще происходит гомогенизация изотопного состава сульфидов первичных гидротермальных осадочных и метасоматических руд, иногда – с утяжелением изотопного состава; реже наблюдается его гетерогенизация (Ковалев и др., 1998). Источниками серы для руд поздних этапов минералообразования, скорее всего, были сульфиды упомянутых двух групп гидротермальных сингенетических руд – с составом серы, близким к метеоритному, или, с другой стороны, изотопно-тяжелым.

Изотопный состав углерода карбонатов руд и пород Озерного месторождения варьирует в пределах $\delta^{13}C = -3.5...+2.1\%$, а кислорода $\delta^{18}O = +13...+22\%$, чаще $\sim +16...+20\%$ (Ковалев и др., 2005). Это указывает на единый источник углерода и кислорода как для карбонатов гидротермально-осадочных руд, так и известняков рудовмещающего разреза. Изотопный состав углерода отвечает составу морских карбонатов кембрийского времени, а роль органического углерода – незначительна. Установлена зависимость изотопного состава углерода и кислорода от концентрации марганца в железо-магнезиальных карбонатах: с ростом в них C_{Mn} значения $\delta^{18}O$ растут, а $\delta^{13}C$ – уменьшаются. Изотопный состав углерода и кислорода “утяжеляется” вверх по разрезу.

На *возраст формирования месторождения* существуют разные взгляды, в зависимости от представлений о его генезисе. Большинство исследователей время формирования месторождения считается раннекембрийским (Васильев, 1977; Дистанов, 1972; Гордиенко, Нефедьев, 2015 и др.). По мнению В.С. Платова с соавторами, рудные объекты Озернинского рудного узла увязываются с позднепалеозойским магматизмом, представ-

ленным бичурским габбро-монзонит-гранитовым комплексом, входящим в состав Ангаро-Витимского батолита (Государственная..., 2016). Руды Озерного месторождения рассматриваются как молодые и другими авторами: раннекаменноугольными, регенерированными в раннепермское время (по А.В. Татарину) или мезозойскими (Царев, Фирсов, 1988). В связи с последними находками в рудовмещающих породах Озерного месторождения комплексов нижнекаменноугольной фауны и палинофлоры (Минина и др., 2022), остро стоит вопрос о возможном пересмотре возраста оруденения.

Типы месторождений Озернинского рудного узла и нерешенные проблемы

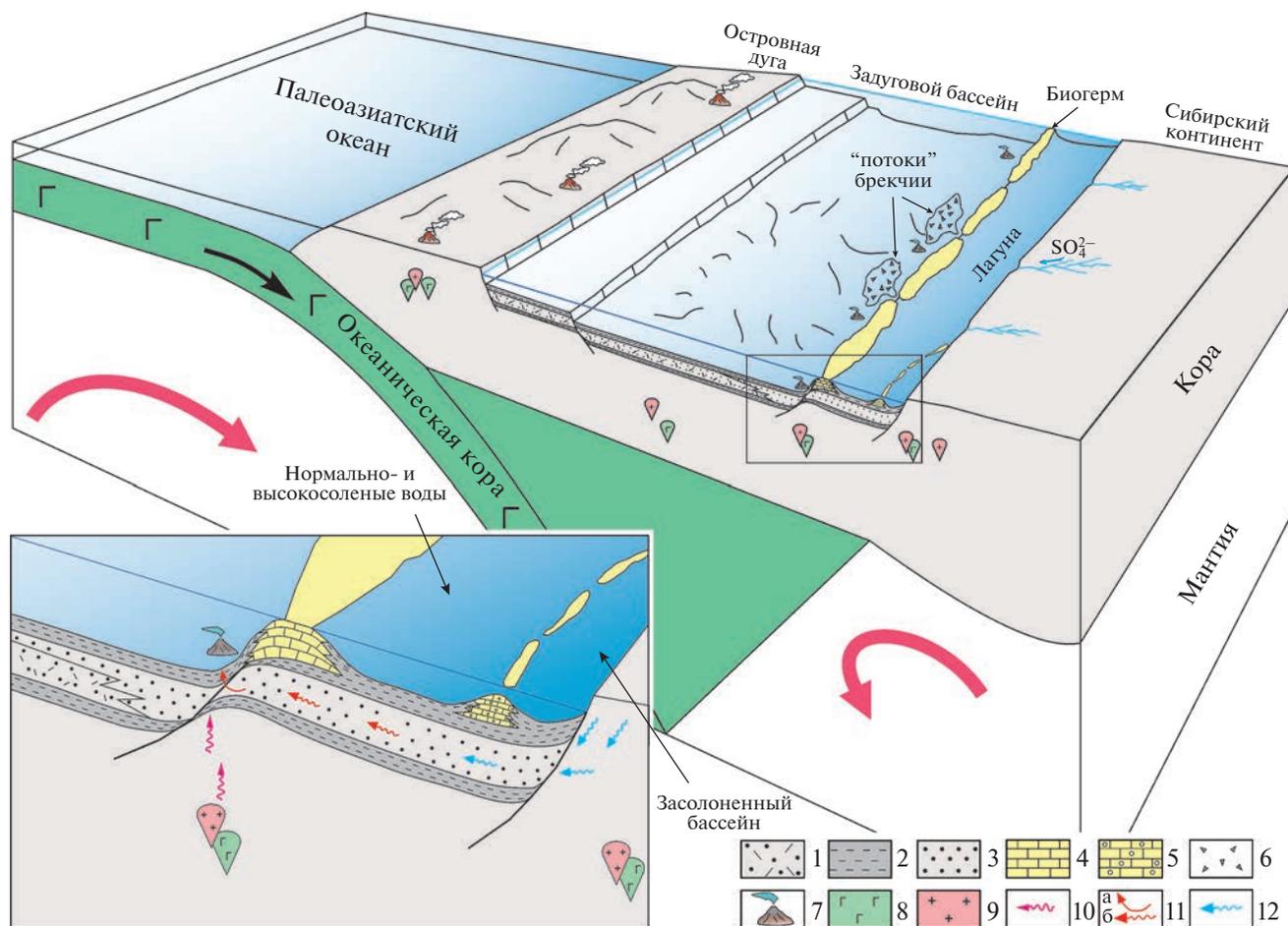
В пределах Озернинского полиметаллического рудного узла сосредоточено достаточно большое количество месторождений (более 20), однако не все они являются собственно свинцово-цинковыми (Гордиенко, Нефедьев, 2015). К Pb–Zn относятся: крупнейший объект рудного узла – Озерное месторождение, его ближайший аналог – Ульзутуйское, а также Назаровское золото-полиметаллическое, однако в последнем случае считается, что первичные гидротермально-осадочные полиметаллические руды подверглись эпигенетическим изменениям (скарнированию и др.), что привело к их повышенной золотоносности (Ковалев и др., 2003). Остальные объекты рудного узла представлены преимущественно железзакисными (магнетитовыми, часто с примесью гематита) месторождениями (Туркульское, Звездное и др.), причем магнетитовые руды содержат разные попутные полезные компоненты – бор (месторождение Солонго), фосфор и РЗЭ (месторождения Гурвунурское и Северо-Гурвунурское), марганец (месторождение Октябрьское), медь, барий (Гундуйское, Аришинское и др.). Кроме того, известны проявления вольфрам-молибденовой, золото-сульфидной и золото-кварцевой минерализации. В целом месторождения и рудопроявления Озернинского рудного узла можно отнести к пяти рудным формациям: медноколчеданно-полиметаллической, известковых и магнезиальных скарнов, вольфрам-молибденовой грейзеновой, редкоземельно-апатит-магнетитовой, золото-сульфидно-кварцевой (Гордиенко, Нефедьев, 2015). Широко распространены золотоносные россыпи, в одной из которых обнаружены золото-браннеритовые самородки (золото-урановая формация) (Миронов и др., 2008); также развиты золотоносные коры выветривания.

Очевидно, что происхождение такого разнообразия типов минерализации не могло быть

одноактным. Скорее всего, формирование Озернинского рудного узла, как и в целом Еравнинского рудного района – это результат длительного, многоэтапного развития серии магматогенных процессов. Но проблема возрастных взаимоотношений разных типов оруденения не решена. Имеющиеся к настоящему времени изотопные датировки пород единичны. Есть дискуссионные моменты как по вопросам стратиграфии региона, так и магматизма. Нет единства мнений в отношении возрастной принадлежности рудовмещающей олдындинской свиты и ее положения в общей схеме стратиграфии рассматриваемого региона. Ранее все карбонатные и вулканогенно-осадочные отложения, развитые в Озернинском рудном узле, считались кембрийскими (Тарасова и др., 1969, 1972; Ковалев, Бусленко, 1992 и др.), но в последних публикациях (Гордиенко и др., 2010; Ружнецев и др., 2010, 2012; Минина и др., 2016) из состава кембрийской олдындинской свиты исключены и переведены в средне- и верхнепалеозойские озернинская, еравнинская, кыджимитская и ульзутуйская толщи, сурхэбтинская свита соответственно. Магматические породы рудного узла слабо изучены современными геохронологическими методами, а датировки руд практически отсутствуют, за исключением одного определения возраста (422 ± 20 млн лет (поздний силур), U–Pb метод) по апатиту Северо-Гурвунурского апатит-магнетитового месторождения (Рипп и др., 2017).

Генезис собственно полиметаллических (свинцово-цинковых) месторождений также неоднозначен. Главенствующая точка зрения на происхождение крупнейшего Озерного месторождения – гидротермально-осадочная (Тарасова и др., 1969, 1972; Дистанов и др., 1972; Ковалев, Бусленко, 1992 и др.), хотя существуют и альтернативные точки зрения, рассмотренные выше. В то же время в пределах Еравнинского рудного района известны свинцово-цинковые месторождения, которые с большой долей вероятности могут быть отнесены к гидротермально-метасоматическим: MVT или приаргунскому типу – Хортякское и скарновому или типу CRD – Доватка. Однако сведения об этих месторождениях в опубликованной литературе практически отсутствуют.

Хортякское месторождение расположено в пределах соседнего с Озернинским Кыджимитского рудного узла. Месторождение залегает в той же олдындинской свите, которая вмещает и Озерное месторождение, однако руды в данном случае представляют собой серию жильных сфалерит-галенит-кварцевых тел, секущих вмещающие карбонатно-вулканогенно-терригенные отложения. Стоит заметить, что и здесь, в Кыдзы-



Фиг. 11. Палеорекострукция условий седиментации и рудоотложения при образовании гидротермально-осадочных руд Озерного месторождения (на врезке – увеличенный фрагмент модели).

1 – тephра, туфы, туффиты; 2 – глины; 3 – пески и др. терригенные осадки; 4 – биогермные известняки; 5 – оолитовые известняки; 6 – известняковые брекчии; 7 – гидротермальный источник; 8, 9 – очаги магм: 8 – основного состава, 9 – кислого состава; 10 – магматический флюид; 11 – высокосолёный высокометаллоносный флюид; а – латеральный поток, б – восходящий поток; 12 – низкосолёные подземные воды.

митском рудном узле, из состава олдындинской свиты выделены средне-верхнепалеозойские отложения (Руженцев и др., 2012). Также следует подчеркнуть, что вблизи Хортякского свинцово-цинкового месторождения в пределах Кыджымитского рудного узла известны рудопроявления олова (Кыджымитское) и золота.

Месторождение Доватка расположено в 90 км западнее Озерного месторождения, в пределах Мылдылгенского рудного узла. Рудные тела месторождения представляют собой линзовидные тела магнетитовых руд, содержащие гнездовые выделения галенит-сфалеритовых агрегатов. Рудные тела ассоциируют с эпидот-пироксен-гранатовыми скарнами, развитыми в мраморизованных известняках в экзоконтактовых частях гранитоидов и монцонит-диоритовых пород. И Кыджымитский, и Мылдылгенский рудные узлы

характеризуются широким развитием россыпных месторождений золота.

Модель формирования Озерного месторождения

Описываемое Озерное месторождение – это, вероятно, единственный на планете полиметаллический гигант, который может быть уверенно охарактеризован по совокупности признаков как VMS = SEDEX = MVT. В литературе оно классифицируется и как колчеданный (VMS), и как SEDEX тип. Здесь широко развиты известняки, а также представляющие самостоятельный тип руд известняковые брекчии с сульфидным цементом; отработка этого типа руд идет отдельно от других (богатых и рядовых сульфидных, сидеритовых), а его переработка, которая начнется в конце 2022 с пуском обогатительной фабрики, будет идти отдельно от прочих типов руд. Из других признаков

MV-типа на Озерном месторождении упомянем стратиформный характер рудных залежей (см. фиг. 5) и наличие крупного пика в области положительных ($\sim +14\%$) значений $\delta^{34}\text{S}$. Из признаков, сближающих месторождение с колчеданным (VMS) типом, можно привести: приуроченность к осадочно-вулканогенной толще, преобладание пирита в составе руд, широкое развитие барита, преобладание околонулевых значений $\delta^{34}\text{S}$. Типу SEDEX отвечают пластовый многослойный характер развития руд, их широко распространенные слоистые текстуры, обилие в рудах пирита и, подчас, барита.

Согласно вулканогенно-осадочной модели, образование сульфидных залежей месторождения шло в основном в области покрытого терригенными и карбонатными осадками дна океанического палеобассейна в периоды спада вулканической активности. Рудообразующие флюиды были умереннокислыми постмагматическими (с преобладанием серы с мантийными изотопными метками), вероятно при подчиненной роли захороненных рассолов и циркулирующей в осадках одновозрастной морской воды. Локализация руд контролировалась локальными палеодепрессивными структурами, осложняющими палеовулканические пояса. Глубины океанического бассейна, согласно палеогеографическим данным и фаціальным особенностям осадочных пород, составляли до 1.5–2 км. Просачивающаяся через осадки и нагретая высокосоленная вода выщелачивала металлы из больших объемов пород и затем переотлагала их – исходя из самых общих оценок – при $T = 350\text{--}200^\circ\text{C}$, $P = 0.5\text{--}0.2$ кбар вместе с химическими элементами ювенильной природы (Fe, Zn, Pb, Cu, Au, Te, Bi, Hg, Ba, F). Отложение сульфидов шло из изливающихся на дно морского бассейна флюидов и ниже него, в толще осадков, в виде агрегатов, в основном сложенных тонкозернистыми минералами Fe, Zn, Pb ($\pm\text{Cu}$). Основными факторами отложения сульфидов из гидротермального флюида были падение температуры, увеличение рН и $f\text{O}_2$ – при его смешении с океанической водой, а также в результате реакций с карбонатными породами или при вскипании рудообразующего раствора в результате подъема к морскому дну (фиг. 11).

По всей вероятности, после отложения первичных гидротермально-осадочных колчеданных (существенно пиритовых и сфалерит-пиритовых) и железо-оксидных руд наступил этап регенерации сингенетических сульфидных скоплений поздними гидротермальными растворами: залежи стали более компактными, а состав руд – более полиметаллическим. Заметная доля сульфидов Fe, Zn, Pb была переотложена в известняковые брекчии, где сульфиды в основном слагают цемент.

На метаморфическом этапе, скорее всего обусловленном раннепермским орогенезом структур Центрально-Азиатского складчатого пояса, руды, особенно в юго-восточном крыле Озернинско-Васильевской грабен-синклинали, были перекристаллизованы; в рудах и минерализованных породах образовались порфиробласты пирита и подчиненного ему арсенопирита; местами сформировались сплошные пирротиновые и пирротин-магнетитовые руды линзовидно-полосчатого, гнейсовидного строения; в рудах появилось заметное число относительно крупных (до 1×0.2 мм) псевдоромбических и пластинчатых метакристаллов арсенопирита. По всей видимости, на метаморфическом этапе образовались серии тяготеющих к зонам рассланцевания жил кварц-карбонат-полиметаллического состава с крупнозернистыми сфалеритом, галенитом и халькопиритом.

Наряду с общим прогрессом в наших знаниях, в то же время в отношении и Озерного месторождения, и других проявлений Еравнинского рудного района остается дискуссионным/недоизученным ряд моментов.

1. Неполная определенность в генезисе крупнейшего Озерного свинцово-цинкового месторождения, в частности неизвестны объемные соотношения первичных и “регенерированных” руд;

2. Неясны факторы, контролировавшие образование разных, зачастую контрастных типов свинцово-цинковых месторождений, развитых в пределах рассматриваемого рудного района, более того, в поле развития одной и той же – олдындинской свиты (например, Озернинского рудного узла, с одной стороны, и Кыджымитского, с другой), а также неясно происхождение разных типов минерализации в пределах отдельно взятых рудных узлов;

4. Отсутствуют достоверные данные о РТХ-условиях и механизмах рудообразования;

5. Не разработана схема эволюции процессов рудообразования в пределах Озернинского рудного узла; требуется датирование этапов формирования, а также выяснение пространственных и временных соотношений образования и эпигенетического преобразования полиметаллических руд;

6. Не проводился анализ золотоносности месторождений Озернинского рудного узла; кроме того, требуется оценка содержаний в рудах других полезных компонентов, прежде всего стратегических/высокотехнологичных металлов.

7. Не решена проблема стратиграфической принадлежности и возраста осадочных, вулканогенно-осадочных и вулканогенных образований, относимых к олдындинской свите, ее объема.

8. Существуют разные, достаточно противоречивые, концепции геологического развития Еравнинского района Удино-Витимской зоны в палеозое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Генезис связанных с базальтоидными формациями колчеданных месторождений (VMS) и практически амагматогенных месторождений SEDEX- и MV-типов – сложный и во многом дискуссионный. В целом рассматриваемые как сингенетические и формирующиеся на морском дне (VMS и SEDEX) и, хотя и эпигенетические, но низкотемпературные (MVT), они демонстрируют широкий спектр признаков, и отличающих, и сближающих эти семейства. Это относится и к выделяемым в их пределах типам и подтипам полиметаллических месторождений. При ближайшем рассмотрении, т.е. при росте детальности и комплексности исследований, считающиеся сингенетическими рудные залежи зачастую обнаруживают все более разнообразные признаки участия эпигенетического минералообразования, связанные с поздними гидротермальными событиями, метаморфизмом и др.

Колчеданные месторождения (VMS) – преимущественно синвулканические с преобладающим субсогласным развитием оруденения. Причем связаны они с широким спектром вулканических формаций – недифференцированной базальтовой, бимодальной риолит-базальтовой (реже базальт-риолитовой), полно дифференцированной базальт-андезит-дацит-риолитовой, которые отвечают разной геодинамической позиции месторождений. Для двух других семейств более характерны амагматические режимы формирования: месторождения SEDEX – это, прежде всего, стратиформные, скорее сингенетические сульфидные залежи в существенно терригенных (кластогенных) сериях. MV-тип – преимущественно эпигенетические тела Pb–Zn руд, с резким преобладанием карбонатных отложений во вмещающих толщах. В общем и целом, вклад вулканизма и температура минералообразования в ряду VMS → SEDEX → MVT снижаются, а соленость гидротермальных флюидов растет.

Нестандартность Озерного месторождения – прежде всего в его выдающихся запасах, но при этом оно промежуточное между всеми тремя семействами SEDEX, VMS и MVT, с многими чертами, присущими всем трем. И таких крупных месторождений с “промежуточными” характеристиками SEDEX/VMS/MVT больше на планете неизвестно. Таким образом, нами впервые обосновано, что Озерное месторождение относится к редкому “переходному” типу.

Основной гипотезой формирования Озерного месторождения остается гидротермально-осадочная, но наличие продуктов эпигенеза, в том числе широкое развитие жильно-штокверковых руд, наличие сульфидных кайм вокруг обломков известняков, пересечения сульфидными “слоиками” кварцевых прожилков и др. указывают на участие в рудообразовании эпигенетических гидротермально-метасоматических процессов. По-видимому, на Озерном месторождении последовательно реализованы две модели – гидротермально-осадочная и метасоматическая, то есть первичные гидротермально-осадочные руды были переотложены поздними гидротермальными растворами. К позднему метаморфическому этапу относятся перекристаллизация руд; образование порфиробластов пирита; формирование сплошных пирротиновых и пирротин-магнетитовых руд линзовидно-полосчатого, гнейсовидного строения; новообразование в колчеданно-полиметаллических рудах метакристаллов арсениопирита. Не исключено, что именно с метаморфизмом связано образование жил кварц-карбонат-полиметаллического состава с крупнозернистыми сфалеритом, галенитом и халькопиритом, поскольку эти жилы тяготеют к зонам расщелачивания.

Наша рабочая модель (см. фиг. 11) для Озерного месторождения предполагает, что образование сульфидных тел шло в основном в области покрытого терригенными и карбонатными осадками дна окраинно-океанического палеобассейна в периоды спада вулканической активности. Данные по изотопному составу серы (преобладание $\delta^{34}\text{S} \sim 0 \pm 3\%$) указывают на важную роль генерируемых в мантии магм как поставщика рудообразующих флюидов; видимо определенную роль играла захороненная или циркулирующая в осадках одновозрастная морская вода, которая могла быть дополнительным источником серы в рудообразующей системе (это объясняет наличие второго пика в области изотопных составов $\delta^{34}\text{S} \sim +14\%$).

Размещение руд контролировалось в основном локальными палеодепрессионными структурами. Просачивающаяся вода выщелачивала металлы из больших объемов пород и затем переотлагала их вместе элементами, имевшими ювенильный источник (Fe, Zn, Pb, Cu, Au, Te, Bi, Hg, Ba, F) в виде агрегатов мелкозернистых сульфидов Fe, Zn, Pb (\pm Cu). Таким образом, основным источником гидротермального флюида мы считаем океаническую воду (частично – постмагматические растворы), а металлов – магматический очаг, а также подстилающие дно осадки \pm вулканыты.

Отложение сульфидных руд шло из гидротермальных высокотемпературных умеренно кислых флюидов на океаническом дне и ниже, в толще

вулканитов и перекрывающих и фашиально сменяющих их осадков, вероятно, в основном при $T = 350\text{--}200^\circ\text{C}$, $P = 0.5\text{--}0.2$ кбар. Наиболее вероятными факторами выпадения сульфидов из гидротермального флюида были уменьшение температуры, увеличение рН и $f\text{O}_2$ — при его смещении с океанической водой, а также в результате реакции с карбонатными породами или при вскипании рудообразующего раствора в результате подъема к морскому дну.

В то же время есть необходимость решить ряд проблемных вопросов происхождения этого месторождения — малое количество данных по физико-химическим условиям образования руд; неясности со стратиграфической принадлежностью вмещающих вулканогенно-осадочных и карбонатных пород и с возрастом магматических комплексов; отсутствие современных прецизионных изотопных и минералого-геохимических данных для руд и сопровождающих их метасоматитов; отсутствие геохронологических данных изотопного датирования руд; полное игнорирование предшествующими исследователями процессов пострудного динамометаморфизма и их влияния на руды.

Расшифровка механизмов рудообразования и его связей с хемогенным осадконакоплением на таком крупном и, очевидно, длительно формировавшемся гидротермально-осадочном месторождении, как Озерное, позволит получить важные свидетельства об обратных связях между круговоротом серы и крупномасштабными изменениями в химии мирового океана, обусловленными ее вековой эволюцией.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Н.С. Бортникову за ценные замечания. Мы благодарим Е.В. Ковальчук (РСМА) и Л.А. Левицкую (СЭМ) за проведение аналитических процедур. Авторы выражают признательность Тюковой Е.Э. и Соболеву И.Д. за плодотворное участие в экспедиционных исследованиях. Мы благодарны руководству и геологической службе Озерной горнорудной компании за помощь во время полевых работ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного Фонда № 22-17-00106. Полевые работы (финансирование поездки части сотрудников геологической экспедиции) проведены при поддержке базовой темы государственного задания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архангельская В.В., Вольфсон Ф.И. Геотектоническая позиция и систематика стратиформных свинцово-цинковых месторождений. М.: Наука, 1977.

Асаналиев У.А., Наркелюн Л.Ф., Попов В.В. Справочное пособие по стратиформным месторождениям. М.: Недра, 1990. 234 с.

Баженова Т.К. Проблема нефтегазоносности базальных горизонтов бассейнов древних платформ в аспекте их катагенетической эволюции // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2008. (3). С. 1—21.

Байбатша А.Б., Антоненко А.А., Кулкашев Н.Т., Бекботаева А.А. О моделях образования и промышленных типах месторождений свинца и цинка Казахстана // Вестник КазНТУ. 2011. № 4(86). С. 12—19.

Богданович К.И. Рудные месторождения. Т. 1. СПб., 1912.

Бортников Н.С., Викентьев И.В. Современное сульфидное полиметаллическое минералообразование в Мировом океане // Геология руд. месторождений. 2005. № 1. С. 16—50.

Бортников Н.С., Волков А.В., Галямов А.Л., Викентьев И.В., Аристов В.В., Лаломов А.В., Мурашов К.Ю. Минеральные ресурсы высокотехнологичных металлов в России: состояние и перспективы развития // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. № 2. С. 97—119.

Брусницын А.И., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верецагин О.С. Генезис барит-галенитовых руд комплексного (Fe, Mn, Pb, BaSO₄) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан: анализ геологических, минералогических и изотопных ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) данных // Геология руд. месторождений. 2022. Т. 64. № 3. С. 247—275.
<https://doi.org/10.31857/S0016777022030029>

Бусленко А.И. Текстурно-структурные особенности и условия формирования руд Озерного свинцово-цинкового колчеданного месторождения // Проблемы региональной геологии и петрологии Сибири и методы геохимических и геофизических исследований. Мат. конф. молодых ученых и асп. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР. 1970, вып. 2.

Бутузова Г.Ю. Гидротермально-осадочное рудообразование в рифтовой зоне Красного моря. М.: ГЕОС, 1998. 291 с.

Васильев И.Л. Геология Еравнинского рудного поля. Новосибирск: Наука, 1977. 126 с.

Викентьев И.В. Метаморфогенные структуры Тишинского месторождения (Рудный Алтай) // Геология руд. месторождений. 1987. № 1. С. 66—76.

Викентьев И.В., Бонатти Э., Пейве А.А. Рудная минерализация в нормальном разрезе океанической коры (разломная зона Вима, $10^\circ 45'$ с.ш. САХ) // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 4. С. 500—503. [Vikent'ev I.V., Bonatti E., Peive A.A. Ore mineralization in the typical section of the oceanic crust, Vema Fracture Zone, $10^\circ 45'$ N MAR. Doklady Earth Sciences. 2000. V. 375A. P. 1350-1353].

Викентьев И.В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, 2004. 340 с.

- Вольфсон Ф.И.* Проблемы изучения гидротермальных месторождений. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1953. 211 с.
- Вольфсон Ф.И.* Главнейшие типы свинцово-цинковых месторождений // Сов. геол. 1956. Вып. 53.
- Галямов А.Л., Волков А.В., Лобанов К.В.* Поисковая модель SEDEX-MVT месторождений арктической зоны // Арктика: экология и экономика. 2016. № 1. № 21. С. 46–55.
- Гаськов И.В.* Кызыл-Таштыгское месторождение в восточной Туве – эталон древнего вулканогенного образования колчеданно-полиметаллических руд // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 2. С. 175–193.
- Гордиенко И.В., Кузьмин М.И.* Геодинамика и металлогения Монголо-Забайкальского региона // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 11. С. 1545–1562.
- Гордиенко И.В., Нефедьев М.А.* Курбино-Еравнинский рудный район Западного Забайкалья: геолого-геофизическое строение, типы рудных месторождений, прогнозная оценка и перспективы освоения // Геология руд. месторождений. 2015. Т. 57. № 2. С. 114–124.
- Гордиенко И.В., Булгатов А.Н., Руженцев С.В., Минина О.Р., Климук В.С., Ветлужских Л.И., Ласточкин Н.И., Ситникова В.С., Ветлужских Т.А.* История развития Удино-Витимской островодужной системы Забайкальского сектора Палеоазиатского океана в позднем рифее – палеозое // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 5. С. 589–614.
- Горжевский Д.И.* Стратиформные месторождения цветных металлов (условия локализации и происхождение стратиформных месторождений свинца, цинка и меди) // Итоги науки и техники, сер. Рудные месторождения, Т. 12. М.: ВИНТИ, 1982. 168 с.
- Горжевский Д.И.* Геолого-генетические гипотезы происхождения колчеданных месторождений в вулканогенных формациях (на примере Рудного Алтая) // Руды и металлы. 1994. № 3–5. С. 4–9.
- Горжевский Д.И., Донец А.И., Конкин В.Д.* Физико-химические обстановки регенерации свинцово-цинковых и колчеданно-полиметаллических руд // Руды и металлы. 1998. № 1. С. 47–61.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Издание второе. Серия Баргузино-Витимская. Лист N-49-XXVIII (Гунда). Платов Е.В., Игнатов А.М., Патрахин Е.Г., Большакова Т.В., Минина О.Р., Ланцева В.С. Об. записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2016. 208 с.
- Дергачев А.Л., Еремин Н.И.* Соотношение вулканогенного колчеданного и стратиформного свинцово-цинкового оруденения в истории Земли // Вестник МГУ. Сер. 4, геология. 2008. № 4. С. 26–34.
- Дистанов Э.Г.* Рудные формации колчеданно-полиметаллических месторождений юга Сибири // Геология и генезис эндогенных рудных формаций Сибири. М.: Наука, 1972, вып. 143.
- Дистанов Э.Г.* Колчеданно-полиметаллические месторождения Сибири. Новосибирск: Наука, 1977. 351 с.
- Дистанов Э.Г.* Колчеданно-полиметаллические месторождения Западного Забайкалья и Салаира // Колчеданные месторождения СССР. М.: Наука, 1983. С. 148–162.
- Дистанов Э.Г., Ковалев К.Р.* Текстуры и структуры гидротермально-осадочных колчеданно-полиметаллических руд Озерного месторождения. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1975. 172 с.
- Дистанов Э.Г., Ковалев К.Р., Тарасова Р.С.* Геологическое строение и генезис Озерного свинцово-цинкового колчеданного месторождения (Западное Забайкалье) // Геология рудных месторождений. 1972. № 2. С. 3–22.
- Добрецов Н.Л., Симонов В.А., Буслов М.М., Котляров А.В.* Магматизм и геодинамика Палеоазиатского океана на венд-кембрийском этапе его развития // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 9. С. 952–967.
- Добровольская М.Г., Шадлун Т.Н.* Минеральные ассоциации и условия формирования свинцово-цинковых руд. М.: Наука, 1974. 208 с.
- Еремин Н.И.* Типизация фанерозойских колчеданных месторождений // Доклады Академии Наук СССР. 1978. Т. 240. № 5. С. 1176–1179.
- Еремин Н.И.* Дифференциация вулканогенного сульфидного оруденения. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 256 с.
- Зайков В.В.* Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин (на примере колчеданосных зон Урала и Сибири). М.: Наука, 2006. 428 с.
- Зиновьев С.В., Травин А.В.* К проблеме динамометаморфических преобразований пород и руд верхней части Риддер-Сокольного месторождения (Рудный Алтай) // Докл. РАН. 2012. Т. 444. № 5. С. 539–544.
- Зорин Ю.А., Склярков Е.В., Беличенко В.Г., Мазукабзов А.М.* Механизм развития системы островная дуга-задуговой бассейн и геодинамика Саяно-Байкальской складчатой области в позднем рифее–раннем палеозое // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 3. С. 209–226.
- Карцев А.А., Вагин С.В., Матусевич В.М.* Гидрогеология нефтегазоносных бассейнов. М.: Недра, 1986. 224 с.
- Ковалев К.Р., Бусленко А.И.* Гидротермально-осадочный рудогенез и полиметаморфизм руд Озернинского рудного узла (Западное Забайкалье). Новосибирск: Наука, 1992. 214 с.
- Ковалев К.Р., Перцева А.П., Бусленко А.И.* Изотопные исследования в решении проблем рудогенеза Озернинского рудного узла (Западное Забайкалье) // Изотопные исследования процессов рудообразования. Новосибирск: Наука, 1990. С. 4–29.
- Ковалев К.Р., Дистанов Э. Г., Перцева А.П.* Вариации изотопного состава серы сульфидов при вулканогенно-осадочном рудообразовании и метаморфизме руд Озернинского рудного узла в Западном Забайкалье // Геология руд. месторождений. 1998. Т. 40. № 4. С. 336–353.

- Ковалев К.Р., Байлина М.В., Акимцев В.А., Аношин Г.Н.* Стратиформные цинково-колчеданные руды и золоторудная минерализация на Назаровском месторождении (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2003. Т. 44. № 10. С. 963–978.
- Ковалев К.Р., Рипп Г.С., Дистанов Э.Г., Баулина М.В.* Железисто-магнезиальные карбонаты и вариации изотопов углерода и кислорода на гидротермально-осадочном колчеданно-полиметаллическом месторождении Озерное (Забайкалье) // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 4. С. 383–397.
- Константинов Р.М.* Основы формационного анализа гидротермальных рудных месторождений. М.: Наука, 1973. 214 с.
- Контарь Е.С.* Геолого-промышленные типы месторождений меди, цинка, свинца на Урале. Екатеринбург: изд-во УГГУ, 2013. 199 с.
- Кормилицын В.С.* О новой колчеданосной провинции в Западном Забайкалье // Доклады АН СССР. 1966. Т. 108. № 4. С. 878–882.
- Крейтер В.М.* Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. Ч. 1. М.: Госгеолтехиздат, 1960. 332 с.
- Кривцов А.И., Минина О.В., Волчков А.Г. и др.* Месторождения колчеданного семейства. Серия Модели месторождений благородных и цветных металлов. М.: ЦНИГРИ, 2002. 282 с.
- Критерии прогнозной оценки территорий на твердые полезные ископаемые / Под ред. Д.В. Рундквиста. Л.: Недра, 1986. 752 с.
- Кузнецов В.А.* Рудные формации // Геология и геофизика. Т. 6. 1972. С. 3–14.
- Курс месторождений полезных ископаемых / А.Г. Бетехтин, А.С. Голиков, В.Ф. Дыбков, Г.А. Иванов, А.Е. Карякин, В.В. Кирюков, И.Г. Купров, И.Г. Магакьян, П.А. Страна, П.М. Татаринова и Е.Д. Чехович / под ред. П.М. Татаринова и А.Г. Бетехтина. М.: Недра, 1964. 590 с.
- Курс месторождений твердых полезных ископаемых / П.М. Татаринова, А.Е. Карякин, А.С. Голиков, В.Ф. Дыбков, Г.П. Дубарь, Г.А. Иванов, В.В. Кирюков, Ю.В. Лир, А.И. Пертель, С.В. Сендек, П.А. Страна, Б.Н. Шаронов / под ред. П.М. Татаринова и А.Е. Карякина. Л.: Недра, 1975. 631 с.
- Левинсон-Лессинг Ф.Ю.* Учение о рудных месторождениях. СПб.: СПб. политех. ин-т, 1909. 335 с.
- Макрыгина В.А., Беличенко В.Г., Резницкий Л.З.* Типы палеоостровных дуг и задуговых бассейнов северо-восточной части Палеоазиатского океана (по геохимическим данным) // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 1. С. 141–155.
- Масленников В.В.* Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. 384 с.
- Матюхин Н.Е.* К вопросу о структурно-тектоническом положении Озерного (колчеданно-полиметаллического) месторождения // Матер. по геологии и полезным ископаемым Бурятской АССР. Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во. 1970, вып. 13.
- Минина О.Р., Доронина Н.А., Некрасов Г.Е., Ветлужских Л.И., Ланцева В.С., Аристов В.А., Наугольных С.В., Куриленко А.В., Ходырева Е.В.* Ранние герциниды Байкало-Витимской складчатой системы (Западное Забайкалье) // Геотектоника. 2016. № 3. С. 63–84.
- Минина О.Р., Гордиенко И.В., Дамдинов Б.Б., Ташлыков В.С., Гонегер Т.А., Скрипников М.С., Ланцева В.С., Хубанов В.Б., Кислов Е.В.* Новые данные о возрасте рудовмещающих отложений Озерного полиметаллического месторождения (Западное Забайкалье) // Литология и полезн. ископ. 2022. № 2. С. 5–29.
- Мионов А.Г., Карманов Н.С., Мионов А.А., Ходырева Е.В.* Золото-браннеритовые самородки в россыпи Озернинского рудного узла (Бурятия) // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 10. С. 984–989.
- Нефедьев М.А.* Объемная модель и оценка перспектив Озернинского рудного узла по геофизическим данным (Западное Забайкалье). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. 184 с.
- Нефедьев М.А., Виноградов Б.К.* Комплексообразование методов при прогнозировании и поисках рудных месторождений (на примере Озернинского и Эгитинского рудных узлов Западного Забайкалья). Новосибирск, Наука, 1982. 166 с.
- Обручев В.А.* Рудные месторождения. 2-е изд. М.—Л.: Госгеолтехиздат, 1934. 596 с.
- Павлов Д.И., Карцев А.А.* Зоны катагенной разгрузки подземных вод нефтегазоносных бассейнов и осадочный рудогенез // Геология руд. месторождений. 1995. № 2. С. 122–132.
- Парагенезис металлов и нефти в осадочных толщах нефтегазоносных бассейнов. Ред. Д.И. Горжевский, Д.И. Павлов. М.: Недра, 1990. 269 с.
- Петровская Н.В.* О минералогическом картировании при изучении колчеданных месторождений Урала. Тр. ЦНИГРИ. 1959. Вып. 29. С. 34–56.
- Петровская Н.В.* Ассоциации рудообразующих минералов, элементов строения рудных тел и некоторые черты генезиса Сибайского медноколчеданного месторождения (Южный Урал) // Труды ЦНИГРИ. 1961. Вып. 40. С. 56–103.
- Попов В.М.* Пластовые месторождения цветных металлов и вопросы их генезиса // Проблемы генезиса руд. М.: Недра, 1964. С. 350–368.
- Попов В.И., Гусева А.К.* Зональность рудопроявлений Средней Азии, парагенных с нефтью и газом // Рудоносные осадочные формации и рудная зональность артезианских нефтегазоносных бассейнов Средней Азии. Л.: Недра, 1964. С. 94–106.
- Пшеничный Г.Н.* Текстуры и структуры руд месторождений колчеданной формации Южного Урала. М.: Наука, 1984. 207 с.
- Рипп Г.С., Ходырева Е.В., Избродин И.А., Рампилов М.О., Ласточкин Е.И., Посохов В.Ф.* Генетическая природа апатит-магнетитовых руд Северо-Гурвунурского ме-

- сторождения (Западное Забайкалье) // Геология руд. месторождений. 2017. Т. 59. № 5. С. 419–433.
- Руженцев С.В., Минина О.Р., Аристов В.А., Голионко Б.Г., Ларионов А.Н., Лыхин Д.А., Некрасов Г.Е.* Геодинамика Еравнинской зоны (Удино-Витимская складчатая система Забайкалья): геологические и геохронологические данные // Докл. РАН. 2010. Т. 434. № 3. С. 361–364.
- Руженцев, С.В., Минина О.Р., Некрасов Г.Е., Аристов В.А., Голионко Б.Г., Доронина Н.А., Лыхин Д.А.* Байкало-Витимская складчатая система: строение и геодинамическая эволюция // Геотектоника. 2012. № 2. С. 3–28.
- Ручкин Г.В.* Стратиформные полиметаллические месторождения докембрия. М.: Недра, 1984. 237 с.
- Ручкин Г.В., Донец А.И.* Стратиформные свинцово-цинковые месторождения в карбонатных толщах. М.: Недра, 2002. 123 с.
- Серавкин И.Б.* Корреляция состава руд и рудовмещающих пород в вулканогенных колчеданных месторождениях (на примере Южного Урала) // Геология руд. месторождений. 2013. Т. 55. № 3. С. 238–258.
- Сидоров А.А.* Рудные формации и эволюционно-исторический анализ благороднометалльного оруденения. Магадан: ДВО РАН, 1998. 246 с.
- Сидоров А.А., Томсон И.Н.* Базовые рудные формации и новый подход к систематике месторождений // Тихоокеанская геология. 1989. № 6. С. 97–102.
- Скрипченко Н.С.* Гидротермально-осадочные сульфидные руды базальтоидных формаций. М.: Недра, 1972. 212 с.
- Скрипченко Н.С.* Гидротермально-осадочные полиметаллические руды известково-сланцевых формаций. М.: Недра, 1980. 215 с.
- Смирнов В.И.* Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1965. 589 с.
- Смирнов В.И.* Геология полезных ископаемых: учеб. для вузов. М.: Недра, 1989. 326 с.
- Смирнов С.С.* Рецензия на статью П. Ниггли “Систематика магматогенных рудных месторождений” // Изв. АН СССР, серия геол. 1947. № 1.
- Тарасова Р.С., Близинок М.В., Бабкин И.Н.* О формационном типе и генезисе Озерного свинцово-цинкового колчеданного месторождения // Геология и генезис эндогенных рудных формаций Сибири. М.: Наука, 1972. вып. 143.
- Тарасова Р.С., Бабкин И.Н., Близинок М.В., Филько А.С., Горбунов С.В., Алкалаев Б.К.* Озерное колчеданное свинцово-цинковое месторождение. Отчет за 1964–69 гг. с подсчетом запасов. Улан-Удэ: Бурят. геол. упр., 1969 (Тер. фонд геол. инф. по Республике Бурятия).
- Твалчрелидзе Г.А.* Опыт систематики эндогенных месторождений складчатых областей (на металлогенической основе). М.: Недра, 1966. 176 с.
- Усов М.А.* Краткий курс рудных месторождений. Томск: Издатком ВТУЗов, 1931. 174 с.
- Феофилактов Г.А., Царев Д.И., Нефедьев М.А.* О роли разрывных нарушений в локализации полиметаллического и других типов оруденения Озернинского рудного узла // Проблемы метасоматизма и рудообразования Забайкалья. Новосибирск: Наука, 1985. С. 52–58.
- Хрусталева В.К.* Постколлизийные мантийно-коровые структурно-вещественные комплексы Удино-Витимской системы палеозой // Вестник БНЦ СО РАН. 2012. № 2. С. 193–207.
- Царев Д.И.* Метасоматоз и конвергенция в петрологии и рудогенезе. М.: Наука, 1978. 308 с.
- Царев Д.И.* Генезис Озерного колчеданно-цинкового месторождения в Забайкалье // Изв. АН СССР. 1983. № 11. С. 97–107.
- Царев Д.И., Фирсов А.П.* Проблема формирования колчеданных месторождений (на примере Забайкалья). М.: Наука, 1988. 144 с.
- Чернов Ю.А.* Об Удино-Витимской структурно-фациальной зоне раннекаледонской геосинклинали Байкальской горной области // Геология и геофизика. 1963. № 5. С. 115–117.
- Черский Н.В., Царев В.П., Сороко Т.И., Кузнецов О.Л.* Влияние тектоносейсмических процессов на образование и накопление углеводородов. Новосибирск: Наука, 1985. 224 с.
- Шадлун Т.Н.* Особенности минералогического состава, структур и текстур руд некоторых колчеданных месторождений Урала // Колчеданные месторождения Урала. М.: Изд-во АН СССР, 1950. С. 117–147.
- Шадлун Т.Н.* Некоторые закономерности проявления метаморфизма в богатых пиритом свинцово-цинковых рудах Текелийского месторождения // Геология руд. месторождений. 1959. № 5. С. 84–89.
- Шахов Ф.Н.* Текстуры руд. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 180 с.
- Шахов Ф.Н.* Принципы систематики эндогенных рудных месторождений // Геология и геофизика. 1962. № 10. С. 114–131.
- Ярош П.Я., Буслев Ф.П.* Структуры руд и история формирования рудных агрегатов Узельгинского месторождения. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. 100 с.
- Anderson G.M.* Basinal brines and Mississippi Valley-type ore deposits // Episodes. 1978. № 2. P. 15–19.
- Anderson G.M., Macqueen R.W.* Ore deposit models – 6. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits // Geoscience Canada. 1982. V. 9. № 2. P. 108–117.
- Barrie C.T., Hannington M.D.* Introduction: classification of VMS deposits based on host rock composition // Volcanic-associated massive sulfide deposits: processes and examples in modern and ancient settings. Rev. Econ. Geol. 1999. V. 8. P. 2–10.
- Bjrllykke A., Sangster D.F.* An overview of sandstone lead deposits and their relationship to red-bed copper and carbonate-hosted lead-zinc deposits // Econ. Geol. 1981. V. 75. P. 179–213.

- Breithaupt A.* Die Paragenesis der Mineralien. Freiberg: Engelhardt, 1849. V. 1. 276 p.
- Carne R.C., Cathro R.J.* Sedimentary exhalative (sedex) zinc-lead-silver deposits, northern Canadian Cordillera // *Can. Inst. Min. Metall. Bull.* 1982. V. 75. P. 66–78.
- Cooke D.R., S.W. Bull, R.R. Large, P.J. McGoldrick* The importance of oxidized brines for the formation of Australian Proterozoic stratiform sediment-hosted Pb–Zn (Sedex) deposits // *Econ. Geol.* 2000. T. 95 (1). P. 1–18. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.1.1>
- Cox D.P., Singer D.A.* (Eds.) Mineral deposit models // *U.S. Geol. Surv. Bull.* № 1693. 1986. 400 p.
- Davis J.H.* Genesis of the Southeast Missouri lead deposits // *Econ. Geol.* 1977. V. 72. № 3. P. 443–450. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.72.3.443>
- Farquhar J., Wu N.P., Canfield D.E., Oduro H.* Connections between sulfur cycle evolution, sulfur isotopes, sediments, and base metal VMS, SEDEX, and MVT deposits // *Econ. Geol.* 2010. V. 105. P. 509–533.
- Fontboté L., Boni M.* (Eds.). Sediment-Hosted Zn–Pb Ores. Springer-Verlag Berlin. 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03054-7>
- Franklin J.M., Sangster D.M., Lydon J.W.* Volcanic-associated massive sulfide deposits // *Econ. Geol.* 1981. V. 75. P. 485–627.
- Franklin J.M., Gibson H.L., Jonasson I.R., Galley A.G.* Volcanogenic massive sulfide deposits // *Econ. Geol.* 2005. V. 100. P. 523–560.
- Goodfellow W.D.* Anoxic stratified oceans as a source of sulphur in sediment-hosted stratiform Zn–Pb deposits (Selwyn Basin, Yukon, Canada) // *Chem. Geol. Isotope Geosci. Sect.* 1987. V. 65. P. 359–382.
- Goodfellow W.D., Lydon J.W.* Sedimentary-exhalative (SEDEX) deposits // *Mineral deposits of Canada: A synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods.* *Goodfellow, W.D.*, ed. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division. Spec. Publ. № 5. 2007. P. 163–183.
- Gustafson L.B., Williams N.* Sediment-hosted stratiform deposits of copper, lead, and zinc // *Econ. Geol.* 1981. V. 75. P. 139–178.
- Hannington M.* Volcanogenic massive sulfide (VMS) and Sedimentary-Exhalative (SEDEX) base metal deposits (Cu, Pb, Zn) // *Encyclopedia of Geology (Second Edition)*. Eds. *D. Alderton and S.A. Elias*. Elsevier, 2021. V. 5. P. 867–876. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102908-4.00075-8>
- Herrington R., Maslennikov V., Zaykov V., Seravkin I., Kosarev A., Buschmann B., Orgeval J-J, Holland N., Tesalina S., Nimis P., Armstrong R.* Classification of VMS deposits: Lessons from the South Uralides // *Ore Geol. Rev.* 2005. V. 27 (1-4). P. 203–237. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.014>
- Hutchinson R.W.* Volcanogenic sulfide deposits and their metallogenic significance // *Econ. Geol.* 1973. V. 68. P. 1223–1246.
- InterRidge Vents Database; is available at: <http://vents-data.interridge.org>
- Ishihara S., ed.* Geology of Kuroko deposits. Mining geology Special Issue. 1974. № 6. 435 p.
- Jansson N.F., Zetterqvist A., Allen R.L., Billström K., Malmström L.* Genesis of the Zinkgruvan stratiform Zn–Pb–Ag deposit and associated dolomite-hosted Cu ore, Bergslagen, Sweden // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 82. P. 285–308. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.12.004>
- Kuznetsov B.A., Distanov E.G., Obolenskiy A.A.* Formation analysis of ore deposits as a basis for scientific prediction // *Int. Geol. Rev.* 1973. V. 15. № 10. P. 1206–1211. <https://doi.org/10.1080/00206817309476007>
- Large R.R.* Chemical evolution and zonation of massive sulfide deposits in volcanic terrains // *Econ. Geol.* 1977. V. 72. P. 549–572.
- Leach D.L., Sangster D.F.* Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. In: Kirkham, R.V., Sinclair, W.D., Thorpe R.I., Duke J.M. (eds.). *Mineral Deposit Modeling*. Geological Association of Canada // *Special Paper*, 1993. V. 40. P. 289–314.
- Leach D.L., Sangster D.F., Kelley K.D., Large R.R., Garven G., Allen C.R., Gutzmer J., Walters S.* Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective // *Econ. Geol.* 2005. V. 100. P. 561–608.
- Leach D.L., Taylor R.D., Fey D.L., Diehl S.F., Saltus R.W.* A deposit model for Mississippi Valley-Type lead-zinc ores. *Mineral deposit models for resource assessment* // *U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–A*. 2010. 52 p.
- Lindgren W.* The relation of ore-deposition to physical conditions // *Econ. Geol.* 1907. V. 2. P. 105–127.
- Lindgren W.* *Mineral deposits*. 4th Ed. New York–London: McGraw-Hill Book Company, 1933. 930 p.
- Lobanov K., Yakubchuk A., Creaser R.A.* Besshi-Type VMS Deposits of the Rudny Altai (Central Asia) // *Econ. Geol.* 2014. V. 109. № 5. P. 1403–1430. <https://doi.org/10.2113/econgeo.109.5.1403>
- MacIntyre D.G.* Sedex – sedimentary-exhalative deposits // *Ore Deposits, Tectonics and Metallogeny in the Canadian Cordillera*. *W.J. McMillan*, Ed. British Columbia Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, Paper 1991-4. 1991. P. 25–69.
- Magnall J.M., Gleeson S.A., Paradis S.* A new seafloor replacement model for the Macmillan Pass clastic-dominant Zn–Pb ± Ba deposits (Yukon, Canada) // *Econ. Geol.* 2020. V. 115. № 5. P. 953–959. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4719>
- Magnall J.M., Hayward N., Gleeson S.A., Schleicher A., Dalrymple I., King R., Mahlstadt N.* The Teena Zn–Pb Deposit (McArthur Basin, Australia). Part II: Carbonate Replacement Sulfide Mineralization During Burial Diagenesis—Implications for Mineral Exploration // *Econ. Geol.* 2021. V. 116. № 8. P. 1769–1801. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4845>
- Martin A.J., Keith M., McDonald I., Haase K.M., McFall K.A., Klemm R., MacLeod C.J.* Trace element systematics and ore-

- forming processes in mafic VMS deposits: Evidence from the Troodos ophiolite, Cyprus // *Ore Geol. Rev.* 2019. V. 106. P. 205–225.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.01.024>
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R.* Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals // *Ore Geol. Rev.* 2012. V. 47. P. 5–41.
- Mosier D.L., Berger V.I., Singer D.A.* Volcanogenic massive sulfide deposits of the world-database and grade and tonnage models // U.S. Geological Survey Open-File Report 2009–1034. 2009. 50 p.
- Niggli P.* Versuch einer natürlichen Klassifikation der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagerstätten // *Abh. prakt. Geol.* 1925. 1. 69.
- Niggli P.* Die Systematik der Gesteine und Minerallagerstätten // *C. R. Soc. Geol. Finlande.* 1947. 20. 141–157.
- Ohmoto H., Skinner B.J.* The Kuroko and related volcanogenic massive sulfide deposits. *Econ. Geol. Monograph*, 1983. 604 p.
- Paradis S., Hannigan P., Dewing K.* Mississippi Valley-Type lead-zinc deposits // *Mineral deposits of Canada: A synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods.* *Goodfellow, W.D.*, ed. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Spec. Publ. № 5. 2007. P. 185–203.
- Pavlov D.I., Gorzhevskiy D.I., Bogashova L.G., Goleva G.A., Dobrovol'skaya M.G., Kalinko M.K., Kartsev A.A., Pek A.A., Shadlun T.N., Blokh A.M., Donets A.I., Limonova L.P.* The connection between stratiform lead-zinc deposits in carbonate rocks and oil-producing and saline sequences // *Intern. Geol. Rev.* 1988. 30. № 6. P. 597–612.
- Pavlov D.I., Gorzhevskiy D.I., Goleva G.A., Kalinko M.K., Kartsev A.A., Lipayeva A.V.* Conjunction of ore- and oil-forming systems in sedimentary basins and the prediction of ore deposits // *Intern. Geol. Rev.* 1991. V. 33. № 8. P. 822–829.
- Peter J.M., Gadd M.G., Jiang C., Reyes J.* Organic geochemistry and petrology of sedimentary exhalative Pb-Zn and polymetallic hyper-enriched black shale deposits in the Selwyn Basin, Yukon // Targeted Geoscience Initiative 5: volcanic- and sediment-hosted massive-sulfide deposit genesis and exploration methods. Eds. *J.M. Peter and M.G. Gadd.* *Bulletin of Geol. Surv. Canada.* 2022. V. 617. p. 89–112.
<https://doi.org/10.4095/328017>
- Peter J.M., Scott S.D.* Windy Craggy, Northwestern British Columbia: The World's largest Besshi-type deposit // *Volcanic Associated Massive Sulfide Deposits. Processes and Examples in Modern and Ancient Settings.* *Rev. in Econ. Geol.* 1999. V. 8. P. 261–296.
<https://doi.org/10.5382/Rev.08.12>
- Piercey S.J.* The setting, style, and role of magmatism in the formation of volcanogenic massive sulfide deposits // *Mineral. Deposita.* 2011. V. 46. P. 449–471.
<https://doi.org/10.1007/s00126-011-0341-z>
- Pirajno F.* *Hydrothermal Processes and Mineral Systems.* Springer Netherlands, 2009. 1252 p.
- Prokin V.A., Buslaev F.P.* Massive copper–zinc sulphide deposits in the Urals // *Ore Geol. Rev.* 1999. V. 14. P. 1–69.
- Rickard D.T., Willden M.Y., Marinder N.E., Donnelly T.H.* Studies on the genesis of the Laisvall sandstone lead–zinc deposit, Sweden // *Econ. Geol.* 1979. 74. № 5. P. 1255–1285.
- Sangster D.F.* (Ed.) *Carbonate-Hosted Lead-Zinc Deposits // 75th Anniversary Volume. Soc. Econ. Geol. Spec. Publ. №. 4.* Littleton. 1997. 664 p.
- Sangster D.F.* Toward an integrated genetic model for vent-distal SEDEX deposits // *Mineralium Deposita.* 2017. V. 53. № 4. P. 509–527.
<https://doi.org/10.1007/s00126-017-0755-3>
- Schneiderhöhn H.* Bildungsgesetze eruptiver Lagerstätten und Beziehungen zwischen den Metallprovinzen und Eruptivgesteinsprovinzen der Erde, *Metall u. Erz.* 1925. 22. S. 267–274.
- Schneiderhöhn H.* Genetische Lagerstattengliederung auf geotektonischer Grundlage // *Neues Jahrb. Monatshefte. Min.* 1952. Heft 2. S. 47–63; Heft 3. S. 65–89. (Пер.: Шнейдерхён Г. Генетическая классификация месторождений на геотектонической основе // *Рудные регенерированные месторождения.* Под ред. В.И. Смирнова. М.: Изд-во иностр. литер., 1957. С. 11–62).
- Shanks III W.C.P., Thurston R.* Volcanogenic massive sulfide occurrence model // *U.S. Geol. Survey Sci. Invest. Rep.* 2010–5070–C. 2012. 345 p.
- Solomon M., Walshe J.L.* The formation of massive sulfide on the seafloor // *Econ. Geol.* 1979. V. 74. P. 797–813.
- Solomon M., Tornos F., Large R.R., Badham J.N.P., Both R.A., Zaw K.* Zn–Pb–Cu volcanic-hosted massive sulphide deposits criteria for distinguishing brine pool-type from black smoker-type sulphide deposition // *Ore Geol. Rev.* 2004. V. 25. P. 259–283.
- Song Y., Liu Y., Hou Z., Fard M., Zhang H., Zhuang L.* Sediment-hosted Pb–Zn deposits in the Tethyan domain from China to Iran: Characteristics, tectonic setting, and ore controls // *Gondwana Research.* 2019. V. 75. P. 249–281.
<https://doi.org/10.1016/j.gr.2019.05.005>
- Spinks S.C., Pearce M.A., Liu W., Kunzmann M., Ryan C.G., Moorhead G.F., Kirkham R., Blaikie T., Sheldon H.A., Schaub P.M., Rickard W.D.A.* Carbonate replacement as the principal ore formation process in the Proterozoic McArthur River (HYC) sediment-hosted Zn–Pb deposit, Australia // *Econ. Geol.* 2021. V. 116. № 3. P. 693–718.
<https://doi.org/10.5382/econgeo.4793>
- Spry P.G., Teale G.S.* A classification of Broken Hill-type deposits: A critical review // *Ore Geology Reviews.* 2021. V. 130. 26 p.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103935>
- Starostin V.I., Vikent'yev I.V., Sakiya D.R.* Conditions of formation and transformation of massive sulfide deposits in the Kedrovka-Butachikha zone of the Rudnyy Altay // *International Geology Review.* 1989. V. 31. № 3. P. 297–305.
<https://doi.org/10.1080/00206818909465882>

- Sundblad K.* A genetic reinterpretation of the Falun and Åmmeberg ore types, Bergslagen, Sweden // *Mineralium Deposita*. 1994. V. 29. № 2. P. 170–179.
<https://doi.org/10.1007/bf00191514>
- Sverjensky D.A.* Oil field brines as ore-forming solutions // *Econ. Geol.* 1984. V. 79. P. 23–35.
- Sverjensky D.A.* Genesis of Mississippi Valley-Type lead-zinc deposits // *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*. 1986. V. 14. P. 177–199.
- Thacker J.L., Anderson K.H.* The geologic setting of the Southeast Missouri lead district; regional geologic history, structure and stratigraphy // *Econ. Geol.* 1977. V. 72. № 3. P. 339–348.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.72.3.339>
- Vikentyev I.V., Belogub E.V., Novoselov K.A., Moloshag V.P.* Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. *Ore geology* // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 85. P. 30–63.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.032>
- Wei R., Wang Y., Mao J., Hu Q., Qin S., Liu S., Ye D., Yuan Q., Dou P.* Genesis of the Changba-Lijiagou giant Pb–Zn deposit, West Qinling, Central China: Constraints from S–Pb–C–O isotopes // *Acta Geologica Sinica*. 2020. 94(4): 884–900.
<https://doi.org/10.1111/1755-6724.14550>
- Wilkinson J.J.* Sediment-Hosted Zinc–Lead Mineralization. In: *Holland H.D. and Turekian K.K.* (eds.). *Treatise on Geochemistry*, Second Edition, Oxford: Elsevier. 2014. V. 13. P. 219–249.
- Wilkinson J.J., Earls G.* A high-temperature hydrothermal origin for black dolomite matrix breccias in the Irish Zn–Pb orefield // *Mineral. Mag.* 2000. V. 64. P. 1017–1036.
- Wilkinson J.J., Eyre S.L., Boyce A.J.* Ore-forming processes in Irish-type carbonate-hosted Zn–Pb deposits: evidence from mineralogy, chemistry, and isotopic composition of sulfides at the Lisheen mine // *Econ. Geol.* 2005. V. 100. P. 63–86.
- Wang J.-Y., Santosh M., Yang C.-X., Nakagawa, M.* Revisiting the type area VMS deposit of Besshi, SW Japan: In-situ trace element chemistry, isotopes and Re–Os age of sulfides // *Ore Geol. Rev.* 2021. V. 130. Paper 103955. P. 1–14.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103955>

УДК 553.046+553.068.368

КРУПНЕЙШАЯ В МИРЕ БОКСИТОНОСНАЯ ПРОВИНЦИЯ ФУТА ДЖАЛЛОН-МАНДИНГО (ЗАПАДНАЯ АФРИКА). ЧАСТЬ 4: МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОНАЛЬНОСТИ В ЛАТЕРИТНЫХ БОКСИТОНОСНЫХ КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ

© 2023 г. М. А. Макарова^а, *, В. И. Мамедов^а, Н. М. Боева^а, **, Е. С. Шипилова^а, Д. А. Внучков^а, Н. С. Бортников^а

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

*E-mail: frolikovam@gmail.com

**E-mail: boeva@igem.ru

Поступила в редакцию 15.02.2023 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

Результаты детальных разведочных работ и круглогодичных наблюдений за гидрогеологическим режимом на крупных месторождениях, а также специальных гидрохимических исследований различных типов вод и изменений газового состава подземной атмосферы в латеритной коре выветривания крупнейшей бокситоносной провинции ФДМ, благодаря надежной фактической базе, позволили впервые сделать ряд важных выводов об условиях и особенностях формирования зональности в латеритном профиле выветривания. Профиль выветривания состоит из двух пространственно совмещенных в плане, но раздельных по вертикали метасоматических колонок: верхней, собственно латеритного покрова, сложенного в основном продуктами конечного гидролиза латеритного выветривания, т.е. гидроксидами и оксидами железа и алюминия; нижней, сложенной глинистым элювием, продуктами гидратирования и разложения алюмосиликатов – полиминеральными глинами и каолинитом. В обеих колонках процессы изменения начинаются с воздействия одних и тех же дождевых вод, но отличаются гидродинамическими параметрами в каждой из колонок. Изменения в профиле выветривания происходят в соответствии с главными закономерностями низкотемпературного инфильтрационного метасоматоза. Современный гидрогеологический и газовый режим в бокситоносных латеритных покровах контролирует минералого-геохимическую зональность. Особенности биолого-почвенных процессов, гидродинамики и гидрохимии в профиле выветривания приводят к пороговому характеру смены физико-химических и биохимических условий, обеспечивая действие геохимических (окислительных, восстановительных, глеевых, адсорбционных) барьеров – главного механизма зонального распределения вещества в латеритных корах выветривания.

Ключевые слова: Фута Джаллон-Мандинго, коры выветривания, латериты, метасоматоз, бокситы, геохимическая зональность, гидрогеологический и газовый режим

DOI: 10.31857/S0016777023030036, **EDN:** TYCAWO

Преобразование горных пород и минералов – широко распространенное в природе явление. Гипергенные процессы приводят к образованию крупных скоплений полезных ископаемых. Среди этих явлений образование россыпных месторождений, никеленосных кор выветривания, зон окисления сульфидных месторождений и, конечно, бокситов, из которых производится алюминий – важнейший металл современной промышленности. При этом следует отметить, что полезные ископаемые, связанные с корами выветривания, занимают строго определенное место в профиле выветривания. Поэтому изучение

зональности кор выветривания, причин и механизмов формирования минералого-геохимических зон и их пространственные и временные взаимоотношения, как показывают последние исследования, имеют важное значение не только в теоретическом, но и в прикладном отношении.

Коры выветривания в провинции Фута Джаллон-Мандинго (ФДМ) содержат крупнейшие месторождения бокситов. Все бокситоносные латеритные покровы региона, сформированные на разных по структуре, составу и плану залегания коренных породах, относятся по характеру зо-

нальности к “сублатеритному” по Г.И. Бушинскому (1975) или “полному” по А.П. Никитиной (1971) типу, названному Б.М. Михайловым (1969) по преобладающей приуроченности в рельефе региона к корам выветривания “высоких пенепленов”. Они содержат наиболее полный набор литологических и минерало-геохимических зон горизонтов (снизу вверх) в соответствии с геолого-промышленной номенклатурой, выделяемых на месторождениях при поисково-оценочных и разведочных работах: сапролит (в основном полиминеральные глины), литомарж (каолинитовые глины с примесью гетита и гидрослюд), железистые латериты, или переходная зона (гётит, гематит, гиббсит), бокситы (гиббсит с бёмитом, гематит), железисто-глиноземистые латериты, или каменистая вскрыша (гётит, гиббсит), почвенно-растительный покров, или рыхлая вскрыша. В отличие от других исследователей (Bardossy, Aleva, 1990; Boulange, 19894; Braun et al., 2012; Edmond et al., 1995; Eggleton et al., 2008; Fritzt, 1988; Giorgis et al., 2019; Gu et al., 2013; Hickman et al., 1992; Peixoto, Horbe, 2008; Schumann, 1993; Sidibe, Yalcin, 2019; Tardy, 1993), мы выделяем в качестве самостоятельного железистый горизонт, который имеет важное генетическое значение.

Вертикальная зональность служит свидетельством изменения физико-химических условий в профиле латеритных бокситоносных кор выветривания (ЛБКВ). Просачивающаяся вниз вода (в случае кор выветривания — это теплые дождевые воды), благодаря обменным реакциям с горной породой, органическим веществом и продуктами его трансформации в зоне гипергенеза, меняет свой состав (Геологическая эволюция ..., 2007; Шварцев, 2013). В соответствии с этим преобразуются минеральный и химический составы горных пород. В латеритных бокситоносных покровах — это процессы выноса—привноса и перераспределения химических элементов с образованием определенной зональности.

Термин “метасоматоз” введен в середине XIX века Карлом Науманном для обозначения псевдоморфного замещения одних минералов другими. Метасоматоз — процесс взаимодействия горных пород и флюидов, приводящий к изменению химического и минерального состава при сохранении твердого состояния горных пород, т.е. с сохранением объема (закон Вальтера Линдгрена) (Lindgren, 1912). Д.С. Коржинский (1955) установил, что взаимодействие флюидов с горными породами характеризуется дифференциальной подвижностью компонентов, а продукты взаимодействия — метасоматиты характеризуются локальным химическим равновесием. Вследствие этого тела метасоматитов часто имеют правильную зональность, с чередованием зон различного минерального состава. Выделяют два крайних

случая метасоматоза — диффузионный и инфильтрационный (Коржинский, 1955).

Гипергенный метасоматоз имеет свои отличительные признаки. Суть его заключается в “работе граничной фазы, в которой наблюдается преобразование свободной поверхностной энергии в связанную через конденсацию нового вещества, и связанной — в свободную путем ликвидации старых межфазных поверхностей и образования новых”. Гипергенный метасоматоз проходит с сохранением объема при замещении и с метасоматической контракцией (Сиротин, 2000). Поскольку реакции замещения сохраняют объем твердого вещества, они должны быть сбалансированы по объему. Это происходит за счет ионов металлов, присутствующих в воде (Merino and Dewers, 1998).

ЛБКВ рассматриваются как продукт гипергенного инфильтрационного метасоматоза. Впервые метасоматическую сущность латеритных бокситоносных кор выветривания Западной Африки отметил Б.М. Михайлов (1976). Он указал на бокситы, образовавшиеся по коренной породе без промежуточных глинистых новообразований, как на результат алюмо-железистого гипергенного метасоматоза. К такому выводу он пришел, в том числе, благодаря применению на изоволюметрической основе анализа баланса вещества в профиле выветривания, что позволило установить, наряду с выносом щелочных, щелочноземельных элементов и кремния, абсолютно накопление алюминия и железа. Проводя сопоставление ЛБКВ Республики Гвинея (Западная Африка) с таковыми, но погребенными под осадками в России, он определил один из наиболее развитых процессов разубоживания — ресилификацию бокситов (новообразование каолинита по гиббситу) как кремниевый метасоматоз (Lajoinie, Bonifas, 1961).

В предлагаемой статье излагаются результаты исследования профиля латеритной коры выветривания провинции Фута Джаллон-Мандинго (ФДМ), в которой находятся уникальные месторождения бокситов. Общие сведения об этой провинции, ее изученности и оценке ресурсов, а также влияние литологии материнского субстрата были рассмотрены ранее (Мамедов и др., 2020, 2021). Влияние геоморфологического фактора и возраста рельефа на распределение, масштабы и качество залежей бокситов описано Мамедовым и др. (2022). В этой статье обосновано влияние гидрогеологического и газового режимов на формирование зональности в латеритном профиле выветривания, обусловленной процессами, связанными с гипергенным низкотемпературным инфильтрационным метасоматозом.

В пределах провинции ФДМ материнский субстрат представлен преимущественно суще-

ственно глинистыми осадочными породами типа алевро-аргиллитов, интродуцированных силлами долеритов. Породы залегают в целом субгоризонтально. Но в связи с тектоническим короблением платформенного чехла повсеместно образовались типичные мульдообразные синклинали размером от сотен метров до первых километров и валообразные антиклинали.

В условиях благоприятного климата и материнского субстрата в качестве значимого фактора рассматривается морфология рельефа и степень его расчлененности. Процессы геоморфологической инверсии, при которой зачастую пространства водоразделов или отдельные возвышенности образуются по синклинальным структурам, а долины — по антиклиналям, обуславливают более сложную гидрогеологическую ситуацию на бокситовых месторождениях. На участках мульдообразных синклиналей, которые чаще встречаются на верхних площадках бовалей, происходит застой грунтовых вод. Дождевые воды плохо сбрасываются, и зеркало грунтовых вод (ЗГВ) в сезон дождей находится очень близко к дневной поверхности или даже выходит на поверхность, образуя временные мелкие озера. Зона аэрации в таких условиях почти не проявлена. Бокситовый горизонт в таких случаях практически не образуется. Нижний железистый горизонт сливается с верхним (кирасой), и вместе они образуют сплошной высокожелезистый латеритный покров. В нем, конечно, присутствует значительное количество глинозема (от 20–25 до 38–39%), но в основном меньшее, чем принятое бортовое содержание этого компонента (40%) для подсчета ресурсов и запасов бокситов в данной провинции.

Наряду с гидрогеологической зональностью существенную роль играет газовый режим в подземной атмосфере профиля выветривания. При равных климатических условиях, роль геоморфологического фактора для выровненных поверхностей выступает как косвенный фактор, который влияет на процессы латеритного выветривания опосредованно — через гидрогеологический и гидродинамический режимы в конкретных условиях (Anderson, 2007; Brantley, 2009).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКОГО И ГАЗОВОГО РЕЖИМОВ В ПРОФИЛЕ ЛБКВ

Проведенные на ряде месторождений провинции детальные разведочные работы с режимными гидрогеологическими круглогодичными наблюдениями позволили установить закономерности изменения гидрогеологической обстановки в течение годового цикла.

На базе десятков тысяч интервальных проб были получены данные об усредненной мощности и химическом составе продуктов латеритного выветривания. Сохранение текстурных и структурных особенностей исходных коренных пород позволило провести изучение изменения баланса вещества на изоволюметрической основе и рассчитать коэффициенты концентрации (R_c) порообразующих компонентов для каждого горизонта — зоны ЛБКВ по отношению к содержаниям в нижележащих горизонтах (табл. 1).

На фиг. 1 обобщены данные по типовой зональности ЛБКВ и пространственному взаиморасположению горизонтов-зон вертикальной гидрогеологической зональности и зон загазованности. В правой части этой схемы показано изменение баланса вещества в коэффициентах концентрации порообразующих химических компонентов от зоны к зоне снизу вверх по вертикальному разрезу. Данная схема является наглядной иллюстрацией взаимодействия литосферы с гидросферой, атмосферой и биосферой в зоне гипергенеза.

В самой крупной в мире бокситоносной провинции ФДМ бокситоносные покровы приурочены главным образом к пологому рельефу вершин и верхних склонов местных латеритных возвышенностей и расчлененных водораздельных массивов — бовалей. Их превышение над нижним пьедестальным уровнем рельефа составляет от десятков до сотен метров, что обеспечивает гидравлический градиент для активного промывного режима.

В генерализованном виде ЛБКВ можно разделить на два существенно различающихся объединенных горизонта (сверху вниз):

— собственно латеритный горизонт, включающий продукты интенсивной латеритизации, представленные в основном существенно железистыми или глиноземистыми, или алюмо-железистыми породами каменистого сложения, из которых подвижные компоненты щелочные, щелочноземельные элементы и кремний почти полностью вынесены;

— горизонт элювиальных глин, от полиминеральных внизу до преимущественно каолинитовых сверху, для которых характерен нарастающий снизу вверх вынос подвижных компонентов.

Эти две части профиля выветривания, как видно на фиг. 1, в сезон дождей, когда происходит активное латеритное выветривание, существенно отличаются по гидрогеологической обстановке. Нижняя часть профиля — генерализованный горизонт псевдоморфных глин, пространственно совпадает с гидрогеологической зоной постоянного обводнения. Верхняя — собственно латеритная часть ЛБКВ — совпадает с гидродинамическими

Таблица 1. Химический состав, мощность и объемная масса отдельных зон латеритной коры выветривания

Зоны-горизонты	Средняя мощность, м	Кол-во анализов	Объемная масса, кг/м ³	Содержание основных компонентов, мас. %								R _c к нижележащей зоне				Нижележащая зона
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	RO + R ₂ O	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	RO + R ₂ O	ППП	
Латеритный Железистая кираса	1.5	1344	2300	3.12	35.96	36.80	2.28	0.12	20.91	1.73	0.90	1.80	1.01	1.73	0.96	Бокситы
	8.1	6543	2000	2.07	46.05	23.48	2.60	0.08	25.06	0.43	1.33	0.59	1.27	0.52	1.26	Железистые латериты
Латеритные Железистые латериты	3.3	3446	2050	4.73	33.90	39.07	2.00	0.15	19.44	0.23	1.34	2.06	1.30	0.23	1.72	Железистые глины
Латеритный покров в целом, в том числе	11.0	8369	2048	2.94	36.52	36.71	2.19	0.10	20.81	0.08	1.85	3.72	1.79	0.04	2.71	Глины в целом
бокситоносный	12.9	6543	2000	2.70	42.93	27.50	2.46	0.10	23.64	0.07	2.12	2.72	1.96	0.04	3.00	Глины в целом
безбокситовый	8.7	1826	2200	2.99	35.28	38.49	2.14	0.10	20.27	0.09	1.92	4.19	1.87	0.04	2.83	Глины в целом
Горизонт Глины каолининовые железистые	1.5	1381	1620	26.2	32.06	23.97	1.94	0.83	14.29	0.60	1.34	2.15	1.32	0.26	1.62	Глины средней части
	8.0	58	1500	46.8	25.92	12.04	1.59	3.46	9.53	0.71	1.07	1.20	1.01	0.58	0.94	Глины нижней части
Горизонт Глины каолининовые светлые	2.5	17	1810	54.7	20.04	8.30	1.30	4.97	8.42	0.67	0.92	0.76	0.84	0.35	1.13	Коренные породы
	12.0	1456	1590	45.9	25.46	12.70	1.58	3.45	9.90	0.49	1.02	1.02	0.89	0.21	1.17	Коренные породы
Псевдоморфные глины в целом	24.9	9825	1790	23.4	30.23	23.08	1.84	2.01	14.60	0.28	1.37	2.09	1.17	0.14	1.94	коренные породы
Латеритная бокситоносная кора в целом		23	2510	59.1	15.77	7.88	1.12	10.2	5.37	—	—	—	—	—	—	
Коренные породы (66% алевро-аргиллитов, 34% долеритов)																

Зоны-горизонты латеритной коры выветривания		Гидрогеологическая зональность		Изменения состава подземной атмосферы в сезон дождей	Динамика привноса ($R_c > 1$) и выноса ($R_c < 1$) главных породообразующих компонентов в профиле латеритной коры выветривания	
		Сухой сезон	Сезон дождей			
Почвенно-растительный горизонт				O ₂ CO ₂		
Латеритный покров	Железистая кираса	Зона аэрации	Зона инфильтрации и аэрации	O ₂	$\frac{Al_2O_3}{0.94} < 1 < \frac{LOI}{1.03} < \frac{TiO_2}{1.09} < \frac{Fe_2O_3}{1.50} < \frac{SiO_2}{2.52} < \frac{RO + R_2O}{2.97}$	
	Красные структурные бокситы				$\frac{RO + R_2O}{0.82} < \frac{TiO_2}{0.84} < \frac{Al_2O_3}{0.88} < \frac{LOI}{0.92} < 1 < \frac{SiO_2}{1.69} < \frac{Fe_2O_3}{1.58}$	
	Кремовые структурные бокситы				CO ₂	$\frac{SiO_2}{0.40} < \frac{Fe_2O_3}{0.48} < \frac{RO + R_2O}{0.67} < 1 < \frac{TiO_2}{1.16} < \frac{LOI}{1.20} < \frac{Al_2O_3}{1.32}$
	Латериты верхней части переходной зоны				Периодическое обогащение O ₂	$\frac{SiO_2}{0.15} < \frac{RO + R_2O}{0.28} < 1 < \frac{Fe_2O_3}{1.02} < \frac{TiO_2}{1.07} < \frac{LOI}{1.25} < \frac{Al_2O_3}{1.29}$
	Латериты нижней части переходной зоны					$\frac{RO + R_2O}{0.21} < \frac{SiO_2}{0.49} < 1 < \frac{Al_2O_3}{1.30} < \frac{TiO_2}{1.43} < \frac{LOI}{1.73} < \frac{Fe_2O_3}{2.13}$
Горизонт глин	Каолинитовые глины железистые	Зона обводнения		Уменьшение O ₂	$\frac{RO + R_2O}{0.85} < \frac{SiO_2}{0.88} < \frac{Al_2O_3}{0.91} < 1 < \frac{TiO_2}{1.15} < \frac{LOI}{1.25} < \frac{Fe_2O_3}{3.24}$	
	Каолинитовые глины светлые				$\frac{RO + R_2O}{0.48} < \frac{SiO_2}{0.64} < \frac{Fe_2O_3}{0.64} < 1 < \frac{TiO_2}{1.09} < \frac{LOI}{1.08} < \frac{Al_2O_3}{1.20}$	
	Полиминеральные каолинит-монтмориллонитовые глины (сапролит)				$\frac{RO + R_2O}{0.28} < \frac{SiO_2}{0.61} < \frac{Fe_2O_3}{0.82} < \frac{TiO_2}{0.86} < \frac{Al_2O_3}{0.94} < 1 < \frac{LOI}{1.91}$	
Материнские породы		Относительный водоупор			$\frac{RO + R_2O}{1} < \frac{SiO_2}{1} < \frac{Fe_2O_3}{1} < \frac{TiO_2}{1} < \frac{Al_2O_3}{1} < \frac{LOI}{1}$	

Фиг. 1. Литологическая зональность и ее сопоставление с гидрогеологическими зонами и сменой газового режима в профиле ЛБКВ (R_c рассчитан по отношению к коренным породам).

зонами колебания ЗГВ (внизу) и аэрации и инфильтрации в середине иверху этого горизонта.

Гидродинамическая обстановка и гидрохимические особенности вод, находящихся внутри ЛБКВ, также весьма существенно отличаются в этих двух генерализованных частях профиля выветривания.

Дождевые воды, выпадающие на поверхность бовалей, образуют три гидродинамически различных потока. Одна, значительная часть, сбрасывается по поверхности, напрямую питая местные ручьи и реки. Вторая часть дождевой воды, также весьма значительная, до 35%, в ландшафтно-климатической зоне влажных саванн, по многочисленным трещинам, каналам отмершей корневой системы и ходам землероев относительно быстро проваливается вниз к ЗГВ (Селиверстов, 1983).

Залегающие ниже псевдоморфные глины, и еще ниже – коренные породы, из-за относительно низкого коэффициента фильтрации не могут обеспечить вертикальный сброс такого большого количества дождевых вод. Поэтому вступает в си-

лу активный латеральный сброс вдоль границы железистых глин к краям бовалей. В сезон дождей можно наблюдать, как из-под каменистого горизонта коры выветривания вытекают многочисленные ручьи, иногда фонтанирующие. На путях этих подземных потоков широко развиты суффозионно-карстовые явления с образованием обломочных латеритных брекчиевидных пород. Этот латеральный сброс приводит к опусканию уровня грунтовых вод, обеспечивая функционирование гидрогеологической зоны колебания ЗГВ.

Часть дождевых вод насыщает поры подстилающих латеритных пород и их микротрещины, образуя гидравлический фронт, который под давлением каждой новой порции дождя медленно фильтруется вниз к ЗГВ.

Глины коры выветривания находятся в состоянии постоянного обводнения. Но это обводнение проточное. Вода падает сверху вниз в соответствии с уменьшением пористости и увеличением их объемной массы со скоростью, пропорциональной фильтрующей способности этих глин (табл. 1).

Таблица 2. Химический состав различных типов вод провинции ФДМ

	Дожди	1 группа	2 группа трещинные воды	3 группа поровые растворы	Зона колебания ЗГВ	Поверхностные воды
S, мг/л	$\frac{2.4-6}{4.2}$	$\frac{9-68}{34}$	$\frac{10-65}{35}$	$\frac{8-173}{69}$	$\frac{2.5-13}{7.1}$	$\frac{2-11}{6.4}$
pH	$\frac{5.8-6.3}{6}$	$\frac{4.5-7}{5.9}$	$\frac{4.2-7}{5.2}$	$\frac{4-6.5}{4.7}$	$\frac{5.5-7.3}{6.3}$	$\frac{5.9-6.7}{6.5}$
Eh	$\frac{267-330}{293}$	$\frac{107-324}{250}$	$\frac{238-353}{297}$	$\frac{158-249}{204}$	$\frac{230-275}{256}$	$\frac{185-327}{247}$
SiO ₂ , мг/л	$\frac{н.о.-0.2}{0.08}$	$\frac{0.5-3.4}{1.95}$	$\frac{1.45-2.14}{1.84}$	$\frac{0.1-2.57}{1.56}$	$\frac{0.7-3.4}{2.5}$	$\frac{2.13-2.6}{2.41}$
Fe, мкг/л	$\frac{н.о.-0.005}{0.002}$	$\frac{3.3-108}{35}$	$\frac{12-109}{48}$	$\frac{37-955}{234}$	$\frac{0.9-19.2}{8}$	$\frac{н.о.-0.17}{0.032}$
Al, мкг/л	$\frac{н.о.-0.012}{0.005}$	$\frac{н.о.-0.18}{0.023}$	$\frac{0.33-0.48}{0.41}$	$\frac{1.1-2.3}{1.78}$	$\frac{1.9-57}{20.3}$	$\frac{0.002-0.13}{0.098}$
C _{орг} , мг/л	$\frac{0.6-4.0}{2.9}$	$\frac{3.4-133}{51}$	$\frac{27-43}{35}$	$\frac{9.4-12}{11}$	$\frac{2.4-11.5}{4.7}$	$\frac{9.2-12.5}{10.73}$

зоны аэрации и инфильтрации – бокситов и латеритов – трудно было получить неразбавленные трещинными водами поровые растворы, все-таки удалось отобрать четыре пробы. Их состав принципиально отличается от всех других типов подземных вод ЛБКВ (табл. 2). Содержание железа и алюминия, а также большой группы микроэлементов в них на порядок выше, чем в других видах подземных вод (Макарова и др., 2019). Это объясняется тем, что длительный контакт поровых растворов со вмещающей средой, с отмершей растительностью и корневой системой при высокой температуре (24–28°C) и при активном участии биоты, приводит к образованию органических кислот, а при полной трансформации органического вещества – к образованию углекислого и угарного газов. В результате образуются органоминеральные комплексы, прежде всего соединения с железом и алюминием (Hao et al., 2010). С фронтом просачивания (фильтрации) эти элементы перемещаются по профилю выветривания.

Накопление CO и CO₂, особенно активное в дневное время после окончания дождя и прогрева воздуха и поверхности, приводит к появлению над ЗГВ зоны загазованности. Расход кислорода на окисление органики приводит к снижению его содержания до 4–5%, тогда как содержание CO₂ увеличивается до 12–14%. Выше к поверхности интенсивность загазованности уменьшается, а у поверхности состав атмосферы становится близким к нормальному атмосферному. Поровые растворы после прохождения через зону загазован-

ности, в которой благодаря дефициту кислорода должна создаваться глеевая геохимическая обстановка, дополнительно мобилизуют железо.

При встрече глеевых растворов с ЗГВ, обогащенными кислородом трещинных вод, образуется окислительный геохимический барьер. Железо осаждается в виде гематита и гётита. Количество привнесенного железа при средней мощности нижнего железистого горизонта в 3.6 м, составляет 2099 кг (581 кг/м³ × 3.6 м³). Такое количество железа не могло накопиться только за счет капиллярного поднятия в сухой сезон из горизонта глин, включая верхние железистые красные каолиновые глины (McFarlane, 1976). При этом существенного выноса железа не фиксируется (табл. 1). Даже если бы было вынесено практически все железо из светлых каолиновых и полиминеральных глин, то и в этом случае его количества (175 кг/м³ × 10.3 м³ = 1802 кг) не хватило бы для формирования нижнего железистого горизонта ЛБКВ. Следовательно, можно утверждать, что железо и часть свободного глинозема привнесено сверху поровыми растворами. Другая его часть образуется за счет гидролитического разложения каолинита (Tardy, Nahon, 1985).

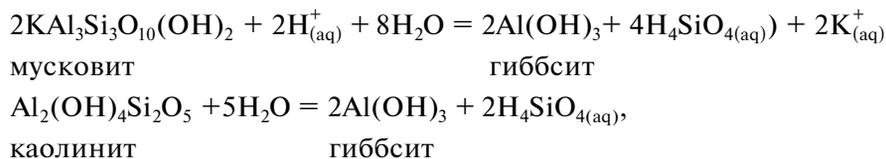
Таким образом, в профиле выветривания в зоне колебания ЗГВ в железистом горизонте, от нижней его части к верхней, происходит почти полный вынос подвижных элементов и относительно абсолютное накопление железа в трехвалентной форме и в меньшей степени алюминия.

Происходит формирование нижней части собственно латеритного бокситоносного покрова.

Бокситы. Над нижним железистым горизонтом залегает горизонт бокситов (фиг. 1), приуроченный к гидрогеологической зоне аэрации и инфильтрации профиля выветривания. В нижней части разреза породы имеют более высокоглино-

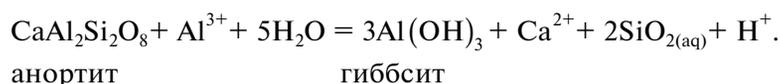
земистый и маложелезистый состав. Выше по разрезу, начиная с 3–3.5 м от дневной поверхности, бокситы становятся красноцветными, более железистыми и, начиная с 2–1.5 м, переходят в высокожелезистые латериты – кирасу.

Бокситы образуются путем замещения полиминеральных глин гиббситом:



В том случае, когда в глинах сохраняются реликты материнских пород, по ним сразу развивается гиббсит. Примером может служить реакция замещения анортита гиббситом. Так как объем твердого вещества при замещении сохраняется,

то реакция должна быть сбалансирована по объему, где три молекулы гиббсита равны одной анортита. Для этой реакции также необходимо прибавить один ион алюминия, присутствующего в воде (Merino and Dewers, 1998):



Для собственно латеритного покрова следует подчеркнуть важную закономерность: чем больше мощность гидрогеологической зоны аэрации и инфильтрации, тем больше мощность бокситового горизонта.

Например, на хребте Загота на юго-западе Гвинеи кора выветривания развита по субвертикально залегающим рассланцованным филлитам. По прослою филлитов, залегающему между железистыми кварцитами, образовался горизонт бокситов мощностью 20 м, что в среднем в 3 раза больше, чем мощность бокситов в латеритном бокситоносном покрове на платформенном чехле в пределах провинции ФДМ. Такое увеличение мощности бокситов объясняется тем, что при высокой водопроницаемости и рассланцованности пород все гидрогеологические зоны имеют более высокие мощности. В то же время, за счет увеличения мощности зоны колебания ЗГВ, нижний железистый горизонт выражен менее контрастно. Количество привнесенного сверху железа распределяется в зоне колебания ЗГВ, мощностью 15–25 м.

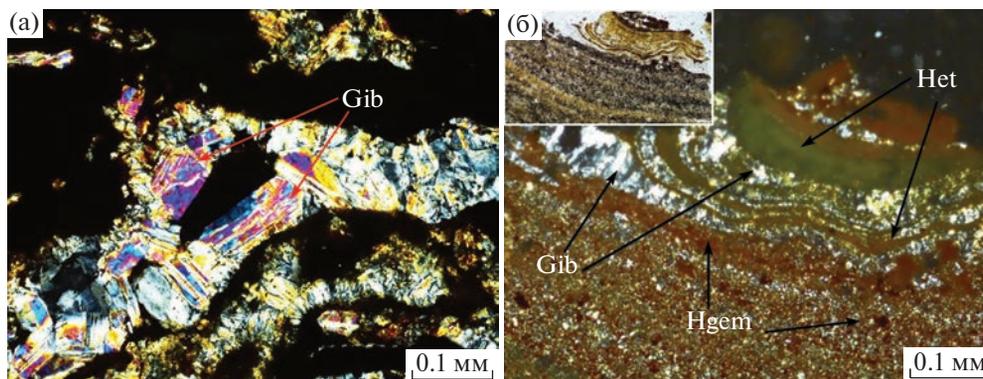
Еще более наглядно влияние залегания материнских пород на мощности зон проявлено, например, на месторождении Пачпатмали в Восточных Гатах Индии. Залегание перемятых материнских пород – кондалитов изменяется от субвертикального до слабонаклоненного. Соответственно, мощность бокситов меняется в отдельных пересечениях в широких пределах от 6–8

до 40 метров и более. Зона колебания ЗГВ также растянута в крутозалегающих породах на первые десятки метров, и нижний железистый горизонт выражен менее четко. Зато верхний железистый горизонт – кираса чрезвычайно выдержан и составляет в среднем 3 м.

Помимо приведенных примеров, в природе существует множество промежуточных вариантов, которые отражаются в особенностях строения и состава продуктов латеритного выветривания.

Изменения минерального и химического состава пород также происходят в зависимости от изменения газового режима. При формировании нижнего горизонта светлых высокоглиноземистых бокситов за счет железистых латеритов происходит значительное накопление алюминия и столь же значительный вынос железа (табл. 1). Содержание углекислого газа в этой зоне максимальное. Выше, при формировании красных бокситов начинается обратный процесс. Уменьшается количество алюминия и увеличивается количество железа, достигая максимума в самом верху – кирасе, в условиях газового режима, близкого к атмосферному, то есть при высоком содержании кислорода.

Кираса. О мобилизации и перераспределении алюминия, особенно там, где идет замещение железистых бокситов железистыми латеритами в кирасе, свидетельствуют шетки кристаллического гиббсита в некоторых кавернах (фиг. 2а, б).



Фиг. 2. Кристаллический новообразованный гиббсит-3 на стенках каверн в кирасе (а) и чередование гетитовых, гиббситовых и гидрогематитовых прослоев, инкрустированных таблитчатыми кристаллами гиббсита в кирасе (б). Gib – гиббсит, Hgem – гидрогематит, Het – гётит.

Выше кирасы залегает современный **почвенно-растительный горизонт**. При направленности движения поровых растворов сверху вниз только почва с обломками и глыбами разрушающихся латеритных каменных пород является местом мобилизации и железа, и алюминия, которые перераспределяются по разрезу. О том, что в почве идут процессы периодического растворения и осаждения железа, свидетельствует образование так называемых почвенных пизолитов. Это округлые образования от 0.5 до 2–2.5 см в диаметре. Колломорфное скрытокристаллическое вещество преимущественно гётитового и алюмогётитового состава образует тонкие концентрические микрзоны вокруг обломков латеритов.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОНАЛЬНОСТИ ЛАТЕРИТНОГО БОКСИТОНОСНОГО ПОКРОВА

Для собственно латеритного бокситоносного покрова характерно зональное строение, которое обусловлено изменением физико-химических условий в профиле выветривания, благодаря которым изменяется состав поровых растворов, что приводит к формированию либо существенно железистых латеритов, либо бокситов. Из изложенного выше материала можно сделать вывод о том, что образование бокситов происходит благодаря процессам пространственного разделения алюминия и железа. Это происходит только в гидрогеологической зоне аэрации и инфильтрации, в средней и нижней частях которой газовый режим создает глеевую геохимическую обстановку. Начиная с нижних латеритов зоны колебания ЗГВ и вверх до кирасы включительно система продуктов выветривания с точки зрения химического состава может рассматриваться как бинар-

ная с двумя главными породообразующими элементами: железом и алюминием.

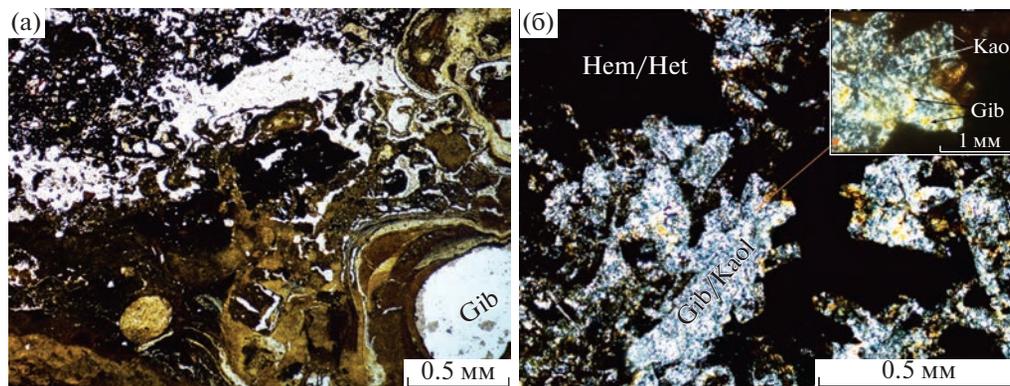
Для данной верхней колонки ЛБКВ (фиг. 1) главным реагентом и транспортом привноса–выноса и перераспределения вещества являются именно поровые растворы. Материнским субстратом следует считать нижележащие каолиновые глины, а не коренные породы, т.к. поровые растворы после встречи и взаимодействия с грунтовыми водами полностью преобразуются и перестают существовать в разрезе как самостоятельный тип. Из-за своего незначительного объема они практически не оказывают влияния на состав грунтовых вод, которые наполняются в основном трещинными водами, являющимися аналогом дождевых вод.

Нижний горизонт железистых латеритов как раз образуется путем гидролитического разложения каолинита и включений кварца, сохраняющегося зачастую в крупных выделениях вместе с остатками гидрослюд, и образованием оксидов и гидроксидов железа и алюминия (фиг. 3а).

Замещение одних минералов другими происходит с сохранением текстурных, а иногда и структурных признаков (фиг. 3б).

Отличительным признаком метасоматоза является тенденция к уменьшению количества минералов, что и происходит к верхней части нижнего железистого горизонта, где породообразующими минералами становятся минералы железа и глинозема. По изменению баланса вещества эту часть латеритного бокситоносного покрова можно считать зоной алюмо-железистого метасоматоза, происходящего в окислительной обстановке.

Выше по разрезу за счет существенного выноса железа и столь же существенного привноса алюминия с замещением минералов железа гиббситом, образуются светлые высокоглинозemi-



Фиг. 3. Следы офитовой текстуры в нижнем горизонте железистых латеритов, течение ферриалюмогеля и перемешивание материала, образование гиббсита на месте кварцевого зерна (а), офитовая структура, каолинит развивается по лейстам плагиоклаза. На врезке чешуйки сохранившегося каолинита (б). Gib – гиббсит, Kaol – каолинит, Hem – гематит, Het – гётит.

стые бокситы. Эту зону следует считать зоной алюминиевого метасоматоза, происходящего в глеевой обстановке с участием поровых растворов преимущественно алюминиевого состава.

Ближе к дневной поверхности, за счет снижения интенсивности загазованности, обстановка в профиле меняется с глеевой на окислительную с активным влиянием органических кислот, которые растворяют минералы глинозема, на месте которых осаждаются оксиды и гидроксиды железа. Этот процесс достигает своего максимума у самой поверхности, и зону кирасы можно считать зоной железистого метасоматоза.

Модель инфильтрационного метасоматоза опирается на принципы локального равновесия (Коржинский, 1955). Однако, особенно среди низкотемпературных метасоматитов, вследствие неравномерной проницаемости или малых скоростей реакции, среди них сохраняются реликтовые минералы предыдущих зон. В латеритном бокситоносном покрове это явление развито практически повсеместно. Каолинит сохраняется до верхней границы зоны алюмо-железистого метасоматоза, гётит с гематитом – в зоне алюминиевого метасоматоза, в бокситах, гиббсит – в кирасы.

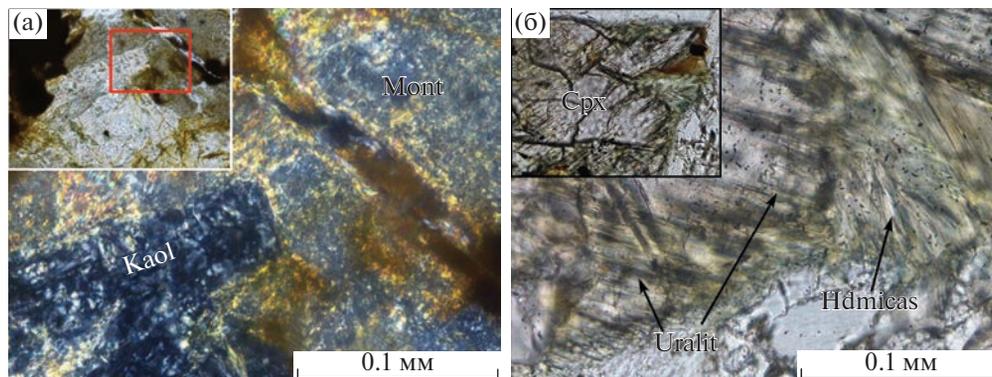
Наиболее убедительный пример – это сохранение тел ферриплантитов, обладающих наиболее высокой плотностью и низкой водопроницаемостью, в зоне алюминиевого метасоматоза. Сам факт сохранения тел ферриплантитов вплоть до кирасы свидетельствует о продолжающемся развитии латеритного бокситоносного покрова и о том, что когда-то сегодняшняя кираса находилась внизу разреза в гидрологической зоне колебания ЗГВ, в то время как верхние части профиля до настоящего времени не сохранились, так как

были срезаны процессами химического и физического выветривания.

Почвенный горизонт с железистыми пизолитами и железистыми корками на глыбах и обломках свидетельствует о том, что в самой верхней части гипергенной инфильтрационной метасоматической колонки наименее мобильным элементом является железо.

В наиболее благоприятном для бокситообразования районе Когон-Томине ФДМ были получены следующие данные. Коэффициент концентрации (R_c) Fe_2O_3 составил по отношению к усредненному материнскому субстрату около 4, тогда как $R_c Al_2O_3$ только около двух. Это значит, что на поверхности автономного ландшафта влажных саванн сохранилось только 2 доли Al_2O_3 , мобилизованного из реально переработанных гипергенными процессами 4 долей материнских пород. Следовательно, порядка 50% из всего исходного глинозема вынесено за пределы латеритного покрова, тогда как железо осталось почти полностью. Из этого можно сделать выводы. Во-первых, в почвенном горизонте разрезов ЛБКВ уничтожение покрова происходит не только физическими, но и химическими процессами. Во-вторых, для ландшафтов влажных саванн преимущественным элементом является именно Fe^{3+} .

В нижней части собственно латеритного покрова происходит его наращивание вниз за счет, в данном случае, преобразования каолинитовых глин на фоне тенденции опускания уровня грунтовых вод и вовлечения глин в зону колебания ЗГВ. Конкретно это выражается в образовании на границе латеритов и глин красных каолинитовых глин за счет начавшейся пропитки их гидрокси-

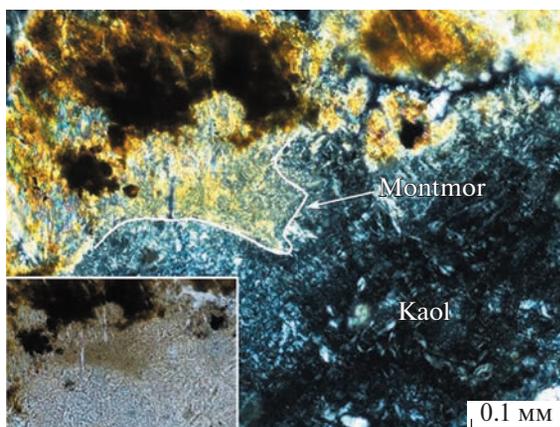


Фиг. 4. Реликты материнских пород в полиминеральных глинах: пластиночки каолинита, развивающиеся по полевым шпатам (а), уралит и гидрослюда, развитые по клинопироксену (б). Mont – монтмориллонит, Kaol – каолинит, Cpx – клинопироксен, Uralit – уралит, Hdmicas – гидрослюда.

В глинистом горизонте латеритного выветривания, так же, как в низкотемпературных метасоматитах, вследствие неравномерной проницаемости и малых скоростей реакций среди вышележащих зон-горизонтов сохраняются реликты предыдущих зон. Например, фрагменты выветрелых материнских пород в зоне полиминеральных глин (фиг. 4а, б), или частичное сохранение гидрослюда в зоне каолиновых глин (фиг. 5) и т.п.

Горизонт псевдоморфных глин зоны постоянного обводнения является классическим остаточным продуктом выветривания – элювиальной корой выветривания с сохранением текстурных и частично структурных признаков материнского субстрата.

Следует подчеркнуть, что глинистая часть кор выветривания в регионе является огромным резервуаром сохранения дождевых вод на сухой сезон в годовом цикле. Из-за низкой фильтрационной способности псевдоморфных глин дождевые воды коры выветривания продолжают питать по-



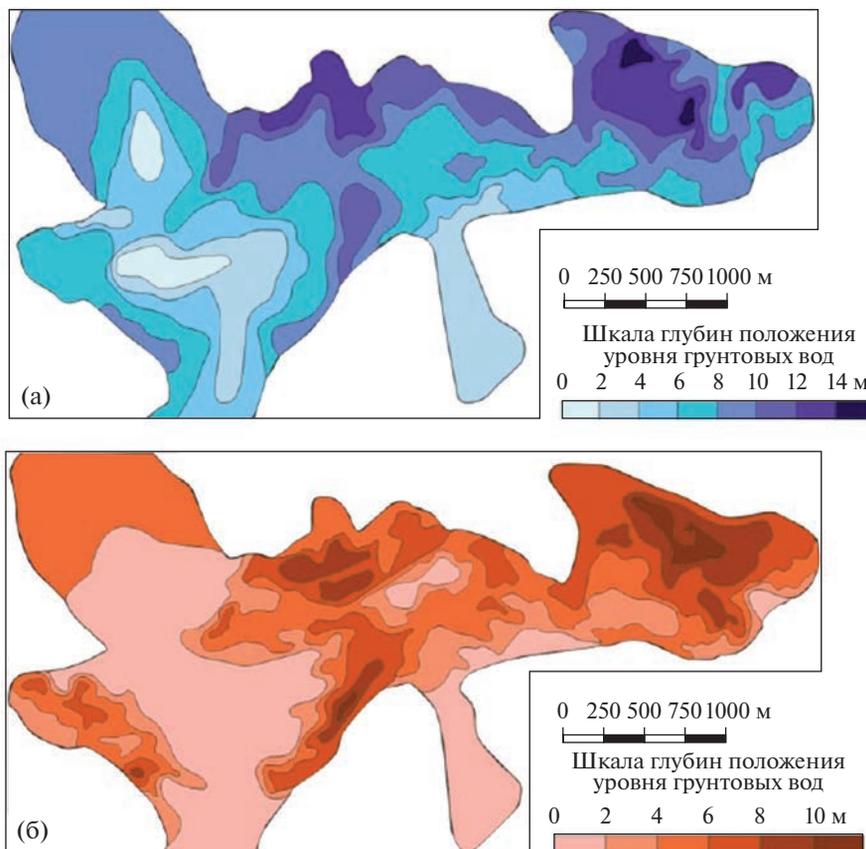
Фиг. 5. Замещение каолинитом полиминеральной глины. Montmor – монтмориллонит, Kaol – каолинит.

верхностный сток с существенно уменьшающимся дебетом почти до следующего сезона дождей. Поэтому плато ФДМ называют водонапорной башней этой части Западной Африки, из-под которой начинаются истоки крупнейших рек региона: Нигера, Сенегала, Гамбии, Фалеме, Томине-Кобул, Конкуре и многих других.

Если бы не было этих хранилищ дождевых вод в коре выветривания, то за 4–6 месяцев сухого сезона вся растительность, скорее всего, была бы уничтожена, и ландшафты были бы пустынные и полупустынные.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ЗОНАЛЬНОСТИ К РЕШЕНИЮ ВОПРОСОВ ФОРМИРОВАНИЯ БОКСИТОВЫХ ЗАЛЕЖЕЙ И БОКСИТОНОСНОСТИ ТЕРРИТОРИИ

Теория и закономерности формирования зональности имеет важное значение в вопросе прогнозирования бокситоносности. В ЛБКВ мощностью потенциально бокситоносной части латеритного покрова строго контролируется глубиной залегания уровня грунтовых вод. Это подтверждается на примере сравнительно крупных месторождений. На месторождении Дебеле прослежена связь между наличием и мощностью бокситорудных тел и глубиной залегания от дневной поверхности зеркала грунтовых вод (фиг. 6). Характерно, что на участках, где уровень грунтовых вод близко (2–4 м) подходит к дневной поверхности или выходит на нее, с образованием заболоченных топких мест, в латеритном покрове отсутствуют бокситорудные тела. Картирование позволило выявить наиболее обширный безрудный участок в районе западной вершины бовали Дебеле с пологой мультискладчатой, которая обусловила высокое положение уровня грунтовых вод. Напротив, в ядре антиклинальных складок высокого порядка и в тектонически нарушенных зонах, где уровень грунтовых вод рас-



Фиг. 6. Карты глубин положения уровня грунтовых вод в сезон дождей (а) и мощности бокситов (б) на месторождении Дебеле.

полагается глубоко, мощность бокситов заметно повышается.

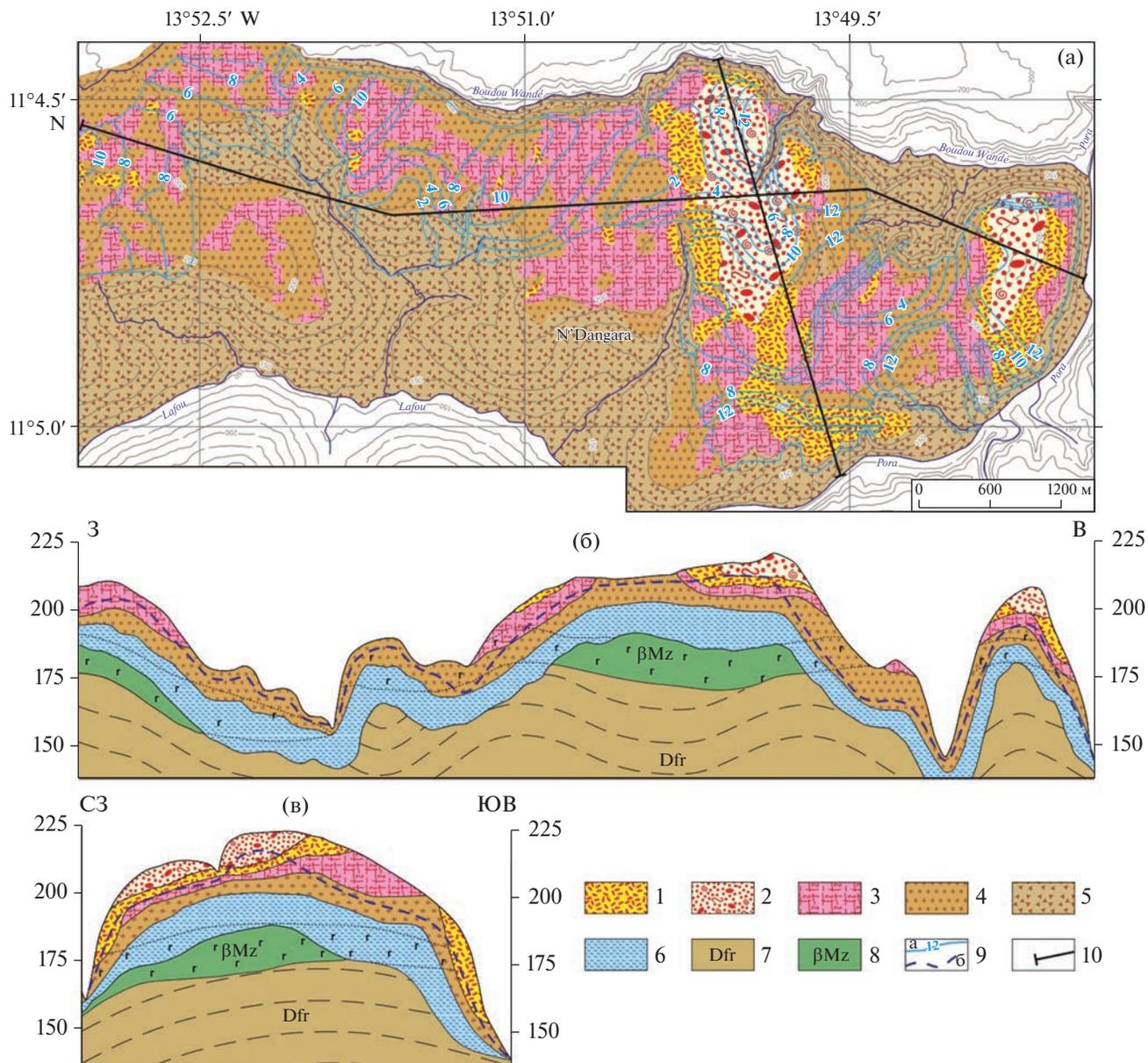
Выявленный гидрогеологический контроль наличия и мощности бокситорудных залежей в латеритных покровах объясняет и отсутствие промышленных бокситов на обширных пространствах более низких и менее расчлененных поверхностей. Например, для II и III геоморфологических уровней в районе месторождения Боэ (Гвинея-Биссау) уровень грунтовых вод залегает близко к дневной поверхности.

Таким образом, на разных по возрасту – эоценовый на месторождении провинции ФДМ Дебеле и плиоцен-нижнечетвертичный на Боэ – геоморфологических уровнях рельефа близкая гидрогеологическая ситуация обуславливает сходный химический состав продуктов выветривания, но причины, определившие высокое положение уровня грунтовых вод, различны (Мамедов и др., 2020). На Дебеле – это локальный структурный контроль – синклинали складка, а на Боэ преимущественно геоморфологический – степень расчлененности рельефа, т.е. отношение периметра к площади бовали, и связь с притоком воды с сопряженных более высоких уровней рельефа (Ма-

медов и др., 2022). Чем быстрее осуществляется сброс воды по водоупорному глинистому горизонту, тем ниже будет находиться статический уровень грунтовых вод, а также будут создаваться более благоприятные условия для образования более мощных и более качественных бокситов. Например, на месторождении Н’Дангара существенно железистые бокситы и латериты обнаружены в виде пятен в мульдообразных синклиналях, где ЗГВ практически выходит на поверхность (фиг. 7).

Следовательно, по положению зеркала грунтовых вод и по составу пород латеритного покрова можно косвенно судить о характере пликативных структур и их размерах.

Литологическая и минералого-геохимическая зональность является наиболее надежным доказательством латеритной проработанности обломочных образований. Применение этого критерия позволило обосновать осадочно-латеритное происхождение бокситов месторождений группы Меенги-Фоссека, Баландугу и др., которые залегают на кварцевых песчаниках ордовикского возраста.



Фиг. 7. Геологическая карта с изолиниями положения зеркала грунтовых вод в сезон дождей (а), продольный (б) и поперечный (в) разрезы месторождения Н'Дангара. 1–2 осадочно-латеритные бокситы по отложениям серии Сангареди: 1 – конгломерат-бокситы; 2 – песчаниковидные и гравелит-бокситы; 3 – бокситы по коренным породам латеритные in situ и гелефицированные; 4 – железистые бокситы некондиционные и железистые латериты; 5 – бокситы железистые обломочные (по молодым делювиальным и делювиально-пролювиальным образованиям); 6 – глины латеритные псевдоморфные каолинитовые и полиминеральные по коренным породам; 7 – алевро-аргиллиты девона, свита Фаро; 8 – конга-диабазы мезозойской трапповой формации; 9 – изолинии положения зеркала грунтовых вод в сезон дождей: а – изолинии глубины залегания от дневной поверхности (на карте), б – положение на разрезах; 10 – линии геологических профилей.

Определение генезиса бокситовых залежей, сложенных обломочными породами, обычно является непростой задачей, часто сам факт наличия обломочных структур со следами переотложения и дифференциации обломочного материала приводит к отнесению таких структур к осадочному типу (Михайлов, 1969; Селиверстов, 1983 и др.). Однако смена качества бокситов в

разрезах месторождений Меенги, Фоссека, Баландугу Южная, Дебеле Восточная и др. не нашла отражения в данной теории. Они имеют принципиально однотипное строение, аналогичное корам выветривания, сформированным по коренным породам – глинистым сланцам или долеритам, но с повышенным содержанием кремнезема в виде кварца и обломочными структурами бок-

ситов. Это хорошо видно из сопоставления разрезов с привлечением данных о гидрогеологической зональности и смене состава подземной атмосферы. Бокситоносный латеритный покров мог сформироваться только благодаря наличию рыхлого переотложенного субстрата, проработанного латеритным выветриванием совместно с подстилающими кварцевыми песчаниками. Это свидетельствует об осадочно-латеритном, а не осадочном, генезисе этих месторождений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в результате детальных разведочных работ и круглогодичных наблюдений за гидрогеологическим режимом на крупных месторождениях, а также специальных гидрохимических исследований различных типов вод и изменений газового состава подземной атмосферы в ЛБКВ крупнейшей бокситоносной провинции ФДМ, позволили впервые на надежной фактической базе сделать ряд важных выводов об условиях и особенностях формирования зональности в строении профиля выветривания.

1. На поверхности положительных форм рельефа по алюмосиликатному субстрату литосферы в результате воздействия агентов гидросферы, атмосферы и биосферы формируется однотипная вертикальная гипергенная метасоматическая зональность, включающая тела бокситов. Эти породы, образовавшиеся в определенной вертикальной последовательности, относятся к полному или сублатеритному типу бокситоносных кор выветривания, строго обусловленной вертикальной гидрогеологической зональностью в сезон дождей, периодическим продуцированием активных реагентов органических кислот, а также углекислого и угарного газов за счет разложения и окисления растительных остатков в биологически активной среде. Определена взаимосвязь зональности продуктов выветривания с изменениями гидрогеологического и газового режимов в профиле выветривания.

2. Изменения в профиле выветривания происходят в соответствии с главными закономерностями низкотемпературного инфильтрационного метасоматоза, что позволяет отнести ЛБКВ к продуктам инфильтрационного гипергенного метасоматоза.

3. Профиль выветривания в силу особенностей гидродинамических потоков дождевых вод, проходящих через ЛБКВ, состоит из двух пространственно совмещенных в плане, но раздельных по вертикали метасоматических колоннок:

– верхней, собственно латеритного покрова, сложенного в основном продуктами гидролиза конечного латеритного выветривания, т. е. гидроксидными и оксидами железа и алюминия;

– нижней, сложенной глинистым элювием, продуктами гидратирования и разложения алюмосиликатов – полиминеральными глинами и каолинитом.

В обеих колонках процессы изменения начинаются с воздействия одних и тех же дождевых вод, но отличаются гидродинамическими параметрами в каждой из колоннок. Вода-реагент, проходящая через верхнюю колонку (поровые растворы), активно реагирующая с органикой и растительной, приводящая к мощному перераспределению вещества, после встречи с зеркалом грунтовых вод в силу своего малого количества, разбавляется настолько, что не оказывает практического влияния на состав грунтовых вод, которые фильтруются через нижнюю колонку.

4. В верхней и в нижней гипергенных инфильтрационных колонках процессы взаимодействия растворов и пород в целом соответствуют главным закономерностям низкотемпературного инфильтрационного метасоматоза:

– происходит растворение одних минералов, и на их месте образуются новые минералы при сохранении твердого состояния пород;

– из-за низкой скорости реакций и различной проницаемости среды не выдерживается локальное равновесие, и в каждой зоне сохраняются реликты предыдущих зон;

– по мере интенсификации процесса происходит уменьшение количества минералов;

– в верхней колонке в почвенном горизонте в тыловой зоне большинство компонентов становятся подвижными – происходит химическая деградация профиля выветривания.

При этом условия, механизмы и главные процессы, которые происходят в верхней и нижней колонках, существенно различаются.

В нижней колонке главными процессами являются вынос щелочных, щелочноземельных элементов и кремния, интенсивность которых увеличивается снизу вверх по мере нарастания скорости протока и смены вод и растворимости подвижных элементов. Роль органического вещества и продуктов его трансформации при этом не является определяющей. Именно глинистый горизонт можно рассматривать как остаточный элювиальный продукт выветривания, не учитывая абсолютное накопление кристаллизационной воды.

В верхней колонке процессы выноса–привноса и перераспределения вещества происходят на фоне изменения геохимической обстановки при определяющей роли органики и продуктов ее трансформации – органических кислот, угарного и углекислого газа. Среда меняется от окислительной – зоны алюмо-железистого метасоматоза внизу к глеевой – зоны алюминиевого метасо-

матоза в средней части и снова к окислительной — зоны железистого метасоматоза ближе к дневной поверхности.

Таким образом, современный гидрогеологический и газовый режим в бокситоносных латеритных покровах контролируют минералого-геохимическую зональность. Особенности биолого-почвенных процессов, гидродинамики и гидрохимии в профиле выветривания приводят к пороговому характеру смены физико-химических и биохимических условий, обеспечивая действие геохимических (окислительных, восстановительных, глеевых, адсорбционных) барьеров — главного механизма зонального распределения вещества в латеритных корах выветривания. Литологическая и минералого-геохимическая зональность являются наиболее надежным доказательством латеритной проработанности обломочных образований. Применение этого критерия позволяет обосновать осадочно-латеритный генезис многих месторождений. Применение теории и закономерностей формирования зональности имеет важное значение при прогнозировании бокситоносности — в ЛБКВ мощность потенциально бокситоносной части латеритного покрова строго контролируется глубиной залегания уровня грунтовых вод.

Наличие в профиле выветривания гидрогеологической зоны инфильтрации и аэрации мощностью не менее 4–6, а лучше 8–12 м на залегающих субгоризонтально материнских алюмосиликатных породах, в благоприятных геоморфологических условиях, вместе с зональностью газового режима в профиле, в условиях переменного влажного климата, безусловно являются главными факторами формирования зональности в ЛБКВ. Все остальные факторы действуют опосредованно, через создание благоприятных гидрогеологических и газовых условий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП “ИГЕМ АНАЛИТИКА” за проведенные аналитические исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИГЕМ РАН “Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов петро- и рудогенеза” № 121041500220-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бронева В.А., Копейкин В.А., Теняков В.А. Условия равновесия системы гиббсит — каолинит и некоторые проблемы латерито- и бокситообразования // Новые данные по геологии бокситов. Вып. 3. 1975. С. 16–30.

Бушинский Г.И. Геология бокситов. М., Недра, 1975. 411 с.

Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода — порода: в 5 томах. Том 1: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев [и др.]; от ред. редактор тома Б.Н. Рыженко; ИНГГ СО РАН [и др.]. Новосибирск, СО РАН, 2007. 389 с.

Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода — порода: в 5 томах. Том 2: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев [и др.]; от ред. редактор тома Б.Н. Рыженко; ИНГГ СО РАН [и др.]. Новосибирск, СО РАН, 2007. 389 с.

Жданов В.В. Метасоматиты, опыт изучения и картирования. СПб.: ВСЕГЕИ., 1999. 56 с.

Жуков В.В., Богатырев Б.А. Динамические модели латеритного бокситообразования // Геология рудных месторождений. 2012. Т. 54. № 5. С. 441–471.

Кашик С.А. Формирование минеральной зональности в корах выветривания. Новосибирск: Наука, 1989. 161 с.

Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: АН СССР, 1955. С. 335–456.

Макарова М.А., Мамедов В.И., Алехин Ю.В., Шипилова Е.С. Уникальная роль поровых растворов при образовании бокситов в латеритных корах выветривания (Гвинея Республика) // Доклады Академии Наук, серия Геохимия. 2019. Т. 489. № 1. С. 60–64.

Мамедов В.И., Воробьев С.А. Газовый режим бокситоносной латеритной коры выветривания (Гвинея Республика) // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2011. № 6. С. 28–36.

Мамедов В.И., Чаусов А.А., Оконов Е.А., Макарова М.А., Боева Н.М. Крупнейшая в мире бокситоносная провинция Фута Джаллон-Мандинго (Западная Африка). Часть 1: общие сведения // Геология руд. месторождений. 2020. Т. 62. № 2. С. 178–192.

<https://doi.org/10.31857/S0016777020020021>

Мамедов В.И., Макарова М.А., Боева Н.М., Внучков Д.А., Бортников Н.С. Крупнейшая в мире бокситоносная провинция Фута Джаллон-Мандинго (Западная Африка). Часть 2: Влияние состава материнских пород на распространенность и качество бокситов // Геология руд. месторождений. 2021. Т. 63. № 5. С. 1–28.

<https://doi.org/10.31857/S001677702105004X>

Мамедов В.И., Макарова М.А., Зайцев В.А. Крупнейшая в мире бокситоносная провинция Фута Джаллон-Мандинго (Западная Африка). Часть 3: влияние геоморфологического фактора и возраста рельефа на распределение, масштабы и качество залежей бокситов // Геология руд. месторождений. 2022. Т. 64, № 5. С. 1–30.

<https://doi.org/10.31857/S0016777022050070>

Метасоматизм и метасоматические породы / Ред. В.А. Жариков, В.Л. Русинов. М.: Научный мир, 1998. 492 с.

Михайлов Б.М. Геология и полезные ископаемые западных районов Либерийского щита. М.: Недра, 1969. 179 с.

Михайлов Б.М. Время и условия образования латеритных покровов современной тропической зоны земли // Литология и полезные ископаемые. 1976. № 6. С. 96–104.

Никитина А.П., Витовская И.В., Никитин К.К. Минералого-геохимические закономерности формирова-

- ния профилей и полезных ископаемых коры выветривания. М.: Наука, 1971. 90 с.
- Селиверстов Ю.П.* Ландшафты и бокситы. Л.: Изд. ЛГУ, 1983. 260 с.
- Сиротин В.И.* Метасоматическая модель формирования визейского бокситоносного латеритного профиля КМА // Вестн. ВГУ. Сер. геол. 2000. № 9. С. 7–15.
- Шварцев С.Л.* Вода как главный фактор глобальной эволюции // Вестник РАН. 2013. Т. 83, № 2. С. 124–131. <https://doi.org/10.7868/S0869587313020199>
- Шупилова Е.С., Мамедов В.И., Боева Н.М.* Минералогическо-петрографические особенности нижнего горизонта железистых латеритов и ферриплантитов провинции Фута Джаллон-Мандинго (Гвинея, Западная Африка) // Геология руд. месторождений. 2022. Т. 64. № 5. С. 595–614. <https://doi.org/10.31857/S0016777022050112>
- Anderson S. P., von Blanckenburg F., White A. F.* Physical and chemical controls on the critical zone // Elements. 2007. V. 3. № 5. P. 315–319. <https://doi.org/10.2113/gelements.3.5.315>
- Bardossy G. And Aleva G.J.J.* Lateritic Bauxites. Developments in Economic Geology 27, Elsevier Sci. Publ. 1990, 624 p.
- Boulangé B.* Les formations bauxitiques lateritiques de Cote-d'Ivoire. Travaux et Documents de l'ORSTOM, № 175. Orstom – Paris. 1984. p. 342.
- Brantley S. L., White A. F.* Approaches to modeling weathered regolith // Rev. Mineral Geochem. 2009. V. 70. № 1. P. 435–484. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.10>
- Braun J.-J., Marechal J.-C., Riotte J., Boeglin J.-L., Bedimo J.-P., Ngoupayou N.J., Nyeck B., Robai, H., Sekhar, M., Audry S., Viers J.* Elemental weathering fluxes and saprolite production rate in a Central African lateritic terrain (Nsimi, South Cameroon) // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 99. P. 243–270. DOI:10.1016/j.gca.2012.09.024
- Edmond J. M., Palmer M.R., Measures C.I., Grant B., Stallard R.F.* The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 16. P. 3301–3325. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00128-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00128-M)
- Eggleton R.A., Taylor G., Gleuher M.L., Foster L.D., Tilley D.B., Morgan C.M.* Regolith profile, mineralogy and geochemistry of the Weipa Bauxite, northern Australia. Australian Journal of Earth Sciences, 55(sup1), S17–S43. <https://doi.org/10.1080/08120090802438233>
- Fritz S. J.* A comparative study of gabbro and granite weathering // Chemical Geology. 1988. V. 68. № 3–4. P. 275–290. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90026-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90026-5)
- Giorgis I., Bonetto S., Giustetto R., Lawane A., Pante, A., Rossett, P., Thomassin J.H., Vinai R.* The lateritic profile of Balkouin, Burkina Faso: Geochemistry, mineralogy and genesis. J. African Earth Sciences. 2019. № 90. P. 31–48. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2013.11.006>
- Gu J., Huang Z., Fan H., Jin Z., Yan Z., Zhang J.,* Mineralogy, geochemistry, and genesis of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan–Zheng'an–Daozhen area, Northern Guizhou Province, China // J. Geochemical exploration. 2013. T. 130. C. 44–59. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.03.003>
- Hao X., Leung K., Wang R., Sun W., Li Y.* The geomicrobiology of bauxite deposits // Geoscience Frontiers. 2010. V. 1. № 1. P. 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2010.06.001>
- Helgeson H.C., Garrels R.M., MacKenzie F.T.* Evolution of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1968. V. 32. № 8. P. 853–877. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90127-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90127-6)
- Hickman A.H., Smurthwaite A.J., Brown I.M., Davy R.* Bauxite mineralisation in the Darling Range, Western Australia. Geological Survey of Western Australia. 1992. Report 33. Perth. 92 p.
- Lajoinie J.P., Bonifas M.* Les dolerites de Konkoure et leur alteration lateritique // Bull. Soc. Fr. Geol., Mines. Paris. 1961. V. 2. P. 1–34.
- Lindgren W.* The nature of replacement // Economic Geology. 1912. V. 7. P. 521–535.
- McFarlane M.J.* Laterite and landscape. Academic Press, London. 1976. P. 151.
- Merino E., Dewers T.* Implications of replacement for reaction–transport modeling // J. Hydrology. 1998. V. 209. № 1–4. P. 137–146.
- Peixoto S.F., A.M.C. Horbe,* Bauxitas do nordeste do Amazonas // Revista Brasileira de Geociencias. 2008. 38(2). P. 406–422. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2008382406422>
- Schumann A.* Changes in mineralogy and geochemistry of a nepheline syenite with increasing bauxitization, Poços de Caldas, Brazil // Chemical Geology. 1993. V. 107. № 3–4. P. 327–331. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90202-T](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90202-T)
- Sidibe M., Yalcin M. G.* Petrography, mineralogy, geochemistry and genesis of the Balaya bauxite deposits in Kindia region, Maritime Guinea, West Africa // J. African Earth Sciences. 2019. V. 149. P. 348–366. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.08.017>
- Tardy, Y., Nahon, D.* Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe³⁺-kaolinite in bauxites and ferricretes; an approach to the mechanism of concretion formation // American J. Sci. 1985. V. 285, № 10. P. 865–903. <https://doi.org/10.2475/ajs.285.10.865>
- Tardy Y.* Pétrologie des latérites et des sols tropicaux. Paris. Masson. 1993. 459 p.

УДК 550.4:552.11

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОД ПРИИСКОВОГО МАССИВА И ЕГО МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ (ЮЖНЫЙ СИХОТЭ-АЛИНЬ, ПРИМОРЬЕ, РОССИЯ)

© 2023 г. Е. А. Коновалова^{а, *}, Ю. В. Талтыкин^а, Ю. Ю. Юрченко^б, Л. Ф. Мишин^а

^аИнститут тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН,
ул. Ким-Ю-Чена, 65, Хабаровск, 680000, Россия

^бВсероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского,
Средний проспект, 74, Санкт-Петербург, 199106, Россия

*E-mail: ekaterinaandreevna.mail@gmail.com

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

По циркону Приискового массива U-Pb методом (SHRIMP-II) установлен близкий сеноманский возраст амфиболовых гранодиоритов магнетитовой и ильменитовой серий (96.91 ± 0.88 и 96.5 ± 1.2 млн лет). На основании комплекса признаков (замеры магнитной восприимчивости, содержание магнитной фракции, состав темноцветных и магнитных минералов, содержание Fe^{2+} и Fe^{3+}) установлены существенные различия магнитных характеристик одновозрастных интрузивных пород. Среди относительно однородной центральной ильменитовой зоны Сихотэ-Алинского орогенного пояса локальное появление магнетитовых пород Приискового массива объясняет распределение месторождений и рудопроявлений изученного узла. Все месторождения и рудопроявления олова в границах Приискового массива находятся в зоне распространения пород ильменитовой серии (восстановительные условия), а месторождения и россыпи золота и проявления полиметаллической минерализации – в зоне пород магнетитовой серии (окислительные условия).

Ключевые слова: ильменитовая серия, магнетитовая серия, Приисковый массив, редокс-условия

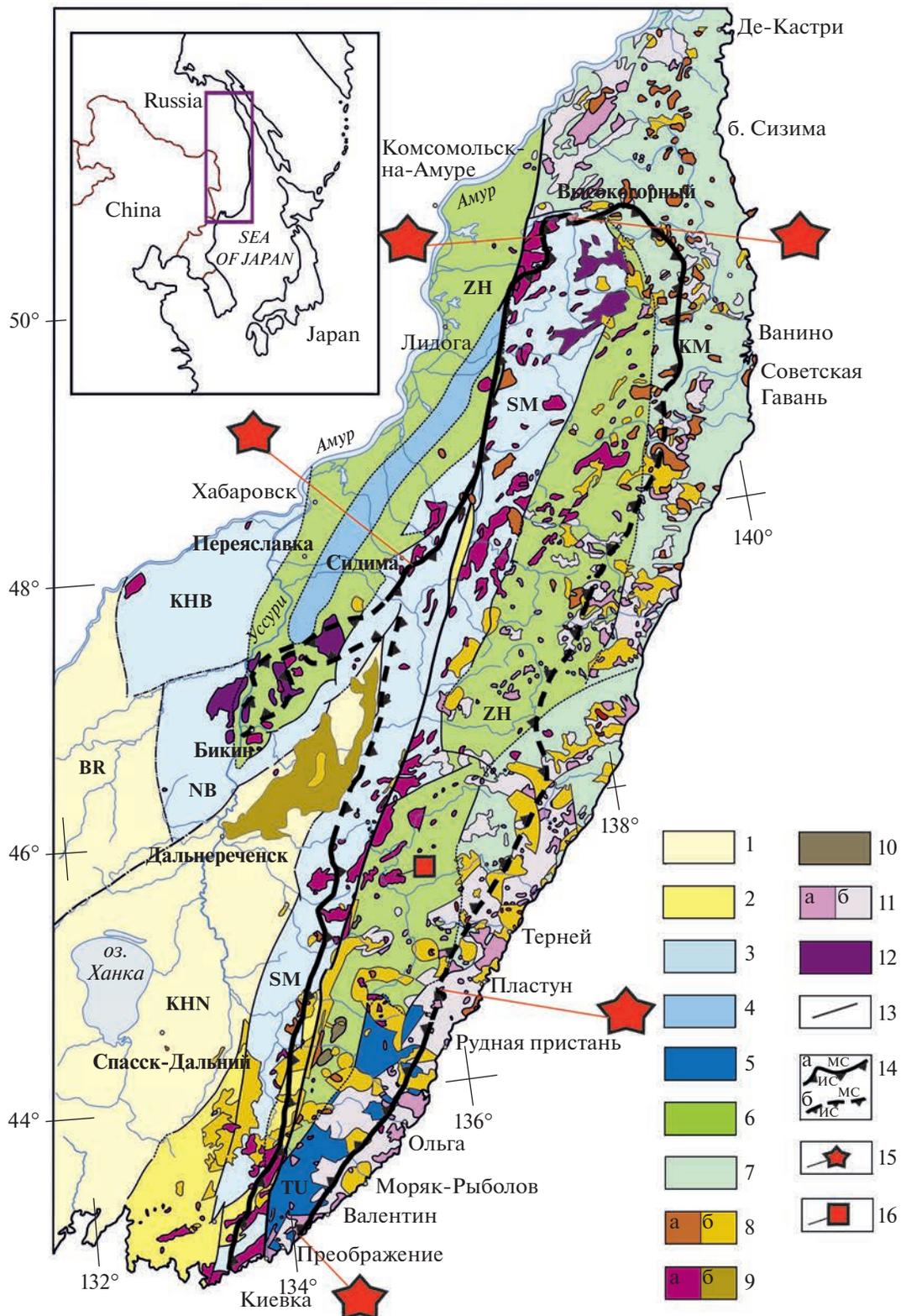
DOI: 10.31857/S0016777023030012, **EDN:** TXUEZU

ВВЕДЕНИЕ

Окислительно-восстановительные (редокс-) условия являются определяющими в изменении степени окисления элементов и, следовательно, в их поведении в геохимических процессах (Борисов и др., 1991; Мишин и др., 1988; Мишин, Петухова, 1990; Мишин, 1994; Rollinson, 2013). Сихотэ-Алинский орогенный пояс (САОП) протяженностью 1350 км и шириной 200–250 км сложен интрузивными и вулканогенными породами различного формационного состава с возрастом от раннего мела по кайнозой включительно. Осевую зону САОП протяженностью 900 км и шириной 150–200 км слагают слабомагнитные магматические породы, сформировавшиеся в восстановительных условиях (ильменитовая серия – ИС), характерными признаками которой являются высокая железистость темноцветных минералов, низкое содержание рудного минерала, представленного чаще ильменитом ($\frac{FeO}{FeO + TiO_2} < 0.61$) и реже маг-

нетитом ($\frac{FeO}{FeO + TiO_2} > 0.74$) и, как следствие этого, с низкими показателями магнитной восприимчивости до 0.5×10^{-3} ед. СИ (фиг. 1) (Мишин и др., 2020). В зону распространения пород ильменитовой серии полностью вписывается ареал распространения проявлений и месторождений олова и сопутствующего олову вольфрама (фиг. 2). С востока и запада ильменитовые породы САОП обрамляются породами магнетитовой серии, сформировавшимися в окислительных условиях. С ними тесно связаны эпитермальные золото-серебряные месторождения и проявления, а также медно-порфиновые и реже – молибденовые и полиметаллические.

Районы распространения пород ильменитовой и магнетитовой серий отчетливо различаются по формационному составу гидротермально измененных пород. В зоне распространения пород ильменитовой серии отмечается более высокотемпературный состав гидротермальных минералов, а распространение метасоматических образований формации вторичных кварцитов и пло-



шадная цеолитизация — исключительная принадлежность пород магнетитовой серии (Мишин, Бердников, 2010) (фиг. 2).

Интрузивные тела и покровы вулканических пород, расположенные в зоне перехода от ильменитовой серии к магнетитовой, как правило, имеют зональное строение с сочетанием в одном теле пород магнетитовой и ильменитовой серий. Типичными примерами таких массивов являются Аксакинский и Южный Сидиминский гранитоидные плутоны (Мишин и др., 2020).

Приисковский интрузив является своеобразной аномалией. Имея зональное строение и ограниченные размеры, он расположен внутри обширной региональной зоны, в которой большинство магматических пород относятся к ильменитовой серии. Приисковский массив достаточно хорошо изучен, имеются полное петрографическое, геохимическое и геохронологическое обоснование его гетерогенности (Изох и др., 1957; Стрижкова 1980; Родионов, 2005; Гоневчук и др., 2015; Сахно, 2016; Крук и др., 2019). Массив площадью около 200 км² расположен в правом борту р. Большая Уссурка к северу от с. Мельничное. В геологоструктурном плане массив представляет собой выходы меловых гранитоидов ольгинского и татибинского плутонических комплексов (Комплект цифровых..., 2020). В пределах массива и вмещающих его пород зафиксированы проявления гидротермально-измененных пород, проявления и пункты минерализации вольфрама, олова, свинца, молибдена. Рудоконтролирующую и рудогенерирующую роль массива также подчеркивают многочисленные россыпи золота, приуроченные к водотокам, дренирующим массив в его южной половине (Комплект цифровых..., 2020).

Отнесение гранитоидных массивов к магнетитовой (окислительные условия формирования) и ильменитовой (восстановительные условия формирования) сериям (Ishihara, 2004; Мишин и др., 2020) является одним из важных металлогениче-

ских критериев, в особенности при прогнозировании оловянного и золото-медно-молибден-порфинового оруденения (Петров и др., 2019, 2020а, 2020б и др.).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

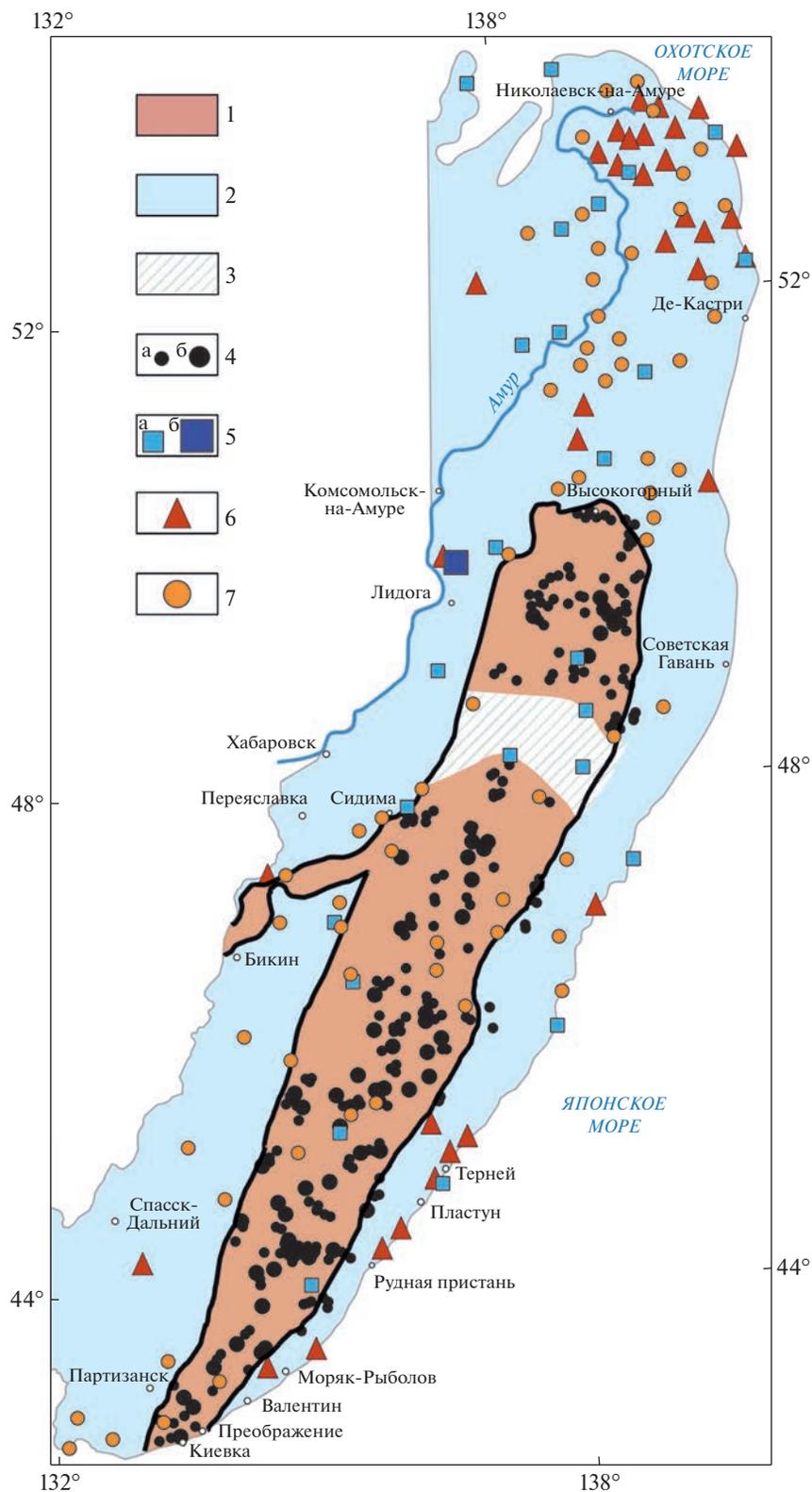
В ходе полевых работ были опробованы породы Приискового массива, проведены детальные маршруты с замера магнитной восприимчивости (MS) с помощью капшамметра КТ-5 через 2–50 м в коренных выходах вдоль лесовозных дорог и в бортах рек, секущих массив (1-я Щедринка, 3-я Щедринка, Большая Уссурка). Для всех проб были изготовлены петрографические шлифы, определен минеральный и химический состав.

В аналитическом центре ИТиГ ДВО РАН получены результаты РФА (S4 Pioneer фирмы Bruker, Германия — аналитики И.А. Астапов, В.О. Крутикова, Л.М. Ильин), ИСП-МС анализов (ICP-MS Elan 9000 (Канада) — аналитики В.О. Крутикова, А.В. Штарева, В.Е. Зазулина, А.Ю. Петрова). Для наиболее представительных проб определены химическим методом содержания окисного и закисного железа (Fe^{3+} определялось трилонометрическим методом, Fe^{2+} — бихроматным методом, аналитик В.Е. Зазулина). Проанализирован состав темноцветных и рудных минералов, отобранных под биноклем (растровый электронный микроскоп VEGA 3 LMN (TESCAN, Чехия), энергодисперсионный спектрометр X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания)). Фотографирование образцов и поиск микровключений велся в режиме обратно рассеянных электронов (BSE — детектор), аналитик — В.О. Крутикова). Минералогическим магнитом А.Я. Сочнева из дробленной породы размером 0.25–0.5 мм выделялась магнитная фракция, рассчитывалось ее процентное содержание в породе.

Работы по определению радиологического возраста гранодиоритов Приискового массива выполнялись на ионном микроанализаторе

Фиг. 1. Схема распространения магматических пород ильменитовой и магнетитовой серии в САОП на основе (Grebennikov et al., 2016) с добавлениями авторов.

1 — Ранние палеозойские континентальные блоки: BR — Буреинский, KHN — Ханкайский; 2 — палеозойские окраино-континентальные террейны, надвинутые на юрские аккреционные призмы; 3 — террейны юрской аккреционной призмы, содержащие фрагменты палеозойских офиолитов, кремнистых сланцев, известняков и триасовых кремнистых сланцев: SM — Самаркинский, NB — Наданьхада-Бикинский, KHB — Хабаровский; 4 — террейн среднепалеозойской аккреционной призмы, содержащий фрагменты юрских базальтов, кремнистых сланцев и пород раннемеловой островной дуги; 5 — террейн раннемеловой (неоком) аккреционной призмы, содержащий фрагменты девонско-триасовых известняков, базальтов и позднепалеозойских и триасово-юрских кремнистых сланцев и аргиллитов: TU — Таухинский; 6 — террейн раннемелового турбидитового бассейна: ZH — Журавлевско-Амурский; 7 — раннемеловая островная дуга: KM — Кемская; 8 — палеогеновые гранитоиды (а) и вулканические породы (б); 9 — поздний альб — ранненеоманские гранитоиды (а) и вулканические породы (б); 10 — позднеальбские габбро-монцо-граниты и сиениты; 11 — позднепалеозойские гранитоиды (а) и вулканические породы (б); 12 — готерив-аптеки гранитоиды; 13 — Центральный Сихотэ-Алиньский разлом; 14 — граница распространения пород магнетитовой (МС) и ильменитовой (ИС) серий, выделенная по комплексу признаков (а) и по соотношению $Fe_2O_3/(Fe_2O_3+FeO)$ (б) (Мишин и др., 2003); 15 — интрузивы, на которых задокументирована зона перехода ильменитовой серии к магнетитовой; 16 — Приисковский массив.



Фиг. 2. Схема распределения магматических пород магнетитовой и ильменитовой серий в САОП с элементами металлогении на основе (Мишин и др., 2020; Минина и др., 2019) с добавлениями авторов.

1 – магматические породы ильменитовой серии; 2 – магматические породы магнетитовой серии; 3 – область с промежуточными характеристиками окислительных условий (?) с медно-порфировыми и Au–Ag рудопроявлениями; 4 – проявления (а) и месторождения (б) Sn, и Sn–W; 5 – (молибден)-медно-порфировые рудопроявления (а), месторождения (б) (Минина и др., 2019); 6 – залежи высокоглиноземистых вторичных кварцитов; 7 – месторождения и рудопроявления золота.

SHRIMP-II в ЦИИ ФГУП «ВСЕГЕИ» U-Pb методом изотопного датирования по акцессорному циркону, а также использовались многочисленные определения возраста из опубликованных работ (Сахно и др., 2016; Гоневчук и др., 2015; Родионов, 2005; Крук и др., 2019)

Информация о полезных ископаемых снималась с карты полезных ископаемых масштаба 1 : 200 000 (Комплект цифровых..., 2020). Информация о магнитных аномалиях – с карты аномального магнитного поля масштаба 1 : 500 000 (Комплект цифровых..., 2020).

Разделение гранитоидов на магнетитовую и ильменитовую серию проводилось по комплексу признаков, описанных в работах (Мишин и др., 2020; Мишин и др., 2022) (фиг. 3а). За границу между магнетитовой и ильменитовой сериями по магнитной восприимчивости (MS) бралось значение 0.5×10^{-3} ед. СИ (фиг. 3б).

По коэффициенту окисленности железа, вычисленному по формуле

$$f = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}} + 0.38 - \frac{\text{SiO}_2}{200}$$

(Мишин, 1994), разделение между сериями происходит по значению 0.3.

Границы между магнетитовой и ильменитовой сериями интрузивных пород САОП по магнитной восприимчивости и коэффициенту окисленности железа коррелируют между собой (фиг. 3в), а граница по магнитной восприимчивости совпадает с данными из работы (Hart et al., 2004) (фиг. 4).

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МЕТАЛЛОГЕНИЯ ПРИИСКОВОГО МАССИВА

Приисковский массив вытянут в субширотном направлении и имеет лакколитоподобную форму (Изох и др., 1957). Южная часть его (140 км²) сложена татибинским монцонит-диорит-гранитным комплексом альб-сеномана. На севере (60 км²) – это ольгинский гранитный комплекс (сантон-кампан) (фиг. 5), который имеет рвущие контакты с вмещающими терригенными породами валанжин-готерива и гранодиоритами татибинского комплекса (табл. 1, табл. 2). С последними граница большей частью тектоническая по широтному разлому. В экзоконтактах развиты кордиеритовые и биотитовые роговики (ширина ареала – 1–2.5 км) и грейзенизированные породы. В отдельных случаях граниты на контакте с терригенными породами обогащены биотитом с шириной обогащенных зон до 1 м. Местами гранитоиды ольгинского комплекса прорываются дайками диорит-порфиоров и спессаритов дальнегорского диорит-гранодиорит-гранитного комплекса маастрихта (Комплект цифровых..., 2020).

Гранодиориты южной части массива имеют следующий минеральный состав: плагиоклаз (47.5%), роговая обманка (8.1%), биотит (7.7%), калишпат (16.7%), кварц (19.9%).

В гранитах северной части калишпат (33.6%) и кварц (34.8%) преобладают над плагиоклазом (27.4%) и биотитом (4.2%) (Стрижкова, 1980).

По опубликованным данным, возраст пород Приискового массива составляет:

– гранодиориты – 105 ± 2 млн лет, U-Pb метод по циркону (SHRIMP-II) (Сахно и др., 2016); 97 ± 2 млн лет (К-Аг по биотиту), 100.5 ± 3 млн лет (К-Аг по паре биотит–амфибол, по амфиболу), 81.1 ± 1.9 млн лет (К-Аг по паре биотит–амфибол, по биотиту) (Гоневчук и др., 2015); 84 ± 1.9 млн лет, Rb/Sr (Родионов, 2005);

– граниты северной части – 80–85 млн лет (Крук и др., 2019); 80.8 ± 1.9 млн лет, К-Аг по биотиту (Гоневчук и др., 2015).

По циркону из гранодиоритов Приискового массива U-Pb методом (SHRIMP-II) получены оценки возраста 96.5 ± 1.2 млн лет (проба ЕК-2157) и 96.91 ± 0.88 млн лет (проба ЕК-2159).

В металлогеническом плане Приисковый массив приурочен к сочленению Забытого вольфрамово-оловорудного и Благодатненского золоторудно-россыпного узлов.

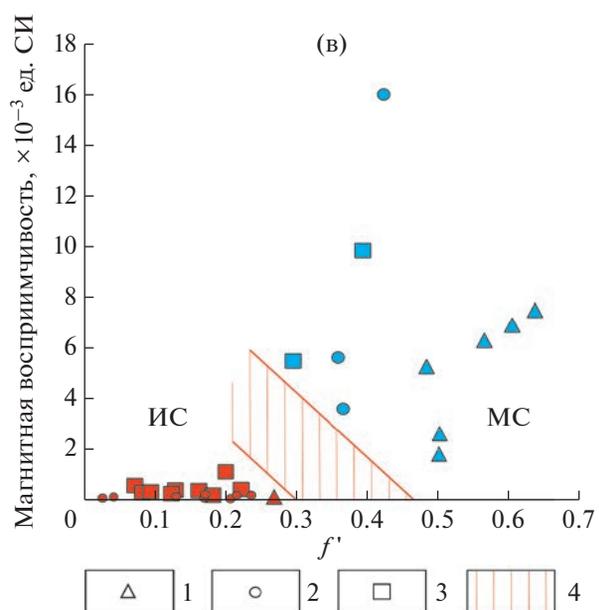
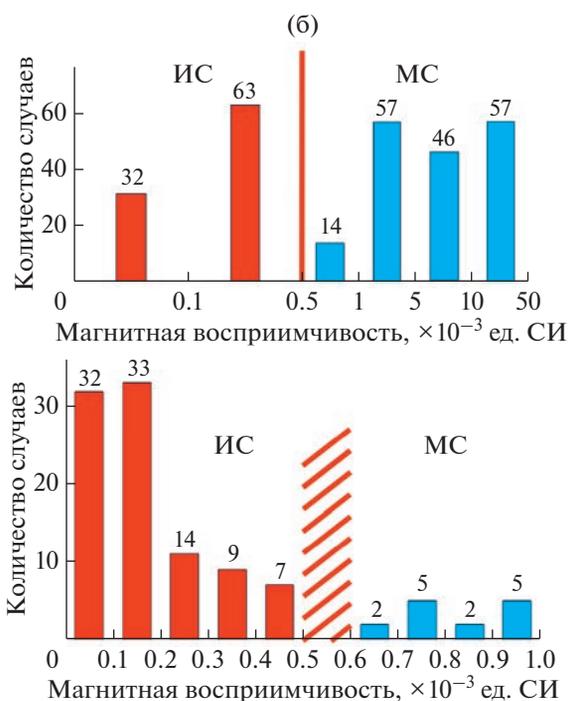
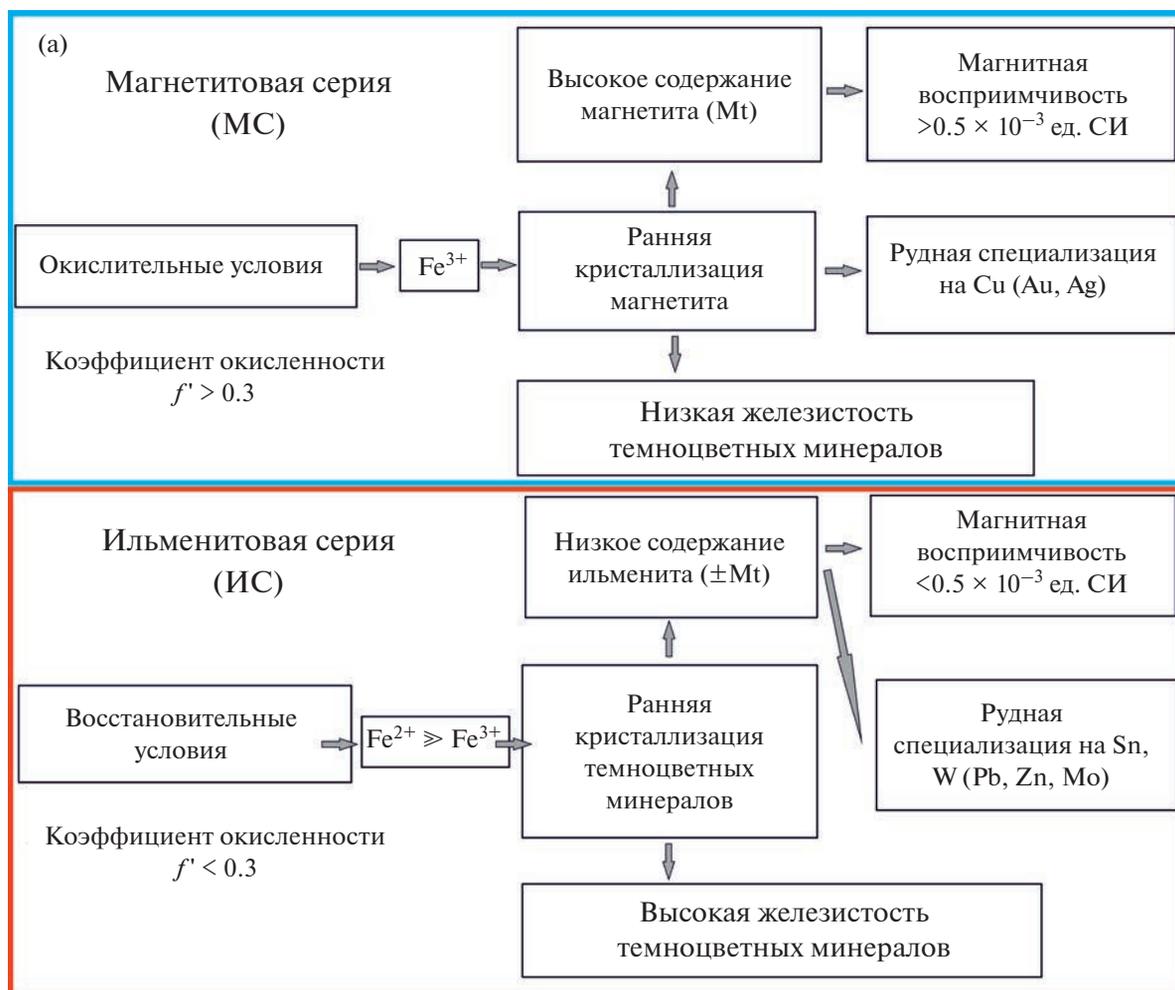
Ниже перечислены рудные объекты, проявленные вблизи Приискового массива (Комплект карт..., 2020), представляющие интерес для выделения зон окислительно-восстановительных условий формирования магматических пород.

На рассматриваемой территории (см. фиг. 9) находится 6 месторождений олова (Рудное, Забытое, Дерсу, руч. Конечный Лог, Туенгу, Средне-Микулинское, Зимнее) и 2 месторождения золота (Благодатненское, Глухое). Все перечисленные месторождения олова, за исключением руч. Конечный Лог – коренные, месторождение Зимнее относится по запасам руд к средней категории. Благодатненское месторождение относится к золоторудной малосульфидной формации, а Глухое – к золотоносной черносланцевой формации.

Кроме коренной золоторудной минерализации, в пределах массива проявлены многочисленные россыпи золота, приуроченные к водотокам, дренирующим южный фланг Приискового массива на участках распространения монцонитоидов магнетитовой серии.

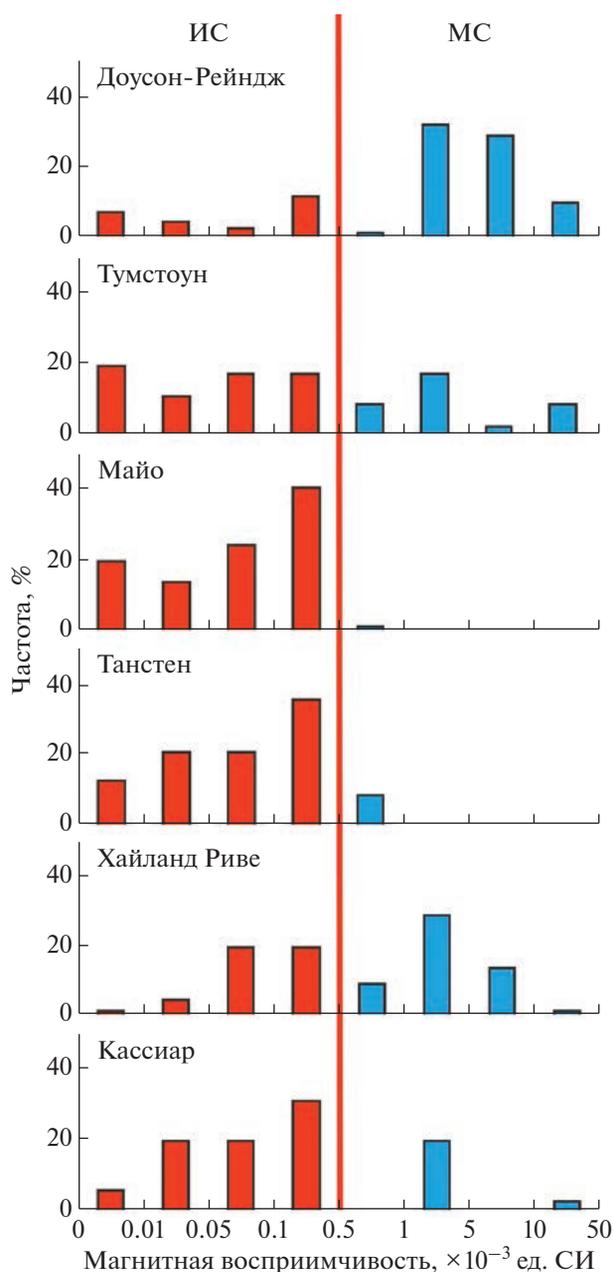
ПЕТРОМАГНИТНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД ПРИИСКОВОГО МАССИВА: СВЯЗЬ С ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ УСЛОВИЯМИ

При кристаллизации магматических пород в окислительных условиях железо находится пре-

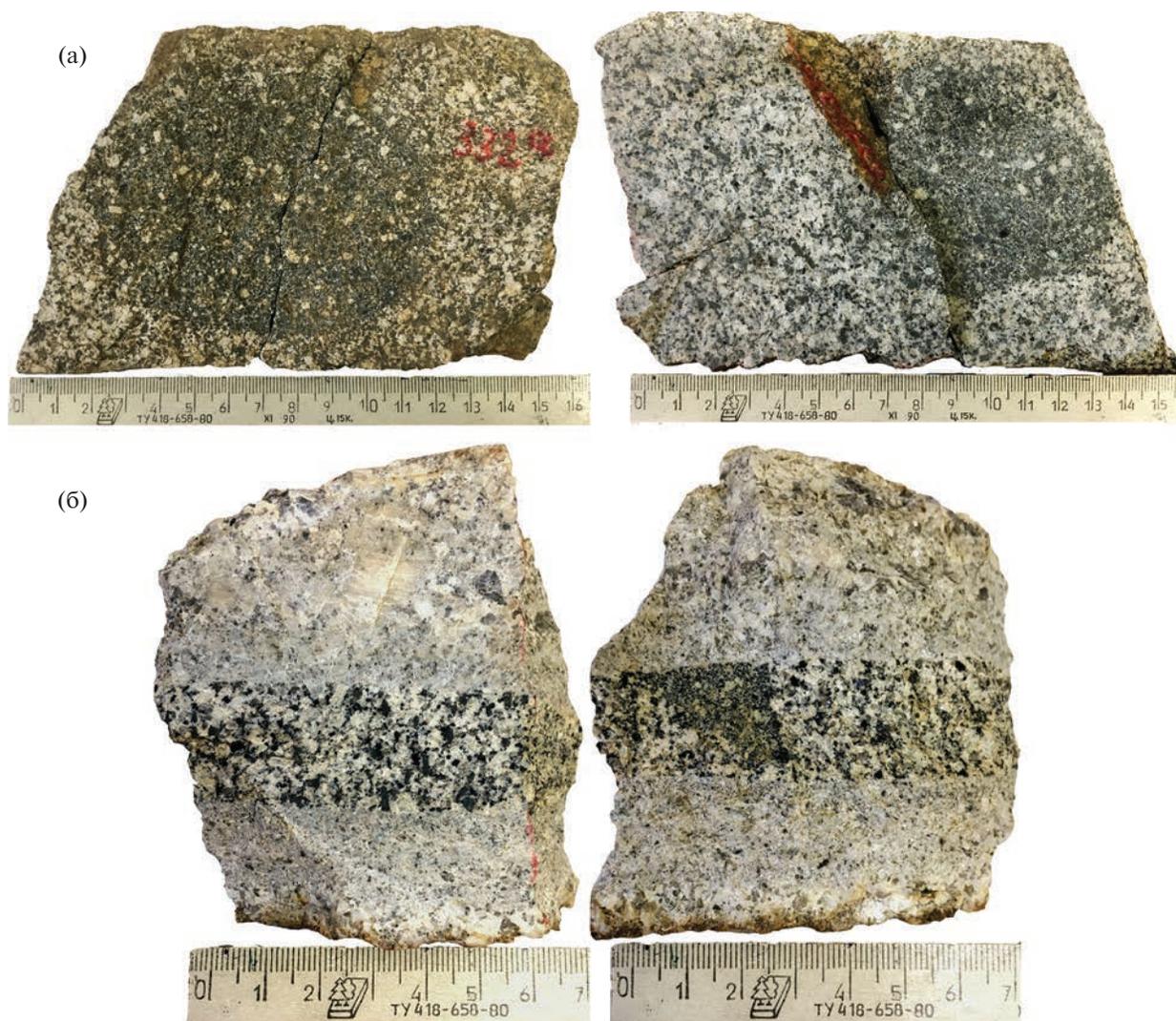


Фиг. 3. Основные параметры для выделения магнетитовой и ильменитовой серий среди кислых и основных магматических пород.

а – влияние окислительно-восстановительных условий на состав, последовательность кристаллизации рудных и темноцветных минералов и металлогеническую специализацию магматических пород; б – выделение магнетитовой и ильменитовой серий по магнитной восприимчивости на примере магматических пород САОП; в – коэффициент окисленности железа в гранитоидных массивах Сихотэ-Алиньского орогенного пояса, расположенных в зоне перехода ильменитовая–магнетитовая серии. Массивы: Аксакинский (1), Южный Сидимийский (2), Приисковый (3); 4 – граница между ильменитовой и магнетитовой сериями.



Фиг. 4. Гистограммы распределения магнитной восприимчивости в плутонических породах Юкона (Hart et al., 2004) с добавлениями.



Фиг. 5. а – мафическое включение среди среднезернистого кварцевого монцонита из южной части Приискового массива (проба К-332а); б – кварцевый монцонит с мафическим включением среди крупнозернистых лейкократовых биотитовых гранитов северной части Приискового массива (проба К-334а, б).

имущественно в менее подвижной трехвалентной форме, и поэтому на ликвидусе происходит кристаллизация весовых содержаний магнетита, в результате остаточный расплав обедняется железом, а кристаллизующиеся после магнетита темнокрасные породообразующие минералы отличаются относительным дефицитом железа (Мишин, Романовский, 1992; Печерский, 1964; Ishihara, 1977). Магматические породы в таком случае принято называть магнетитовыми. При полевом определении с использованием каппаметра магнетитовые и ильменитовые породы разделяются по значению магнитной восприимчивости (MS) 0.5×10^{-3} ед. СИ (Мишин и др., 2020; Hart et al., 2004).

Измерения магнитной восприимчивости в полевых условиях позволили построить поперечные профили распространения пород магнетитовой и ильменитовой серии в Приисковом массиве вдоль

бортов р. 1-я и 3-я Щедринка. Общее количество замеров – 270, из них 64 больше 0.5×10^{-3} ед. СИ, а 206 – меньше.

При пересечении границы массива вдоль борта р. Третья Щедринка поле ороговикованных алевролитов сменяется коренными выходами ильменитовых амфиболовых гранодиоритов. Замеры магнитной восприимчивости в коренных выходах сделаны на протяжении 2500 м, все замеры меньше 0.5×10^{-3} ед. СИ.

Вдоль борта р. Первая Щедринка замеры MS были сделаны на протяжении 3000 м от границы с вмещающими ороговикованными породами. На протяжении 2100 м маршрута измерения магнитной восприимчивости в коренных выходах были меньше 0.5×10^{-3} ед. СИ (ильменитовая серия). Далее по маршруту через распадок по замерам MS начинается магнетитовая серия.

Таблица 1. Содержания петрогенных (мас. %) элементов в представительных пробах гранитоидов Приисковского массива с раздельным определением Fe₂O₃ и FeO.

№ проб	f'	Серия	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O+	H ₂ O–	ппп	
1	ЦП-722	0.015	ИС	74.91	0.05	13.73	0.01	1.06	0.03	1.04	0.08	3.58	4.91	0.03	0.00	0.14	0.43
2	ЦП-721/1	0.023	ИС	73.63	0.05	14.36	0.01	0.89	0.02	0.86	0.06	3.79	5.63	0.02	0.00	0.16	0.50
3	С-4037	0.075	ИС	74.37	0.29	12.96	0.17	2.37	0.04	1.12	0.51	3.48	4.55	0.00	0.00	0.00	0.14
4	С-4039	0.146	ИС	73.62	0.29	13.29	0.37	2.38	0.06	0.98	0.61	3.66	4.42	0.00	0.00	0.30	0.00
5	К-5121	0.183	ИС	62.85	0.66	16.04	0.62	4.67	0.12	4.77	2.67	3.88	2.60	0.26	0.73	0.14	0.00
6	С-4040	0.243	ИС	62.17	0.86	16.63	0.95	4.53	0.02	5.30	2.92	3.79	2.44	0.00	0.00	0.00	0.40
7	529а	0.299	ИС	62.29	0.52	15.50	1.33	4.42	0.13	4.47	3.94	3.03	2.97	0.00	0.20	0.00	1.20
8	ЦП-549/1	0.348	МС	69.09	0.31	14.52	1.06	2.33	0.08	3.78	1.48	3.54	2.67	0.16	0.00	0.89	0.08
9	548	0.378	МС	65.32	0.53	15.40	1.56	3.25	0.10	4.21	2.35	3.52	2.74	0.15	0.00	н.о.	0.87
10	ЦП-549/2	0.411	МС	67.78	0.33	15.42	1.33	2.26	0.08	3.86	1.66	3.45	2.76	0.18	0.00	0.81	0.08
11	270и	0.417	МС	72.02	0.14	14.96	0.89	1.35	0.08	1.37	0.08	3.66	4.12	0.00	0.33	0.00	1.01
12	571а	0.451	МС	74.07	0.01	14.80	0.34	0.43	0.03	1.26	0.40	3.49	4.47	0.00	0.21	0.00	0.51
13	258	0.455	МС	72.61	0.31	14.01	0.99	1.27	0.03	1.40	0.71	3.96	4.25	0.00	0.00	0.48	0.00
14	ЦП-723	0.468	МС	65.46	0.38	15.00	1.66	2.34	0.08	4.47	2.04	3.57	2.86	0.21	0.00	1.78	0.14
15	549	0.49	МС	75.73	0.12	12.17	1.33	1.39	0.03	1.13	0.11	2.70	4.79	н.о.	0.00	н.о.	0.51
16	1548	0.497	МС	75.37	0.04	13.29	0.84	0.86	0.04	0.44	н.о.	2.90	4.88	н.о.	0.00	0.38	0.96
17	722	0.536	МС	74.68	0.10	12.74	1.61	1.43	0.04	0.92	0.33	3.20	4.35	0.01	0.00	0.12	0.48
18	723	0.593	МС	65.50	0.52	15.09	2.85	2.42	0.09	3.80	2.07	3.49	2.93	0.15	0.00	0.12	0.98
19	308д	0.607	МС	72.68	0.02	16.77	0.59	0.41	0.05	1.14	0.12	3.38	4.45	0.00	0.16	0.00	0.22

Примечание. 1–3 – диориты, 4–8 – гранодиориты, 9–19 граниты: 9 – крупнозернистый биотитовый гранит, слегка порфиоровидный, правый берег р. Куала, близ контакта с вмещающими породами; 11 – мелкозернистый биотитовый гранит из дайки, секущей порфиоровидные биотитовые граниты, верховья р. Б. Ямутинза; 14 – резко порфиоровидный биотитовый гранит, верховья р. Б. Ямутинза; 13, 16–19 – лейкогранит. 1, 3, 10, 12, 15 – Стрижкова, 1980; 2, 9, 11, 14 – Изох и др., 1957; 4–8, 13, 16–19 – ГГК, 2020. ИС – ильменитовая серия, МС – магнетитовая серия.

При лабораторном определении индикаторами окислительно-восстановительных условий являются: соотношение в магматических породах двух- и трехвалентного железа (коэффициент окисленности с размерностью от 0 до 1), состав рудного минерала (магнетит–ильменит), процентное содержание магнитной фракции, магнитная восприимчивость пород, железистость породообразующих темноцветных минералов (биотит и роговая обманка) (Мишин и др., 2020).

Коэффициент окисленности в амфиболовых гранодиоритах Приисковского массива четко показывает разделение этих пород на магнетитовые (окисленные) и ильменитовые (восстановленные) (Мишин и др., 2020) и положительно коррелирует с замерами магнитной восприимчивости (фиг. 3в).

Рудный минерал представлен магнетитом (FeO – 100%) и ильменитом (близкое содержание FeO и TiO₂). Содержание магнитной фракции соответствует полученным замерам магнитной восприимчивости в образцах (фиг. 6), а железистость биотитов растет с уменьшением содержания магнитной фракции в породе (фиг. 7).

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИИСКОВОГО МАССИВА

По опубликованным данным (Стрижкова, 1980; Изох и др., 1957; ГГК..., 2020; Крук и др., 2019; табл. 1), среди гранитов северной части Приискового массива наряду с ильменитовыми, присутствуют и магнетитовые образцы.

Геологическая карта Приискового массива с выделением зон распространения пород магнетитовой и ильменитовой серий (карта окислительно-восстановительных условий формирования Приискового массива) (фиг. 8) построена с учетом полученных геохимических данных и профильных замеров магнитной восприимчивости в ходе полевых работ. Там, где авторских данных для проведения границы было недостаточно, использовалась карта аномалий магнитного поля масштаба 1 : 500000 (Комплект цифровых..., 2020).

Граница распространения пород, сформировавшихся в разных окислительно-восстановительных условиях, не соответствует распределению петрографических разностей. Зона распространения пород магнетитовой серии, образовавшихся в

Таблица 2. Содержания петрогенных (мас. %) элементов в представительных пробах гранитоидов Приисковского массива с суммарным определением Fe₂O₃ и FeO–Fe₂O₃*

№ проб	MS, ×10 ⁻³ ед. СИ	Серия	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ппп	
1	К-331-3	—	—	54.88	0.80	15.91	9.26	0.15	4.36	3.24	4.58	4.42	0.23	2.16
2	К-334а	—	—	64.13	0.50	15.48	5.24	0.12	3.70	2.35	5.69	1.67	0.16	0.96
3	К-336	0.16	ИС	62.01	0.66	18.96	5.13	0.09	1.62	1.98	3.93	3.99	0.13	1.50
4	К-389	0.22	ИС	64.38	0.57	14.88	4.95	0.10	4.68	3.29	3.88	2.38	0.18	0.71
5	К-331-1	0.24	ИС	62.10	0.55	16.14	5.18	0.10	3.87	2.52	5.54	2.70	0.18	1.12
6	К-392	0.26	ИС	61.82	0.53	15.97	3.37	0.10	5.03	2.39	3.36	6.76	0.23	0.45
7	К-332а-2	0.27	ИС	63.50	0.54	14.86	5.47	0.11	3.80	2.94	4.58	2.79	0.21	1.20
8	К-335	0.30	ИС	61.16	0.53	18.74	5.05	0.10	3.88	2.16	4.07	2.80	0.18	1.34
9	К-336-1	0.33	ИС	64.29	0.64	15.89	5.08	0.09	1.79	2.18	5.25	3.46	0.13	1.18
10	К-332-2	0.34	ИС	51.35	0.92	17.20	10.45	0.16	7.63	4.33	4.94	1.84	0.28	0.90
11	ЕК-2157	0.34	ИС	63.46	0.60	14.77	5.40	0.11	5.00	3.12	3.77	2.84	0.17	0.76
12	К-332а-1	0.37	ИС	56.62	0.75	14.49	9.00	0.19	5.02	4.75	4.98	2.69	0.18	1.34
13	К-332	0.38	ИС	54.60	0.80	17.17	8.84	0.16	6.77	3.76	5.64	1.26	0.21	0.80
14	К-331	0.55	МС	62.03	0.55	16.29	5.24	0.10	4.23	2.60	5.01	2.86	0.18	0.90
15	К-391	0.62	МС	61.33	1.02	11.79	8.80	0.16	7.94	5.24	1.41	1.43	0.24	0.64
16	К-390	0.70	МС	59.47	0.87	14.46	8.07	0.14	7.84	5.65	1.29	1.07	0.21	0.92
17	К-388	1.06	МС	50.26	1.37	14.48	9.57	0.14	8.03	7.21	4.67	0.97	0.71	2.59
18	К-334б	1.10	МС	74.95	0.07	12.22	1.18	0.03	0.70	0.07	3.79	4.69	0.02	2.27
19	К-396-3	13.00	МС	54.27	0.67	14.13	9.68	0.24	6.77	6.50	4.45	1.26	0.22	1.80
20	К-396	14.10	МС	63.45	0.51	15.93	4.71	0.10	4.96	3.21	4.35	1.47	0.18	1.12
21	ЕК-2159	2.29	МС	65.07	0.60	14.05	5.48	0.10	4.63	3.14	3.09	3.27	0.15	0.42
22	К-396-2	5.34	МС	53.77	0.70	14.62	8.81	0.25	6.47	7.13	4.99	1.24	0.17	1.85
23	К-329	5.49	МС	61.42	0.59	16.90	4.81	0.10	4.26	2.76	5.33	2.45	0.19	1.20
24	К-333	6.00	МС	60.20	0.58	18.27	5.53	0.12	4.16	2.82	3.93	2.80	0.19	1.40
25	К-330	7.36	МС	61.46	0.57	16.61	4.96	0.10	4.08	3.02	5.29	2.61	0.19	1.12
26	К-236	7.83	МС	63.26	0.57	14.29	5.35	0.11	4.70	3.07	4.83	2.89	0.18	0.76
27	К-236-1	8.80	МС	62.31	0.63	14.11	5.60	0.11	5.01	3.85	4.67	2.69	0.20	0.81

Примечание. 1 – монцо-габбро, 2–5 – монцодиорит, 6–12 – монцонит, 13–14 – диорит, 15 – сиенит, 16–22 – кварцевый монцонит, 23–26 – гранодиорит, 27 – гранит. ИС – ильменитовая серия, МС – магнетитовая серия. Названия пород в табл. 1 и 2 даны в соответствии (Middlemost, 1994).

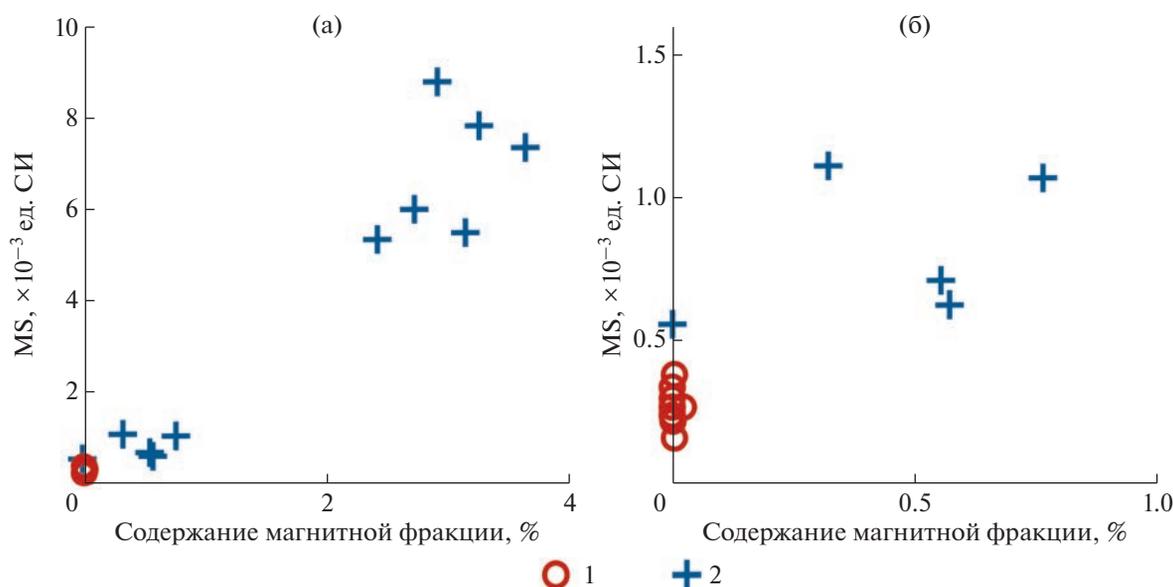
окислительных условиях, занимает южную, западную и частично восточную области амфиболовых гранодиоритов, а также захватывает западный выступ гранитов. Центральная, северная и частично восточная области Приисковского массива представлены породами ильменитовой серии, сформированными в восстановительных условиях, как и вся центральная зона САОП.

Гранодиориты южной части массива, отобранные по обе стороны восточной границы распространения пород магнетитовой (обр. ЕК-2159) и ильменитовой (обр. ЕК-2157) серий, имеют одинаковый сеноманский возраст. Это свидетельствует о том, что кристаллизация магматических

пород происходила одновременно в окислительных и восстановительных условиях.

Однако зона локальных окислительных условий вблизи Приисковского массива не ограничена выходами магнетитовых гранитоидов. Там, где на дневной поверхности отсутствует магматизм, можно использовать косвенные данные: распределение рудной минерализации и аномалии магнитного поля.

Предположительные границы зоны окислительных условий формирования магматических пород вблизи Приисковского массива (фиг. 9) контролируются расположением оловорудных месторождений и рудопроявлений, индикаторных для восстановительных условий формирования



Фиг. 6. Соотношение содержания магнитной фракции и магнитной восприимчивости (MS) (а) в гранитоидах Приисковского массива, с детализацией от 0 до 1% (б).

1 – ильменитовая серия, 2 – магнетитовая серия.

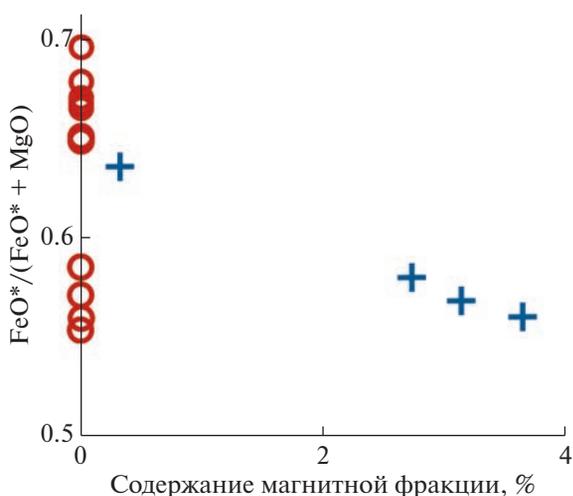
магматических пород, а также нулевой изолинией с карты аномалий магнитного поля. Построенная на фиг. 8 зона магнетитовых пород Приисковского массива расширяется на юго-запад, юг, а в восточном направлении – до золоторудного месторождения Глухое.

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) в литосфере существует не независимо от магматизма (Рябчиков, 2003), так же, как и летучесть кислорода (fO_2) (Рябчиков, Когарко, 2010). По аналогии с температурным полем, имеющим по-

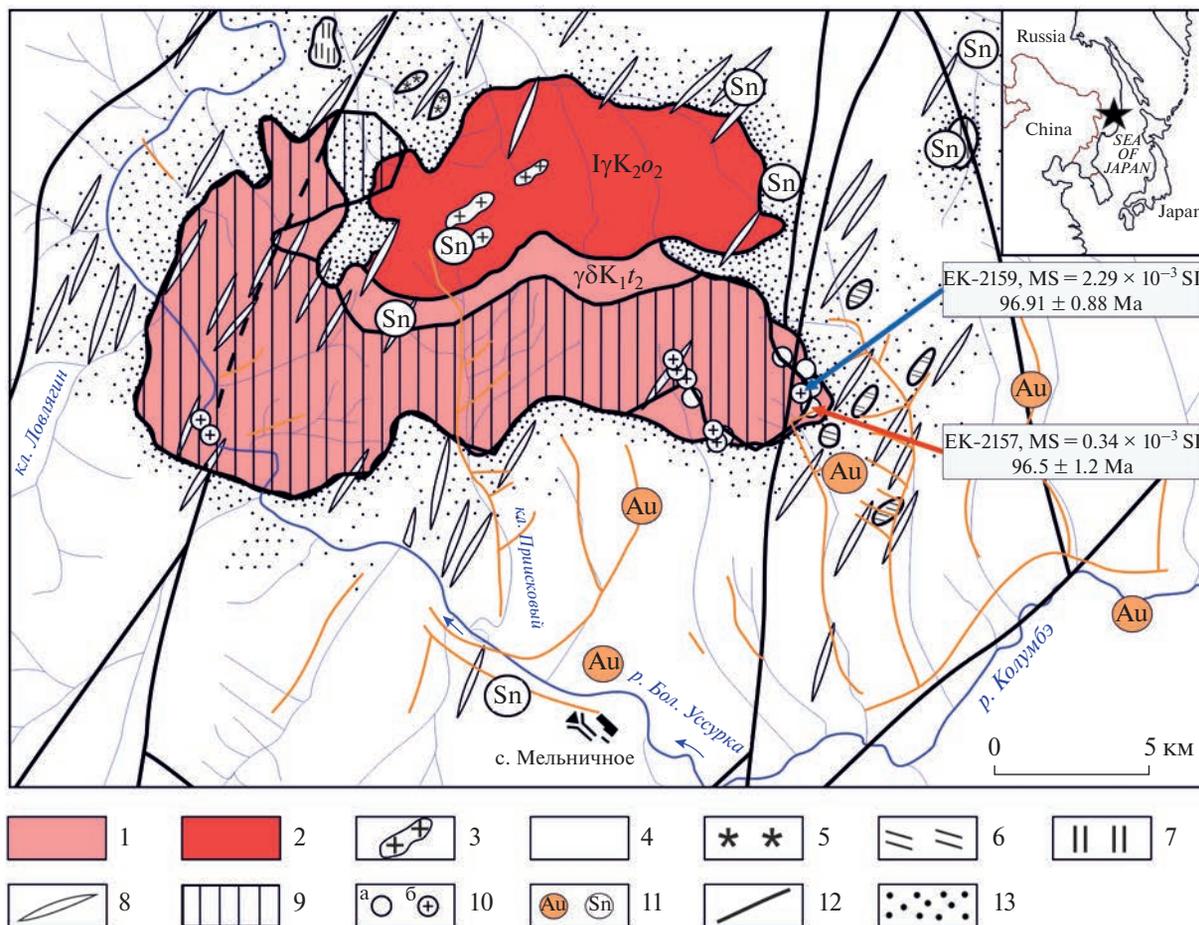
ложительное и отрицательное значение относительно температуры замерзания воды, мы вводим понятие окислительного и восстановительного (редокс-) фона относительно буфера FQM, опираясь на исследования редокс-состояния литосферы, обобщенные в работах Кадика, Луканина, Летникова и др., (Кадик, Луканин, 1986; Кадик, 2003; Летников, 2006; Wang et al., 2020; Li et al., 2020; Hong et al., 2020; Foley, 2011; Duan et al., 2022).

Региональный восстановленный фон в центральной зоне САОП существовал в литосфере региона как минимум с готерива по сеноман, магматизм является его визуализацией (Талтыкин и др., 2020). Локальные окислительные условия кристаллизации при формировании южной части Приисковского массива могли возникнуть при взаимодействии магматических флюидов с определенными вмещающими породами. Вопрос о происхождении локальных редокс-условий в САОП пока еще изучен слабо (Талтыкин и др., 2021).

На диаграмме $Na_2O + K_2O - SiO_2$ точки составов пород магнетитовой и ильменитовой серий образуют единый рой (фиг. 10). Минеральный состав магнетитовых и ильменитовых гранитоидов южной части массива также совпадает (фиг. 11). Это еще раз подтверждает выводы Ш. Ишихара (Ishihara, 1977) о том, что разделение на ИС и МС не подразумевает существенных различий в петрографическом составе. Различия есть среди аксессуарных минералов: в ильменитовой серии до 0.1% ильменита, а в магнетитовой – от 0.1 до 3% магнетита, а также ильменит (Ishihara, 1977).



Фиг. 7. Соотношение содержания магнитной фракции и железистости биотитов в гранитоидах Приисковского массива. Условные обозначения см. фиг. 6.



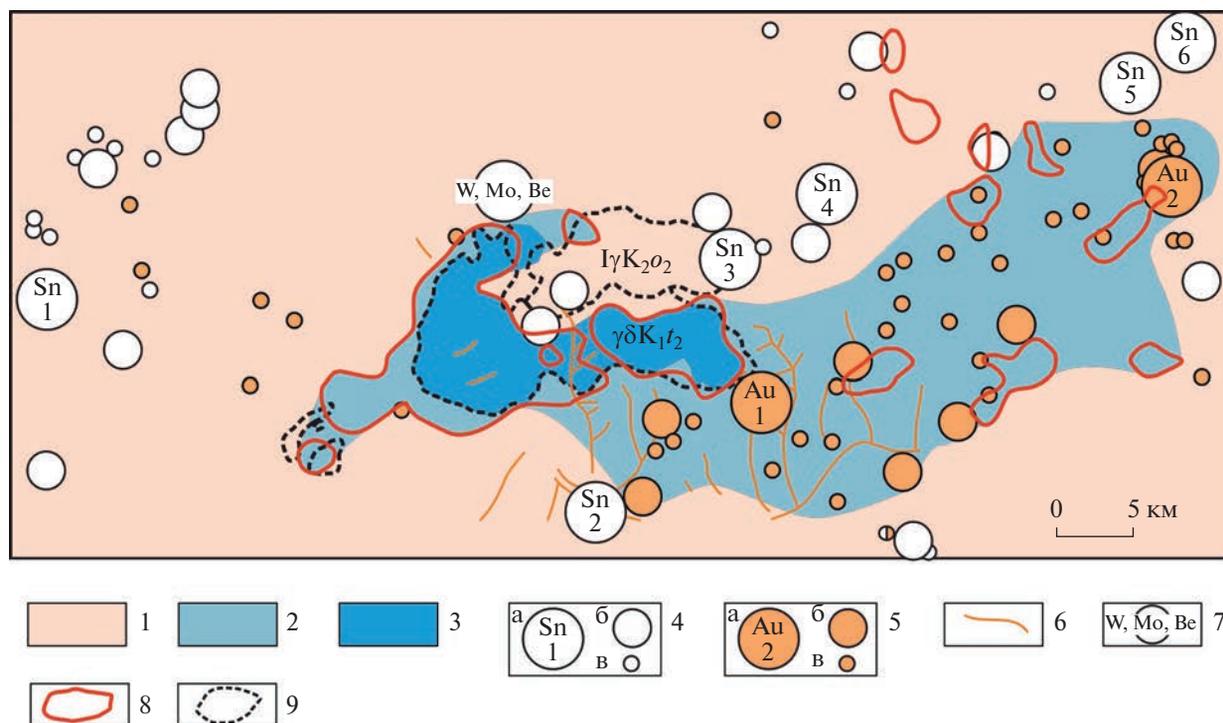
Фиг. 8. Геологическая карта Приисковского массива с выделением зон распространения пород магнетитовой и ильменитовой серий. При построении карты за основу были приняты данные (Изох и др., 1957; Гоневчук и др., 2015; Комплекс цифровых..., 2020). 1 – амфиболовые гранодиориты; 2 – мелкозернистые и среднезернистые лейкократовые биотитовые граниты; 3 – крупнозернистые биотитовые граниты; 4 – вмещающие валанжинские терригенные отложения; 5 – кварцевые диориты; 6 – тоналиты; 7 – гранит-порфиры; 8 – дайки базитов пред- и постгранитные; 9 – зона локальных окислительных условий формирования (породы магнетитовой серии); 10 – точки отбора проб ильменитовой (а) и магнетитовой (б) серий; 11 – месторождения и рудопроявления Au (в т.ч. россыпи) и Sn; 12 – разломы; 13 – зоны приконтактового ороговикования. MS – магнитная восприимчивость.

Подобные массивы с участками магнетитовых гранитоидов в ильменитовой зоне Сихотэ-Алиньского орогенного пояса, видимо, не редкость. Авторами обнаружено несколько положительных аномалий магнитного поля над гранитными массивами в осевой части САОП, в зоне распространения магматических пород ильменитовой серии.

Такие аномалии не противоречат нашим взглядам на природу региональных зон с различными редокс-условиями кристаллизации магматитов (Талтыкин и др., 2020), т.к. являются примерами локального уровня окислительно-восстановительного фона. Связаны ли они с редокс-аномалиями в земной коре, влиянием серы или галогенов на фугитивность кислорода или другими факторами – это одна из задач дальнейших исследований.

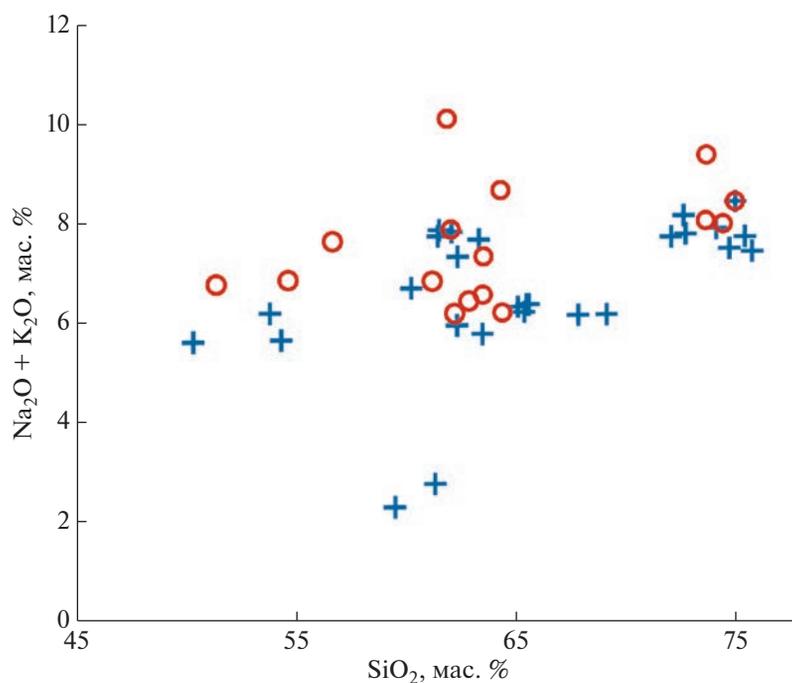
Ряд работ (Soloviev et al., 2019a, 2019b; Sillitoe, Lehmann, 2022), посвященных различным этапам возникновения месторождений олова, меди, а также смешанным Sn–Cu проявлениям, не дают ответа на вопрос, может ли эта минерализация иметь петрологически единый магматический источник, различные части которого кристаллизовались в отличающихся окислительно-восстановительных условиях. Наши исследования показали, что даже в случае локального (однородного по составу и возрасту кристаллизации) массива редокс-условия кристаллизации его частей могут быть разными.

Также авторами закартированы микролокальные аномалии при замерах магнитной восприимчивости в обнажениях Аксакинского гранитоидного массива (северная часть САОП). Эти микроаномалии представляют собой области диаметром до

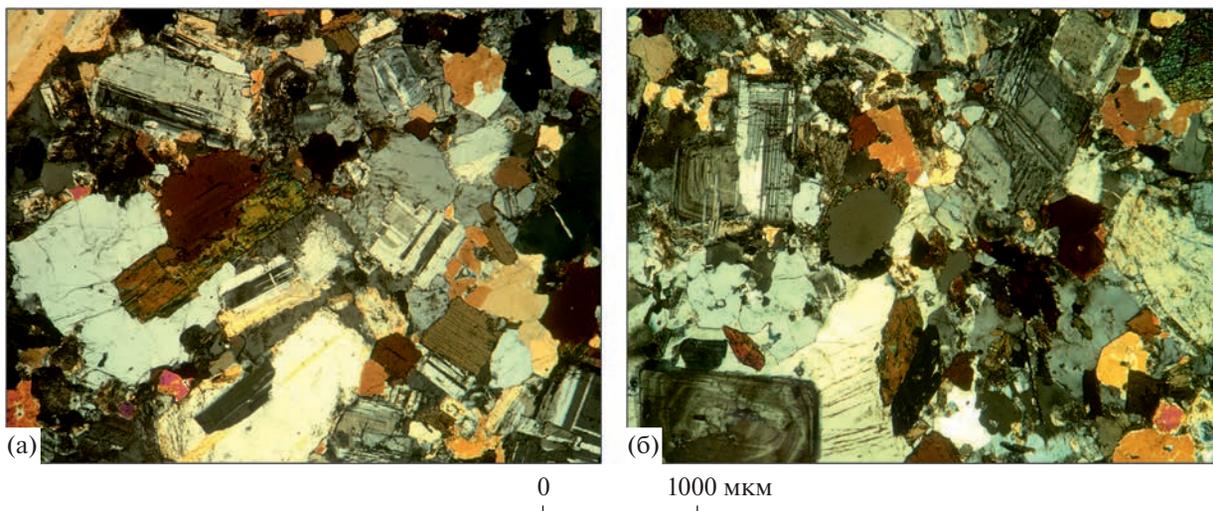


Фиг. 9. Зона локальных окислительных условий формирования магматических пород вблизи Приисковского массива и связь с металлогенией.

1 – восстановительные условия формирования магматических пород; 2 – локальные окислительные условия формирования магматических пород; 3 – магнетитовые породы Приисковского массива (окислительные условия формирования магматических пород в пределах Приисковского массива); 4 – месторождения (а), рудопроявления (б) и пункты минерализации (в) олова: 1 – Рудное, 2 – Дерсу (Сидатунское), 3 – руч. Конечный Лог, 4 – Туенгу, 5 – Средне-Микулинское, 6 – Зимнее; 5 – месторождения (а), рудопроявления (б) и пункты минерализации (в) золота: 1 – Благодатненское, 2 – Глухое; 6 – россыпи золота по водокамам; 7 – вольфрам-молибден-бериллиевое месторождение Забытое; 8 – нулевая изолиния с карты аномалий магнитного поля; 9 – границы интрузивных тел.



Фиг. 10. Диаграмма $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ для пород Приисковского массива. Условные обозначения см. фиг. 6.



Фиг. 11. Микрофотографии пород Приисковского массива: (а) ЕК-2159 – магнетитовый гранодиорит; (б) ЕК-2157 – ильменитовый гранодиорит.

50 см со значениями **MS** значительно больше 0.5×10^{-3} ед. СИ среди зоны распространения ильменитовых пород.

РЕДОКС-УСЛОВИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ПОРОДАХ ПРИИСКОВОГО МАССИВА

Редокс-условия, определяемые фугитивностью кислорода, являются важнейшей характеристикой термодинамического состояния магматогенно-рудных систем. Растворимость Sn^{2+} на порядок выше растворимости Sn^{4+} , при этом Sn^{2+} может существовать в расплаве в растворенном виде только в восстановительных условиях (Борисов и др., 1991; Некрасов, 1984; Linnen et al., 1995).

По экспериментальным данным, медь (Борисов и др., 1991) и молибден (Ishihara, 1977) ведут себя диаметрально противоположно олову. В восстановительных условиях медь находится в расплавах преимущественно в одновалентной форме и растворимость ее при этом крайне низкая. В окислительных условиях доля Cu^{2+} и ее растворимость в расплавах резко возрастает.

По результатам геохимических исследований распределение содержаний **Cu** и **Sn** в магматических породах Приисковского массива находятся в соответствии с экспериментальными данными

Таблица 3. Среднее содержание **Cu** и **Sn** в породах Приисковского массива, в скобках – количество проб.

Серии	Cu, г/т	Sn, г/т
Ильменитовая серия	27.68 (11)	40.52 (11)
Магнетитовая серия	32.46 (13)	7.36 (13)

(табл. 3). Следовательно, распределение рудной минерализации в гранитоидах зависит не от петрографического состава пород, а является следствием валентного состояния элементов, которое определяется исключительно окислительно-восстановительной обстановкой формирования пород.

ВЫВОДЫ

Пространственное распределение ильменитовых и магнетитовых пород Приисковского массива не совпадает с границами распространения сеноманских амфиболовых гранодиоритов и кампанских биотитовых гранитов в южной и северной частях массива соответственно. Следовательно, окислительно-восстановительные условия становления массивов не зависят от петрографического состава и возраста магматических пород.

Совпадающие результаты изотопного датирования магнетитовых и ильменитовых амфиболовых сеноманских гранодиоритов Приисковского массива **U-Pb** методом подтверждают, что кристаллизация магматических пород происходила одновременно в окислительных и восстановительных условиях, следовательно, редокс-условия становления массивов напрямую не отражаются на химическом и петрографическом составе слагающих их магматических пород.

Положительная магнитная аномалия среди немагнитных и слабомагнитных пород осевой ильменитовой зоны **САОП** связана с магнетитовыми гранодиоритами Приисковского массива.

Все месторождения и рудопроявления олова вблизи Приисковского массива находятся в зоне распространения пород ильменитовой серии (восстановительные условия), а месторождения и

россыпи золота – в зоне пород магнетитовой серии (окислительные условия).

Выявленная геохимическая разнородность близких по возрасту гранодиоритов Приисковского массива показывает, что для построения точных карт распределения редокс-условий как регионального, так и локального масштаба, необходимы детальные исследования индикаторов окислительно-восстановительных условий кислого магматизма (коэффициент окисленности железа, магнитная восприимчивость магматических пород, состав темноцветных, рудных минералов).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность рецензентам за сделанные замечания, которые позволили существенно улучшить статью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисов А.А., Жаркова Е.В., Кадик А.А., Кравчук И.Ф., Луканин О.А., Малинин С.Д., Шилюбрева С.Н.* Флюиды и окислительно-восстановительные равновесия в магматических системах. М.: Наука, 1991. 256 с.
- Гоневчук В.Г., Ханчук А.И., Гоневчук Г.А., Лебедев В.А.* Новые калий-аргоновые датировки гранитоидов Сихотэ-Алиня (Дальний восток, Россия) по биотиту и амфиболу: критерии достоверности и интерпретация // Тихоокеан. геология. 2015. Т. 34. № 6. С. 16–33.
- Комплект цифровых материалов по листу L-53-XXII (Мельничное) Государственной геологической карты РФ м-ба 1 : 200000 (второе издание). Серия Южно-Сихотэ-Алинская. ISBN 978-5-93761-756-9. Организация-составитель: АО “Дальневосточное ПГО”. Авторы: *А.В. Лызганов, А.Т. Кандауров, Н.П. Михальченко*. Главный редактор: *С.В. Коваленко*. 2020 г. <http://geo.mfvsegei.ru/200k/1-53/1-53-22/index.html>
- Изох Э.П., Колмак Л.М., Наговская Г.И., Русс В.В.* Позднемезозойские интрузии Центрального Сихотэ-Алиня и связь с ними оруденения. М.: ГОСГЕОЛТЕХ-ИЗДАТ, 1957. 248 с.
- Кадик А.А., Луканин О.А.* Дегазация верхней мантии при плавлении. М.: Наука, 1986. 95 с.
- Кадик А.А.* Восстановленные флюиды мантии: связь с химической дифференциацией планетарного вещества // Геохимия. 2003. № 9. С. 928–940.
- Крук Н.Н., Гвоздев В.И., Орехов А.А., Круг Е.А., Касаткин С.А., Голозубов В.В., Руднев С.Н., Шого Аоки, Цуйюши Комия, Ковач В.П., Серов П.А.* Раннемеловые гранитоиды и монзонитоиды южной части Журавлевского террейна (Сихотэ-Алинь): геохимические особенности и источники расплавов // Тихоокеан. геология. 2019. Т. 38. № 3. С. 30–49.
- Летников Ф. А.* Сверхглубинные флюидные системы Земли. 2006. (Электронный ресурс). URL: http://csr.spbu.ru/pub/RFBFR_publications/articles/geosciences/2006/sverhglubinnie_flyuidnie_sistemi_Zemli_06_geo.pdf
- Минина О.В., Мигачёв И.Ф., Звездов В.С.* Прогнозно-металлогеническое районирование южной части Дальневосточного региона на медно-порфировое оруденение // Отечеств. геология. 2019. № 1. С. 35–49.
- Мишин Л.Ф.* Субвулканические интрузии кислого состава // М.: Наука, 1994. 207 с.
- Мишин Л.Ф.* Геохимия европия в магматических породах окраинно-континентальных вулканогенных поясов // Геохимия. 2010. № 6. С. 618–631.
- Мишин Л.Ф., Бердников Н.В.* Индикаторная роль высокоглиноземистых вторичных кварцитов при поисках рудных месторождений // Руды и Металлы. 2010. № 3. С. 14–24.
- Мишин Л.Ф., Романовский Н.П.* Окислительно-восстановительные обстановки формирования и металлогеническая специализация рудно-магматических систем юга Дальнего Востока // Тихоокеан. геология. 1992. Т. 11. № 6. С. 31–42.
- Мишин Л.Ф., Романовский Н.П., Гурович В.Г.* О двух типах вулcano-плутонических ассоциаций // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 5. С. 1186–1188.
- Мишин Л.Ф., Петухова Л.Л.* Окисленность железа как показатель металлогенической специализации вулcano-плутонических комплексов на примере Востока СССР // Тихоокеан. геология. 1990. Т. 9. № 3. С. 69–77.
- Мишин Л.Ф., Чжао Ч., Солдатов А.И.* Мезозойско-кайнозойские вулcano-плутонические пояса и системы в континентальной части Востока Азии и их зональность // Тихоокеан. геология. 2003. Т. 22. № 3. С. 28–47.
- Мишин Л.Ф., Коновалова Е.А., Талтыкин Ю.В., Крутикова В.О., Добкин С.Н., Юрченко Ю.Ю., Штарева А.В.* Окислительные условия и связанная с ними геохимическая и металлогеническая зональности магматических образований Сихотэ-Алинского орогенного пояса // Тихоокеан. геология. 2020. Т. 39. № 3. С. 51–67. <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2020-39-3-51-67>
- Мишин Л.Ф., Коновалова Е.А., Талтыкин Ю.В.* Влияние окислительных условий на геохимическую и металлогеническую зональности на примере мезозойских магматических поясов Восточной Якутии // Петрология. 2021. Том 30. № 3. С. 260–280. <https://doi.org/10.31857/S0869590322030050>
- Некрасов И.Я.* Олово в магматическом и постмагматическом процессах. М.: Наука, 1984. 236 с.
- Печерский Д.М.* Магнитные свойства гранитоидов Северо-Востока СССР / Магнитные свойства изверженных пород. Магадан, 1964. С. 6–158.
- Родионов С.М.* Металлогения олова Востока России. М.: Наука, 2005. 327 с.
- Рябчиков И.Д.* Флюидный режим мантийных плюмов // Геохимия. 2003. № 9. С. 923–927.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л. Н.* Окислительно-восстановительный потенциал мантийных магматических систем // Петрология. 2010. Т. 18. № 3. С. 257–269.
- Сахно В.Г., Коваленко С.В., Лызганов А.В.* Гранитоидный магматизм Арминского блока Центрального Сихотэ-Алиня Приморья: U-Pb-датирование, изотопная характеристика (³He/⁴He), особенности петрохимического состава и рудной минерализации // Докл. АН. 2016. Т. 466. № 6. С. 692–698.

- Стрижкова А.А.* Петрология и геохимия гипабиссальных гранитоидов Центрального Сихотэ-Алиня. М.: Наука, 1980. 124 с.
- Талтыкин Ю.В., Мишин Л.Ф., Коновалова Е.А.* Окислительно-восстановительный фон в земной коре Сихотэ-Алиньского орогенного пояса при кристаллизации магматитов мел-палеогенового возраста: связь с геодинамикой // Вестник Северо-Восточного научного центра ДВО РАН. 2020. № 4. С. 24–38.
- Талтыкин Ю.В., Мишин Л.Ф., Коновалова Е.А.* Структура редокс-зональности в литосфере Сихотэ-Алиньского орогенного пояса в мел-палеогеновое время // Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии: XI Косыгинские чтения: материалы Всероссийской конференции с международным участием, 15–18 сентября 2021, г. Хабаровск / Отв. ред. А.Н. Диденко, Ю.Ф. Манилов. Хабаровск: ИТиГ им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, 2021. С. 64–66.
- Duan W.-Y., Li X.-P., Schertl H.-P., Willner A. P.* C–O–H–S fluids released by oceanic serpentinite in subduction zones: Implications for arc-magma oxidation // Earth Planet. Sci. Lett. 2022. V. 594.
- Grebennikov A.V., Khanchuk A.I., Gonevchuk V.G., Kovalenko S.V.* Cretaceous and Paleogene granitoid suites of the Sikhote-Alin area (Far East Russia): Geochemistry and tectonic implications // Lithos. 2016. 261. P. 250–261.
- Hart C.J.R., Goldfarb R. J., Lewis L. L., Mair J. L.* The Northern Cordilleran Mid-Cretaceous Plutonic Province: Ilmenite/Magnetite-series Granitoids and Intrusion-related Mineralisation // Resource Geology. 2004. V. 54. № 3. P. 253–280.
- Hong L., Xu Y., Zhang L., Liu Z., Xia X., Kuang Y.* Oxidized Late Mesozoic subcontinental lithospheric mantle beneath the eastern North China Craton: A clue to understanding cratonic destruction // Gondwana Research. 2020. V. 81. P. 230–239.
- Ishihara S.* The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks. // Mining Geology, 1977. № 27. P. 293–305.
- Ishihara S.* The redox state of granitoids relative to tectonic setting and earth history: The magnetite-ilmenite series 30 years later // Earth Sciences. 2004. V. 95. P. 23–33.
- Foley S.F.* A Reappraisal of Redox Melting in the Earth's Mantle as a Function of Tectonic Setting and Time // J. Petrol. 2011. V. 52. № 8. P. 1363–1391. <https://doi.org/10.1093/petrology/egq061>
- Li W., Yang Z., Chiaradia M., Lai Y., Yu C., Zhang J.* Redox state of southern Tibetan upper mantle and ultrapotassic magmas // Geology. 2020. V. 48.
- Linnen R. L., Pichavant M., Holtz F., Burgess S.* The effect of fO_2 on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850°C and 2 kbar // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 8. P. 1579–1588.
- Middlemost Eric A.K.* Naming materials in the magma/igneous rock system // Earth-Sci. Rev. 1994. V. 37, Issues 3–4. P. 215–224.
- Sillitoe R.H., Lehmann B.* Copper rich tin deposits // Mineral. Deposita. 2022. V. 57. P. 1–11.
- Soloviev S.G., Kryazhev S.G., Avilova O.V., Andreev A.V., Girfanov M.M., Starostin I.A.* The Lazurnoe deposit in the Central Sikhote-Alin, Eastern Russia: Combined shoshonite-related porphyry Cu–Au–Mo and reduced intrusion-related Au mineralization in a post-subduction setting // Ore Geol. Rev. 2019. V. 112. Paper 103063.
- Soloviev S.G., Kryazhev S.G., Dvurechenskaya S.S., Vasyukov V.E., Shumilin D.A., Voskresensky K.I.* The superlarge Malmyzh porphyry Cu–Au deposit, Sikhote-Alin, eastern Russia: Igneous geochemistry, hydrothermal alteration, mineralization, and fluid inclusion characteristics // Ore Geol. Rev. 2019. V. 113. Paper 103112.
- Wang Z.-Z., Liu J., Xia Q.-K., Hao Y.-T., Wang Q.-Y.* The distribution of water in the early Cretaceous lithospheric mantle of the North China Craton and implications for its destruction // Lithos. 2020. V. 360–361.

УДК 550.4.02:549.21

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ В СИСТЕМЕ FeNi–ГРАФИТ–CaCO₃ ПРИ 5.5 ГПа: О РОЛИ СУБДУКЦИИ В ИХ ОБРАЗОВАНИИ

© 2023 г. В. М. Сонин^{а, *}, А. А. Томиленко^{а, **}, Е. И. Жимулев^а, Т. А. Бульбак^а, А. А. Чепуров^а, Т. Ю. Тимина^а, А. И. Чепуров^а, Н. П. Похиленко^а

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, просп. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: sonin@igm.nsc.ru

**E-mail: tomilen@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 09.02.2023 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 05.03.2023 г.

Проведено экспериментальное моделирование кристаллизации алмаза в системе FeNi–графит–карбонат кальция при давлении 5.5 ГПа и температуре 1400°C. Использовали две схемы заполнения ростового объема. В первом варианте – послойное, во втором – компоненты перемешивали. Установлено, что карбонат кальция при взаимодействии с расплавом FeNi разлагается с образованием Ca, Fe-оксидов и выделением CO₂. В качестве акцессорной фазы может присутствовать магнетит. Вследствие образования твердых продуктов реакции (Ca, Fe-оксидов) при послойном заполнении ростового объема расположение карбоната кальция между графитом и FeNi-расплавом препятствует кристаллизации алмаза в слое графита и переносу углерода на затравочные кристаллы алмаза. При перемешивании компонентов в ростовом объеме происходит синтез алмазов и рост на затравочные кристаллы. Обнаружено явление сегрегации кристаллов алмаза совместно с карбонатом кальция и оксидными фазами – продуктами реакции в объеме металла. В составе флюидной фазы, захваченной алмазами при росте в виде включений, диагностированы алифатические, циклические и кислородсодержащие углеводороды, включая тяжелые соединения (C₁₃–C₁₇), CO₂, H₂O, азот- и серосодержащие соединения. Состав флюидной фазы в исследованных алмазах более окисленный в сравнении с составом флюидных включений в алмазах, выращенных в системе FeNi–графит без карбоната. Полученные результаты коррелируют с данными по природным алмазам, среди которых имеются кристаллы с “существенно углекислотным” составом флюидных включений, что свидетельствует о возможном участии корового карбонатного вещества в процессах алмазообразования при субдукции в глубокую мантию.

Ключевые слова: высокие давление и температура, алмаз, графит, карбонат кальция, флюид

DOI: 10.31857/S0016777023030048, EDN: TYGDMK

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время генезис алмаза рассматривается как важная часть глобального цикла углерода (Shirey et al., 2013). Алмазы в мантии Земли могут образовываться в результате разных процессов: рекристаллизации полиморфа низкого давления (графита), отложения из флюида или расплава, насыщенного углеродом, или в результате реакций окисления–восстановления, включая реакции с карбонатом или метаном (Stachel, Luth, 2015; Liu et al., 2019).

По современным представлениям, при субдукции океанической плиты исходным источником углерода, поступающим в мантию, являются карбонаты, главным образом CaCO₃, в виде ми-

нералов или в растворенном виде во флюиде/расплаве (Molina, Poli, 2000; Kerrick, Connolly, 2001; Hammouda, 2003; Presnall, Gudfinnsson, 2005; Thomsen, Schmidt, 2008; Dasgupta, Hirschmann, 2010; Ague, Nicolescu, 2014; Kelement, Manning, 2015; Li et al., 2017; Litvin, 2017; Gorce et al., 2019 и др.). Причем карбонаты могут субдуцироваться даже в переходную зону и нижнюю мантию. Это фиксируется по изотопному составу углерода и карбонатным включениям в алмазах, имеющих сублитосферное происхождение (Зедгенизов и др., 2016; Brenker et al., 2007; Bulanova et al., 2010; Walter et al., 2011; Agrosi et al., 2019).

В качестве углеродной фазы в слэбе может присутствовать графит. Это зависит от минерального состава пород и фугитивности кислорода

(Malvoisin et al., 2012; Galvez et al., 2013; Buseck, Beyssak, 2014; Brovarone et al., 2020b). Кроме того, графит может появляться вследствие графитизации углеродсодержащего материала биогенного происхождения (Nakamura et al., 2020), который вносит значительный вклад в бюджет углерода при субдукции и может участвовать в процессах алмазообразования (Duncan, Dasgupta, 2017; Plank, Manning, 2019). Разложение твердых углеводородов происходит при относительно низких температурах (не более $\sim 700^\circ\text{C}$) на графит и флюидную фазу, и почти не зависит от величины давления (Chanyshev et al., 2017).

Следует подчеркнуть, что в связи с этими данными флюидный режим в зонах субдукции может быть как окисленным (преимущественно $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ состава), так и сильно восстановленным (преимущественно $\text{H}_2\text{—CH}_4$ состава) (Debret, Sverjensky, 2017; Evans et al., 2017; Tumiati, Malaspina, 2019; Brovarone et al., 2020a). Кроме метана, флюид может содержать и другие углеводороды (диагностированы соединения до C_4) (Tao et al., 2018), также допускается присутствие кислородсодержащих соединений, таких как уксусная кислота и ацетаты (Sverjensky et al., 2014).

Осуществление синтеза алмаза в карбонатных системах при высоких давлениях и температурах (Литвин и др., 1997; Пальянов и др., 1998; Akaishi et al., 1990; Kanda et al., 1990; Taniguchi et al., 1996; Sato et al., 1999 и др.) инициировало интенсивную дискуссию о возможном участии карбонатов в процессах генезиса алмазов в мантии Земли. Одним из доказательств этой гипотезы служило обнаружение карбонатных включений в природных алмазах. Но, по-видимому, более значительную распространенность в виде включений в природных алмазах имеют включения самородных металлов и карбидов. Например, только в сублитосферных алмазах такие включения диагностированы в (Jacob et al., 2004; Bulanova et al., 2010; Kaminsky, Wirth, 2011; Hutchison et al., 2012; Kaminsky, 2012; Wirth et al., 2014; Zedgenizov et al., 2014; Smith et al., 2016, 2017, 2018; Nestola, 2017; Anzolini et al., 2020; Shatsky et al., 2020; Daver et al., 2022). Это объясняется восстановительными условиями в глубокой мантии, в отличие от литосферной мантии, где доминирующими являются карбонаты и CO_2 (Rohrbach et al., 2007, 2014; Frost, McCammon, 2008; Dasgupta, Hirschmann, 2010). Поэтому особую важность имеет гипотеза, предложенная в (Smith et al., 2016), об образовании алмазов ювелирного качества типа CLIPPIR (Cullinan-like, inclusion-poor, relatively pure, irregularly shaped, and resorbed) в процессе субдукции в восстановительных условиях глубокой мантии. Предполагается, что такие алмазы кристаллизовались в “карманах” в силикатной матрице, за-

полненных расплавом состава Fe—Ni—S—C в присутствии $\text{H}_2\text{—CH}_4$ флюида.

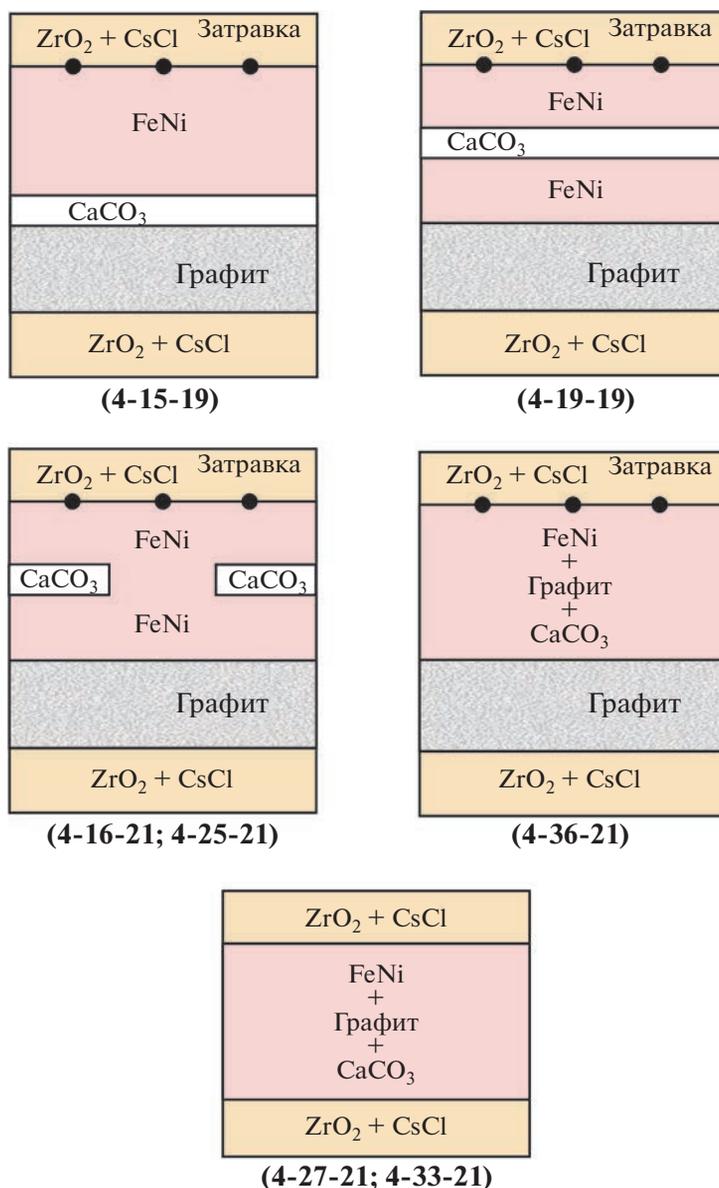
Присутствие элементного углерода (графита или алмаза) и карбонатных минералов или расплавов в мантии буферизуется фугитивностью кислорода. В перидотитовой мантии стабильность карбонатов, по оценкам (Stagno, Frost, 2010), простирается до глубин 100–150 км, то есть глубже 150 км – в область существования графита/алмаза. На глубинах более 200 км – область существования металлической (Fe,Ni) фазы (Rohrbach et al., 2007; Frost, McCammon, 2008). Поэтому карбонаты на глубинах более 150–200 км могут присутствовать только локально в местах мантии с более высокой фугитивностью кислорода. Карбонат-содержащие расплавные компоненты в эклогитовой системе субдуцирующей океанической плиты более устойчивы. По оценкам (Stagno et al., 2015), их восстановление с образованием алмазов возможно в мантии на глубинах 300 км и более. В восстановительных условиях возможно восстановление также железосодержащих силикатов и оксидов до свободных металлов с последующим образованием алмазов (Cherupov et al., 1999).

В связи с вышеизложенным, особый интерес представляет присутствие в суперглубинных алмазах как карбонатных, так и металлических включений. Данная публикация представляет результаты экспериментального моделирования кристаллизации алмаза в системе $\text{FeNi—графит—CaCO}_3$ с целью оценки возможного участия карбонатного вещества в этом процессе.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты проводили на аппарате высокого давления БАРС (беспрессовый аппарат “разрезная сфера”) по методике, созданной в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН. Детали методики опубликованы в (Cherupov et al., 2020; Cherupov et al., 2021). Параметры экспериментов: 5.5 ГПа и 1400°C (точность измерения PT -параметров: ± 0.2 ГПа, $\pm 25^\circ\text{C}$).

Нагревательная система ячейки высокого давления (ЯВД) состояла из трубчатого графитового нагревателя с графитовыми крышками и молибденовыми тоководами. Ростовый объем представлял собой капсулу из MgO и CsCl , заполненную компонентами шихты. В качестве исходных компонентов применяли графит (МГ “ос. ч.”), химически чистый CaCO_3 , сплав инвар Fe,Ni (36 мас. %). Использовали две схемы заполнения ростового объема. В первом варианте – послойное, во втором – компоненты перемешивали. Схемы сборки представлены на фиг. 1. В некоторых экспериментах в ростовой объем добавляли подложку из смеси ZrO_2 с CsCl с затравочными синтетическими алмазами размером 0.5 мм. Собранные таким



Фиг. 1. Схематические изображения сборок ростового объема, использовавшихся в экспериментах.

образом капсулы помещали в графитовый нагреватель. Детализация сборок ростового объема ЯВД представлена в табл. 1. Материалы ЯВД (MgO , CaO , ZrO_2 , $CsCl$) и сплав инвар содержали микропримеси Si , P , Mn , Cr , S . Сборку реакционного объема и ЯВД осуществляли на воздухе, поэтому неизбежно также было попадание воздуха в поры материалов деталей ЯВД и шихты (O_2 , CO_2 , N_2 , H_2O).

Подчеркнем, что послойная сборка является стандартной для выращивания алмазов в металл-углеродных расплавах в термоградиентных условиях при высоком давлении с источником углерода в виде графита. При растворении углерода в источнике, находящемся в центральной, более

горячей зоне реакционного объема, углерод переносится через $Fe-Ni$ -расплав в более холодную (периферийную) зону ростового объема, в которой расположена подложка с затравочными алмазами. После выдержки при заданной температуре образцы закаливали отключением электропитания на нагревателе без снятия давления.

Для исследования использовали сплав инвар, который имеет минимальную температуру плавления в системе $Fe-Ni$ (Swartzendruber et al., 1991) и низкие температуры образования алмазной фазы: в диапазоне 5–7 ГПа – 1280–1300°C (Sugano et al., 1996). В работе (Fukunaga et al., 1999) приводятся минимальные параметры образования алмазной фазы в системе инвар–графит, которые

Таблица 1. Длительность, состав и масса компонентов в экспериментах (5.5 ГПа; 1400 °С)

Номер	Время, ч	Металл, мг	Графит, мг	CaCO ₃ , мг	Расположение CaCO ₃	Количество затравок
4-15-19	1.5	Fe ₆₄ Ni ₃₆ -1240	175 (диск)	38	Слой у источника углерода (графита)	5
4-19-19*	7	Fe ₆₄ Ni ₃₆ -1240	130 (диск)	38	Слой в виде диска посередине FeNi	5
4-16-21	4	Fe ₆₄ Ni ₃₆ -1335	132 (диск)	40	Слой в виде диска с отверстием в центре посередине FeNi	5
4-25-21	8	Fe ₆₄ Ni ₃₆ -1540	174 (диск)	40	Слой в виде диска с отверстием в центре посередине FeNi	4
4-27-21	2	Fe-360; Ni-40	60 (порошок)	8	Порошок карбоната перемешан с порошком графита	нет
4-33-21	1.5	Fe-360; Ni-40	80 (порошок)	44	Порошок карбоната перемешан с порошком графита	нет
4-36-21	7	Fe-360; Ni-40	80 (порошок); 860 (диск)	44	Порошок карбоната перемешан с порошком графита	9

Примечание. *Сонин и др., 2020

соответствуют 4.84 ГПа и 1160°C. В качестве затравочных кристаллов использовали алмазы, синтезированные в системе Fe,Ni (36 мас. %) – графит при высоких *PT*-параметрах.

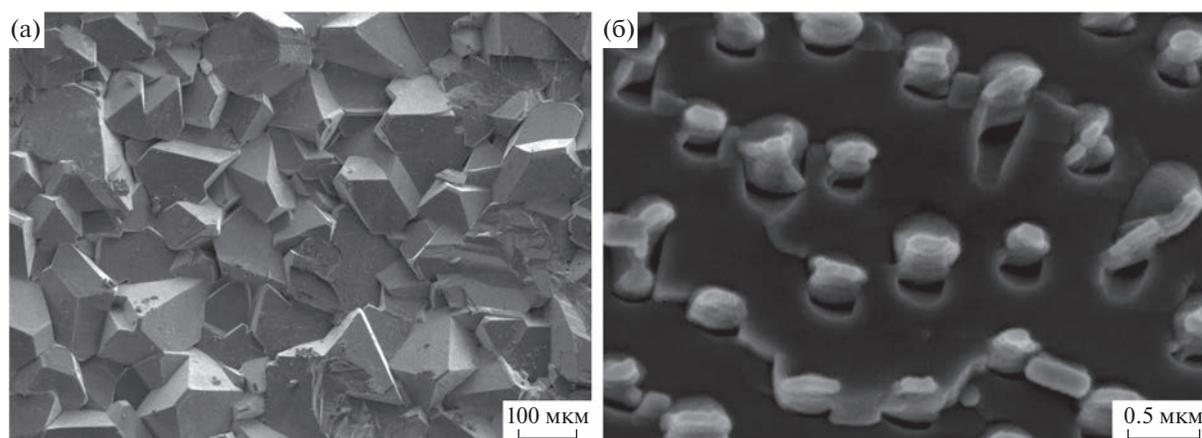
После опыта образец исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN Orsay Holding), оборудованном системой микроанализа INCA Energy 450+ Xmax-80 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd.) в ЦКП ИГМ СО РАН, и на сканирующем электронном микроскопе I540 XB Crossbeam, Carl Zeiss в ЦКП “Наноструктуры” СО РАН по стандартной процедуре.

КР-спектроскопические исследования проводили на спектрометре Horiba Lab Ram HR 800. Возбуждение проводилось твердотельным Nd YAG лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 50 мВт. Регистрация спектра производилась полупроводниковым детектором Endor, охлаждаемым по методу Пелтье. Для локализации точки в анализируемом включении использована конфокальная система спектрометра на базе микроскопа OLYMPUS VX-41 с объективом 100× с большой числовой апертурой. Время накопления сигнала и размер конфокальной диафрагмы варьировали в зависимости от размеров анализируемой фазы. При работе с КР-спектрами использовали программный пакет Origin 8.

Валовый состав летучих компонентов из флюидных включений, извлеченных при ударном разрушении алмазов, был определен методом беспирилизной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific (USA) DSQ II MS/Focus GC в ИГМ СО РАН (Tomilenko et al., 2015; Sobolev et al., 2019a, b). Алмазы помещали в специальное устройство, включенное онлайн в газовую схему

хроматографа перед аналитической колонкой, затем они прогревались при температуре 140–160°C в течение 133 минут в токе газа-носителя – гелия (чистота 99.9999%, начальное давление 45 кПа). Разделение выделившейся газовой смеси на компоненты осуществлялось на капиллярной аналитической колонке Restek Rt-Q-BOND (неподвижная фаза – 100% дивинилбензол, длина – 30 м, внутренний диаметр – 0.32 мм, толщина неподвижной фазы – 10 мкм). Масс-спектры ионизации электронным ударом по полному ионному току получены на квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме Full Scan. Старт анализа синхронизировался с моментом разрушения алмазов.

Интерпретация хромато-масс-спектрометрических данных с идентификацией пиков и выделением из перекрывающихся пиков отдельных компонентов проводилась как с использованием программного обеспечения AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) версии 2.73, так и в ручном режиме с коррекцией фона по библиотекам масс-спектров NIST 2020 и Wiley 12 с помощью программы NIST MS Search версии 2.4, параметры поиска стандартные. Относительные концентрации летучих компонентов в разделяемой смеси устанавливались методом нормирования: сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнивалась к 100%, а по величине площади отдельного компонента определялось его относительное процентное содержание в анализируемой смеси. Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме с использованием Qual Browser 1.4 SR1 из пакета программ Xcalibur. Данная методика пригодна для обнаружения следовых содержаний индивидуальных летучих компо-



Фиг. 2. Синтезированные алмазы, образовавшиеся в графитовом слое – источнике углерода (эксперимент 4-19-19): (а) – общий вид алмазного агрегата; (б) – захват включений растущей гранью кристалла алмаза. СЭМ-изображения сделаны во вторичных электронах.

нентов уже от десятков фемтограмм (10^{-15} г). Методика ГХ-МС анализа детально изложена в (Sonin et al., 2022).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Твердые фазы

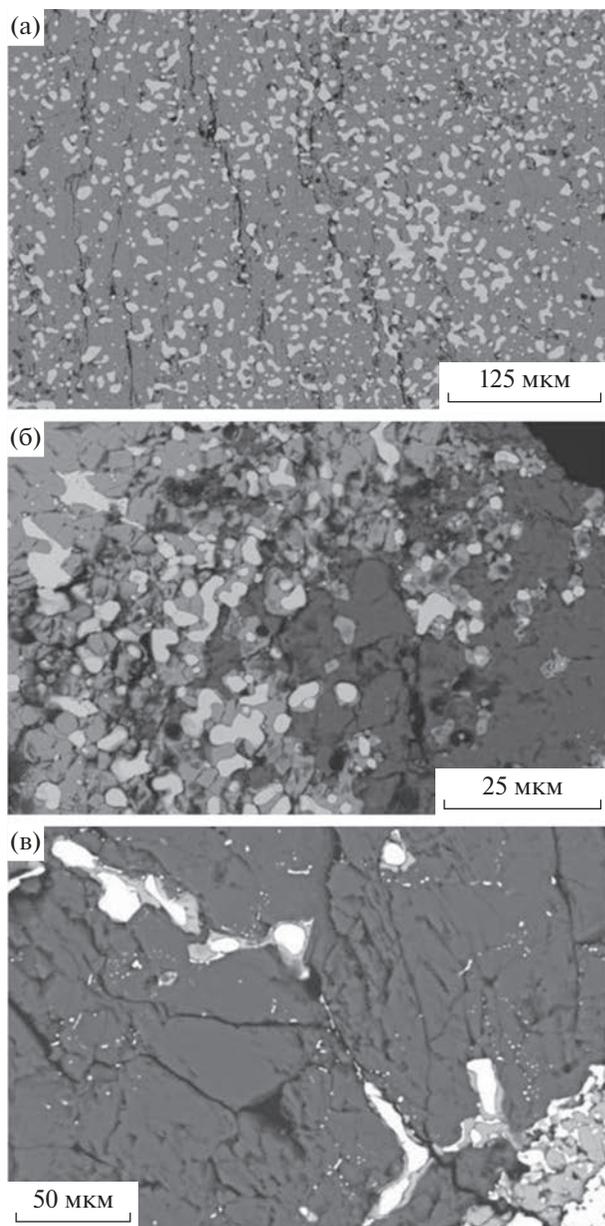
При расположении слоя CaCO_3 между графитом и металлом (эксперимент 4-15-19 длительность 90 минут) взаимодействия при параметрах опыта не произошло. Слой карбоната механически легко отделился от графита и металла. При расположении слоя CaCO_3 между слоями FeNi и увеличении длительности до 7 часов (эксперимент 4-19-19) в образце в слое графита образовался друзовый агрегат остросереберных и гладкогранных кристаллов алмаза октаэдрического габитуса (фиг. 2). В отличие от эксперимента 4-15-19, в указанном опыте графит полностью превратился в алмаз вследствие непосредственного контакта графита с металлом. Следов растворения на кристаллах алмаза не обнаружено, то есть массоперенос углерода в более холодную зону ростового объема не происходил. Очевидно, данный факт – следствие присутствия карбонатного слоя в образце, препятствовавшего массопереносу углерода.

В карбонатном слое диагностирован арагонит (КР-линии 1084, 1009, 710, 272, 149 cm^{-1}), сложные Ca,Fe -оксиды (CaFeO_2 , CaFe_2O_3) с незначительными примесями Mn , Ni и Cr , а также карбидная фаза, по дефициту углерода в анализах соответствующая $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$. Карбонатный слой имел выраженную текстуру: арагонит, в основном, сохранился в нижней части; средняя часть, наряду с арагонитом, состояла из Ca,Fe -оксидов и карбидной фазы, а верхняя часть состояла из карбида и Ca,Fe -оксидов без арагонита (фиг. 3). То есть металлический расплав под действием си-

лы тяжести проникал в карбонат сверху, взаимодействуя с ним с образованием Ca,Fe -оксидов и выделением CO_2 . Но процесс не завершился полностью, о чем свидетельствует присутствие арагонита. Можно также предположить реакцию восстановления углерода из CO_2 , поскольку установлено присутствие карбида $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$.

Металлический слой, располагавшийся выше относительно карбонатной перегородки, имел эвтектидную структуру, выполненную двумя фазами, отвечающими по составу тэниту (Ni – 52.59–55.45 мас. %; Fe – 44.11–47.13 мас. %) и карбиду $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$ (Fe – 66.84–70.45 мас. %; Ni – 22.84–26.34 мас. %). Рост алмаза на затравочные кристаллы не имел места. То есть насыщение углеродом произошло только до образования карбида $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$, так как не обнаружен карбид типа $(\text{Fe,Ni})_7\text{C}_3$, который стабилен в системе при данных *PT*-параметрах (Gromilov et al., 2019).

В следующем эксперименте (4-16-21; 4 часа) в центре слоя CaCO_3 было сделано сквозное отверстие диаметром 1 мм (фиг. 1). В результате получили полный синтез алмаза в источнике углерода и нарост на затравки толщиной в несколько микрометров. В эксперименте 4-25-21 (8 часов) увеличили массоперенос углерода с источника углерода (графитового слоя) на подложку с затравками при сохранении диаметра отверстия в карбонатном слое в 1 мм. В результате в более холодной зоне ростового объема образовался друзовый алмазный агрегат, состоящий из кристаллов, выросших на затравки, и спонтанно образованных кристаллов. Размер кристаллов, выросших на затравках, достигал 1.5 мм (фиг. 4а). Алмазы – гладкогранные, остросереберные индивиды октаэдрического габитуса с второстепенными гранями $\{100\}$, $\{311\}$, $\{110\}$ (фиг. 4б).



Фиг. 3. Микрофотографии карбонатного слоя в вертикальном разрезе (эксперимент 4-19-19): (а) – верхняя часть; (б) – средняя часть; (с) – нижняя часть. Светлые участки – металлический сплав, серые – Са, Fe-оксид, темные – арагонит. СЭМ-изображения сделаны в отраженных электронах.

При перемешивании порошков компонентов (эксперименты 4-27-21, 4-33-21, 4-36-21) валовый состав отличался по количеству CaCO_3 и графита (фиг. 1; табл. 1). Во всех экспериментах осуществлен синтез алмаза, при этом максимальный эффект по количеству образованных алмазов получен в опыте 4-36-21. В экспериментах без дополнительного источника углерода в виде диска – графитового слоя (4-27-21, 4-33-21) – в объеме образцов присутствовали октаэдрические алмазы размером до

300 мкм (фиг. 5). Введение источника углерода в виде слоя графита (4-36-21) и увеличение длительности эксперимента привело к значительному увеличению массопереноса углерода в холодную зону ростового объема с образованием агрегата кристаллов алмаза (фиг. 5б). В объеме образцов кристаллы алмаза концентрировались вместе с новообразованными оксидными фазами и непрореагировавшим карбонатом (фиг. 5д, е). На октаэдрических гранях алмазов присутствовали относительно толстые слои роста с торцами, имеющими сложную конфигурацию (фиг. 5в, г). Это свидетельствует о возможном влиянии примесей, препятствующих распространению слоев роста по граням кристаллов аналогично изображенному на фиг. 2б.

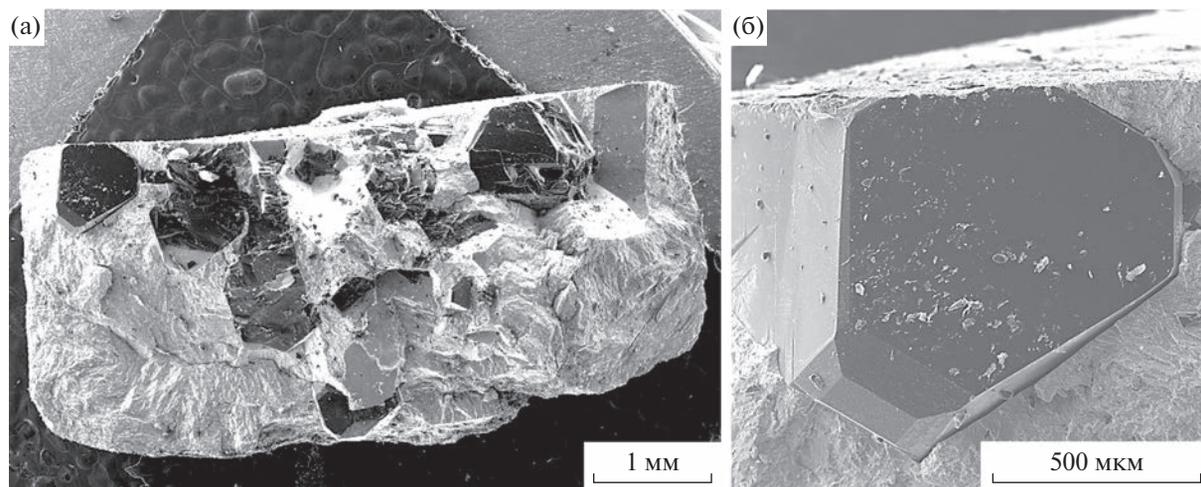
Флюидная фаза

В таблице 2 и на фиг. 6–10 представлены результаты ГХ-МС анализа флюидной фазы из включений в выращенных алмазах. В составе флюидной фазы диагностированы углеводородные соединения: алифатические, циклические, гетероциклические и кислородсодержащие. Подчиненное значение имеют азот- и серосодержащие соединения. Относительно высокие содержания во флюидной фазе имеют неорганические компоненты: CO_2 , H_2O .

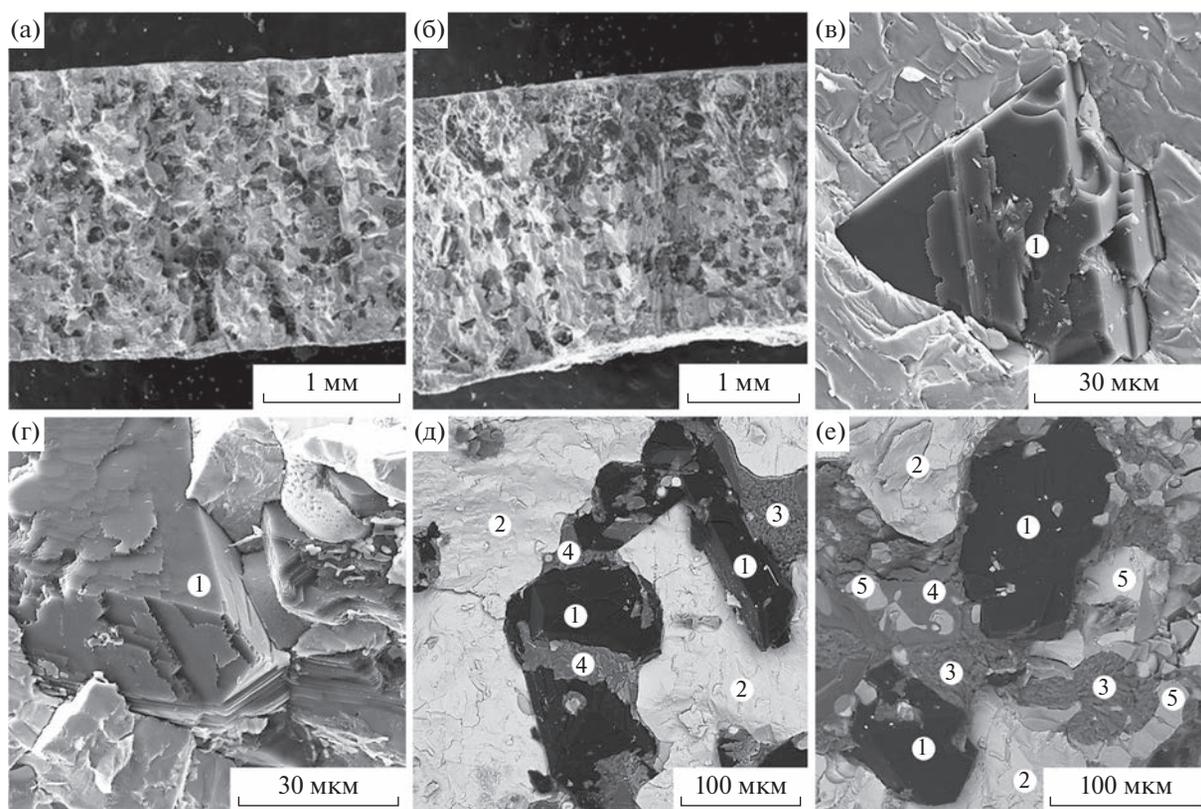
Состав флюидных включений, захваченных алмазами при росте, зависит от схемы сборки ростового объема в экспериментах. Разительно отличается и отношение $\text{H}/(\text{O} + \text{H})$: 0.66 (опыт 4-19-19), 0.73 (4-25-21), 0.83 (4-36-21), то есть в данном ряду значительно увеличивается восстановленность флюидной фазы. В опыте 4-19-19 анализировались алмазы, образованные в источнике из графита и перекристаллизованные на месте без переноса в холодную зону ростового объема. Состав включений характеризуется очень высоким содержанием CO_2 (46.3 отн. %) и H_2O (20.0 отн. %) при относительно невысоком количестве углеводородов. Состав включений в алмазах, выращенных на затравках, из опыта 4-25-21 изменился в сторону увеличения количества кислородсодержащих углеводородов и уменьшения CO_2 (30.2 отн. %) и H_2O (5.1 отн. %). Но особенно сильно эта тенденция проявилась в эксперименте 4-36-21. Резко выросло относительное содержание кислородсодержащих углеводородов (до 53.2 отн. %) при значительном уменьшении количества CO_2 (12.5 отн. %) и особенно H_2O (0.6 отн. %).

ОБСУЖДЕНИЕ

Возможны два варианта участия карбонатов в генезисе алмазов в мантии Земли. Первый вари-



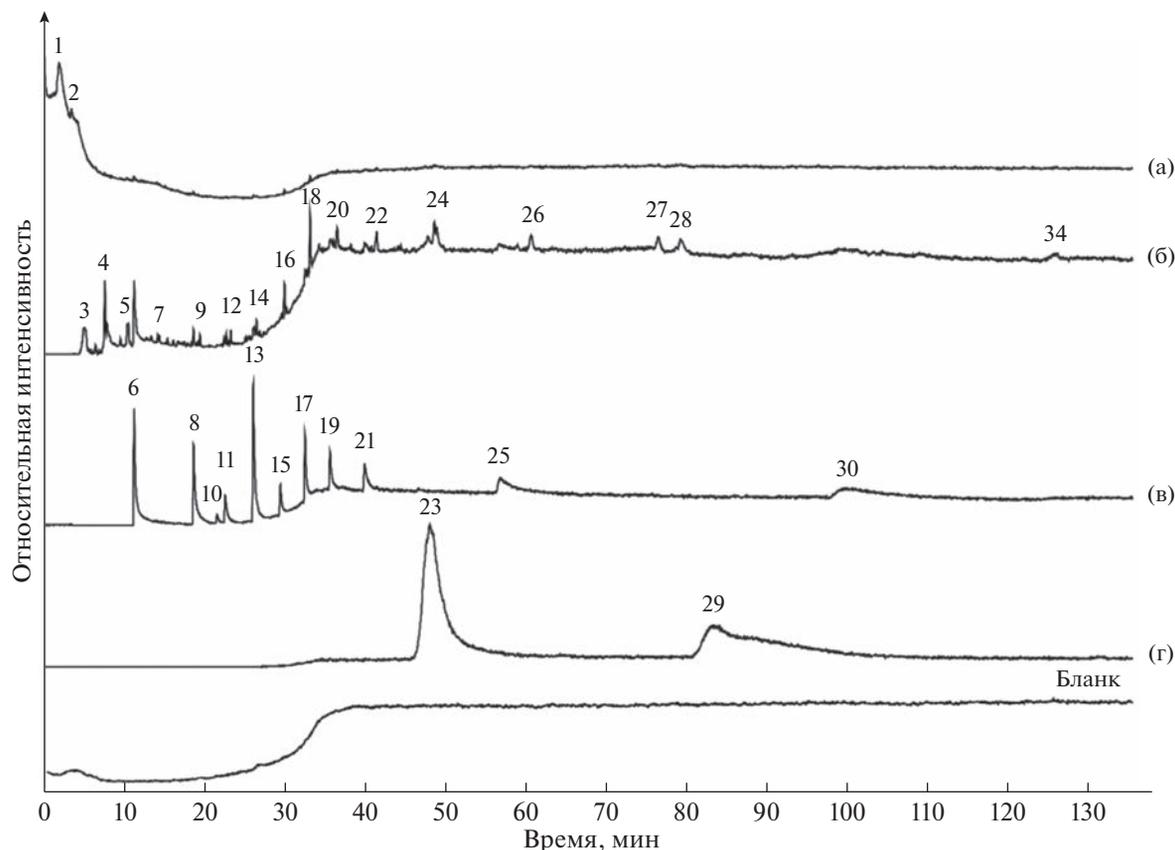
Фиг. 4. Образец из эксперимента 4-25-21: (а) – общий вид образца; (б) – отдельный выросший на затравку кристалл алмаза. СЭМ-изображения сделаны во вторичных электронах.



Фиг. 5. Образцы из экспериментов 4-33-21 (а) и 4-36-21 (б), темные вкрапления – кристаллы алмаза: (в) – кристалл алмаза (эксперимент 4-33-21); (г) – сросток кристаллов алмаза (эксперимент 4-33-21); (д, е) – фазовые взаимоотношения в образце 4-36-21: 1 – алмаз; 2 – металлический сплав; 3 – карбонат; 4 – Ca,Fe-оксид; 5 – магнетит. СЭМ-изображения сделаны во вторичных электронах (а, б, в, г) и в отраженных электронах (д, е).

ант связан с кристаллизацией алмаза из графита в карбонатных расплавах, аналогично реализованному в экспериментальных исследованиях (Akai-shi et al., 1990; Kanda et al., 1990 и др.). Образование алмаза при высоких *PT*-параметрах в системе

графит–карбонатный расплав, как и в системе графит–металлический расплав, как считается, происходит по раствор-расплавному механизму (Litvin, 2017). Но, вследствие большой разницы в величине растворимости углерода, гомогенная



Фиг. 6. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, выделившихся из флюидных включений при ударном разрушении алмазов (Алмаз-1), полученных в источнике ниже карбонатной перегородки в эксперименте 4-19-19 в системе Fe,Ni–графит–CaCO₃ (перегородка в виде CaCO₃-слоя). Хроматограмма (а) по полному ионному току (TIC) и реконструированные ионные хроматограммы по току ионов: б – m/z (43+57+71+85); в – m/z 60; г – m/z 149.

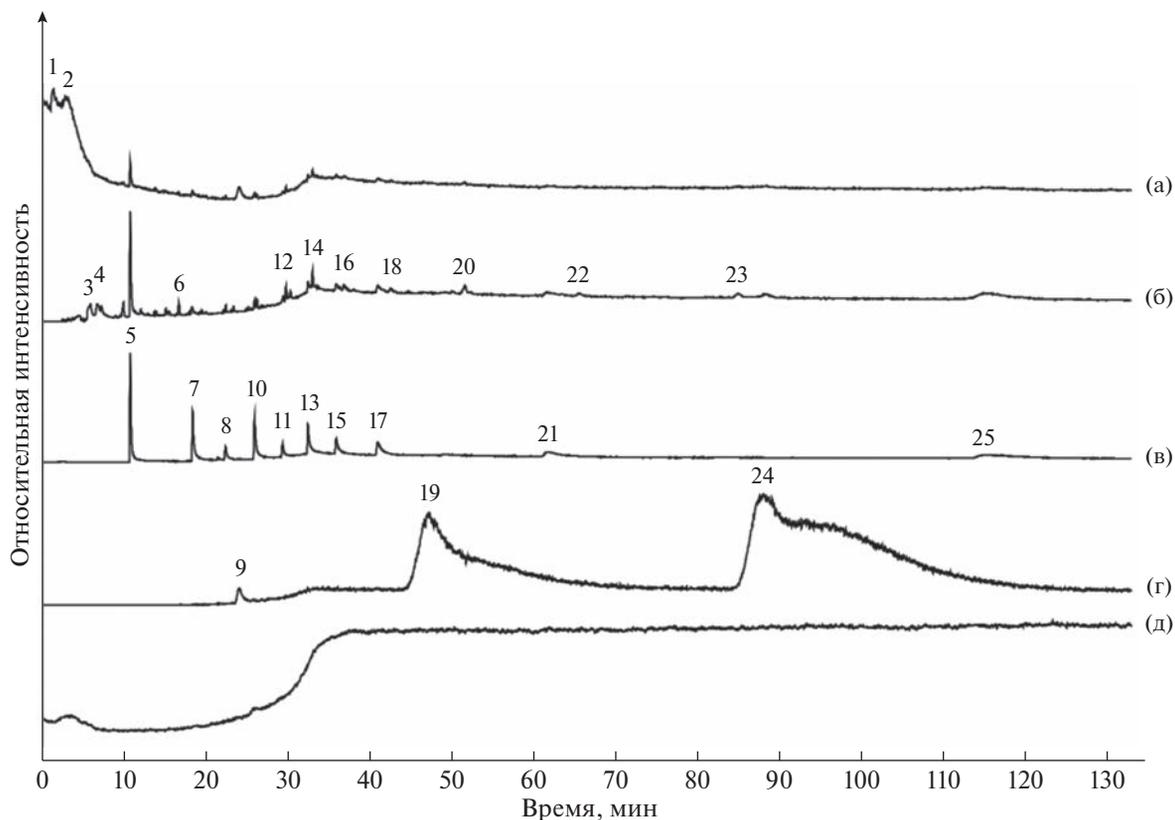
1. Диоксид углерода (CO₂); 2. Вода (H₂O); 3. Ацетальдегид (C₂H₄O); 4. Ацетон (C₃H₆O); 5. Бутаналь (C₄H₈O); 6. Уксусная кислота (C₂H₄O₂); 7. Пентаналь (C₅H₁₀O); 8. Бутановая кислота (C₄H₈O₂); 9. Октан (C₈H₁₈); 10. 3-Метилбутановая кислота (C₅H₁₀O₂); 11. Пентановая кислота (C₅H₁₀O₂); 12. Гептаналь (C₇H₁₄O); 13. Гексановая кислота (C₆H₁₂O₂); 14. Октаналь (C₈H₁₆O); 15. Гептановая кислота (C₇H₁₄O₂); 16. Нонаналь (C₉H₁₈O); 17. Октановая кислота (C₈H₁₆O₂); 18. Деканаль (C₁₀H₂₀O); 19. Нонановая кислота (C₉H₁₈O₂); 20. Ундеканаль (C₁₁H₂₂O); 21. Декановая кислота (C₁₀H₂₀O₂); 22. Тетрадекан (C₁₄H₃₀); 23. 2-(2-Метилпропил)-3,5-ди(1-метилэтил)пиридин (C₁₅H₂₅N); 24. Тридеканаль (C₁₃H₂₆O); 25. Додекановая кислота (C₁₂H₂₄O₂); 26. Тетрадеканаль (C₁₄H₂₈O); 27. 2-Пентадеканон (C₁₅H₃₀O); 28. Пентадеканаль (C₁₅H₃₀O); 29. Ацетат 3-нитробензоэтанола (C₁₀H₁₁NO₄); 30. Тетрадекановая кислота (C₁₄H₂₈O₂); 31. γ-Тетрадекалактон (C₁₄H₂₆O₂).

нуклеация алмаза в системе графит–расплав FeNi при давлении 5–7 ГПа происходит за первые минуты (и даже секунды) процесса, а в присутствии карбонатного расплава данный процесс замедляется в значительной степени.

Например, в работе (Пальянов и др., 1998) установили следующие временные параметры гомогенной нуклеации алмаза в системах графит–карбонаты при 7 ГПа и 1700–1750°C: в системе графит–CaCO₃ синтез алмаза произошел в течение 15 часов (при меньшей длительности экспериментов образования алмаза не было); в системе графит–(Ca,Mg)CO₃ индукционный период составил 4 часа; в системе с MgCO₃ – 18 часов. В исследовании (Sato et al., 1999) синтез алмаза при давлении 7.7 ГПа в системе MgCO₃ (60 мол. %)–

CaCO₃–графит при 1900°C произошел за 1 час, при 1800°C – за 8 часов и при 1700°C – за 11 часов. В присутствии чистого MgCO₃ алмазы синтезировали за 1 час при температуре 2000°C, в присутствии чистого CaCO₃ – за 6 часов при 1800°C и за 1 час при 2000°C.

Уменьшение *PT*-параметров синтеза алмаза возможно в расплавах легкоплавких щелочных карбонатов. Так, в исследовании (Palyanov et al., 1999) удалось синтезировать алмазы в присутствии расплава Na₂CO₃ при 5.7 ГПа и 1420°C в эксперименте длительностью 30 часов. Еще более сильно параметры образования алмаза снижаются при добавлении в ростовую систему флюида (до 1150°C), что соответствует минимальным величинам температуры и давления при синтезе в



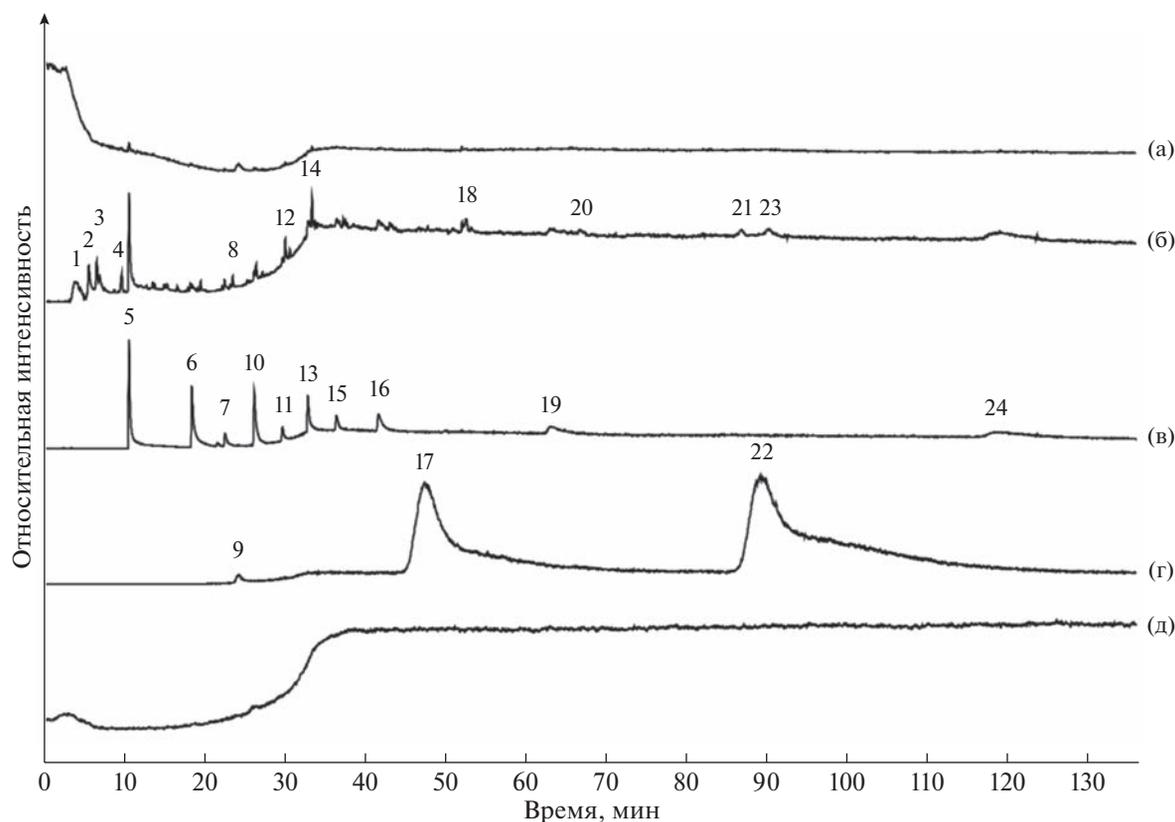
Фиг. 7. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, выделившихся из флюидных включений при механическом разрушении алмазов (Алмаз-II), полученных в эксперименте 4-25-21 в верхней части ростового объема (выше карбонатного слоя) в системе Fe,Ni–графит–CaCO₃. Хроматограмма (а) по полному ионному току (ТИС) и реконструированные ионные хроматограммы по току ионов: б – m/z (43+57+71+85); в – m/z 60; г – m/z 149; д – бланк.

1. Диоксид углерода (CO₂); 2. Вода (H₂O); 3. Ацетонитрил (C₂H₃N); 4. Ацетон (C₃H₆O); 5. Уксусная кислота (C₂H₄O₂); 6. 2-Оксопропанамид (C₃H₅NO₂); 7. Бутановая кислота (C₄H₈O₂); 8. Пентановая кислота (C₅H₁₀O₂); 9. Фенол (C₆H₆O); 10. Гексановая кислота (C₆H₁₂O₂); 11. Гептановая кислота (C₇H₁₄O₂); 12. Нонаналь (C₉H₁₈O); 13. Октановая кислота (C₈H₁₆O₂); 14. Деканаль (C₁₀H₂₀O); 15. Нонановая кислота (C₉H₁₈O₂); 16. Ундеканаль (C₁₁H₂₂O); 17. Декановая кислота (C₁₀H₂₀O₂); 18. Додеканаль (C₁₂H₂₄O); 19. 4-Формилбензойная кислота (C₈H₃O₃); 20. 2-Тридеканон (C₁₃H₂₆O); 21. Додекановая кислота (C₁₂H₂₄O₂); 22. 2-Тетрадеканон (C₁₄H₂₈O); 23. 2-Пентадеканон (C₁₅H₃₀O); 24. (3S)-3-(2-Метокси-4-метилфенил)бутановая кислота (C₁₂H₁₆O₃); 25. Тетрадекановая кислота (C₁₄H₂₈O₂).

системе FeNi–графит (Fukunaga et al., 1999), но при этом сильно увеличивается инкубационный период нуклеации (до 120 часов) (Palyanov et al., 1999).

Теоретически графит/алмаз и карбонаты совместно могут присутствовать только при температуре и давлении моновариантных равновесий, соответствующих буферным ассоциациям EMOG или EMOD. Существование карбонатов в области стабильности графита/алмаза или, наоборот, присутствие элементного углерода в области стабильности карбонатов термодинамически запрещено (Stagno, Frost, 2010; Stagno et al., 2015). Совместное их существование определяется кинетикой процессов с участием этих углеродсодержащих фаз. Но, как было показано выше, кинетически более вероятным случаем является образование алмаза в системе графит–расплав FeNi.

Второй вероятный вариант участия карбонатов в процессе генезиса алмазов связан с процессами декарбонатизации, приводящими к появлению элементного углерода (графита или алмаза), например, в результате субдукции в восстановленную мантию, в условиях стабильности металлических железосодержащих фаз (расплавов). В таком случае карбонаты выступают как источник углерода в процессе алмазообразования. Данный механизм экспериментально апробирован в (Чепуров и др., 2011) при исследовании взаимодействия Fe и CaCO₃. Обнаружено, что в результате реакции образуются Ca,Fe-оксиды и графит (эксперименты проведены при *PT*-параметрах термодинамической стабильности графита). Восстановление карбоната магния при взаимодействии с металлом в свободном состоянии (Fe,Ni) с образованием оксидной фазы (Mg,Fe-оксид) и элементного углерода в виде алмаза экспериментально установле-



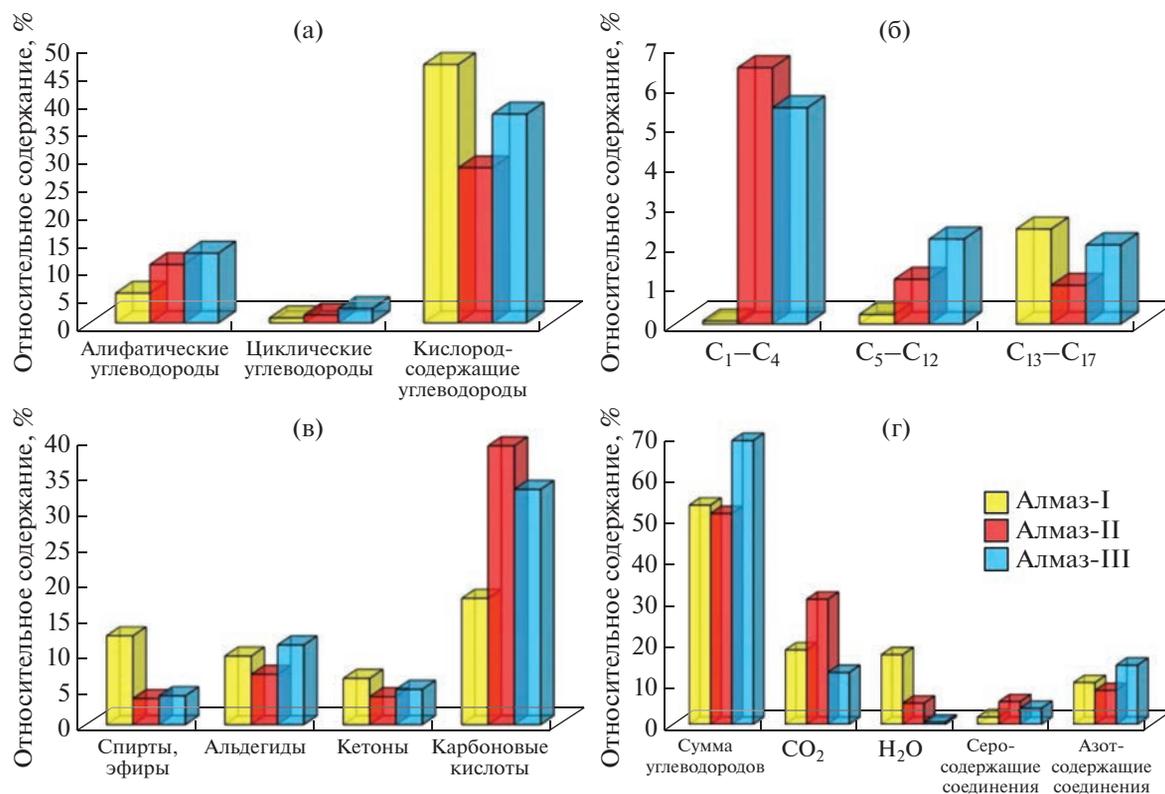
Фиг. 8. Результаты ГХ-МС анализа летучих компонентов, выделившихся из флюидных включений при механическом разрушении алмазов (Алмаз-III) из эксперимента 4-36-19, полученных в системе Fe,Ni–графит–CaCO₃ (исходная шихта представлена смесью металла (Fe,Ni), графита и карбоната (CaCO₃)). Хроматограмма (а) по полному ионному току (ПИС) и реконструированные ионные хроматограммы по току ионов: б – m/z (43+57+71+85); в – m/z 60; г – m/z 149; д – бланк.

1. Ацетальдегид (C₂H₄O); 2. Изоциановая кислота (CHNO); 3. Пропаналь (C₃H₆O); 4. Бутаналь (C₄H₈O); 5. Уксусная кислота (C₂H₄O₂); 6. Бутановая кислота (C₄H₈O₂); 7. Пентановая кислота (C₅H₁₀O₂); 8. Нонан (C₉H₂₀); 9. Фенол (C₆H₆O); 10. Гексановая кислота (C₆H₁₂O₂); 11. Гептановая кислота (C₇H₁₄O₂); 12. Ундекан (C₁₁H₂₄); 13. Октановая кислота (C₈H₁₆O₂); 14. Деканаль (C₁₀H₂₀O); 15. Нонановая кислота (C₉H₁₈O₂); 16. Декановая кислота (C₁₀H₂₀O₂); 17. 4-Формилбензойная кислота (C₈H₈O₃); 18. 1-Пентадецен (C₁₅H₃₀); 19. Додекановая кислота (C₁₂H₂₄O₂); 20. 2-Тетрадеканон (C₁₄H₂₈O); 21. 2-Пентадеканон (C₁₅H₃₀O); 22. (3S)-3-(2-Метокси-4-метилфенил)бутановая кислота (C₁₂H₁₆O₃); 23. Пентадеканаль (C₁₅H₃₀O); 24. Тетрадекановая кислота (C₁₄H₂₈O₂).

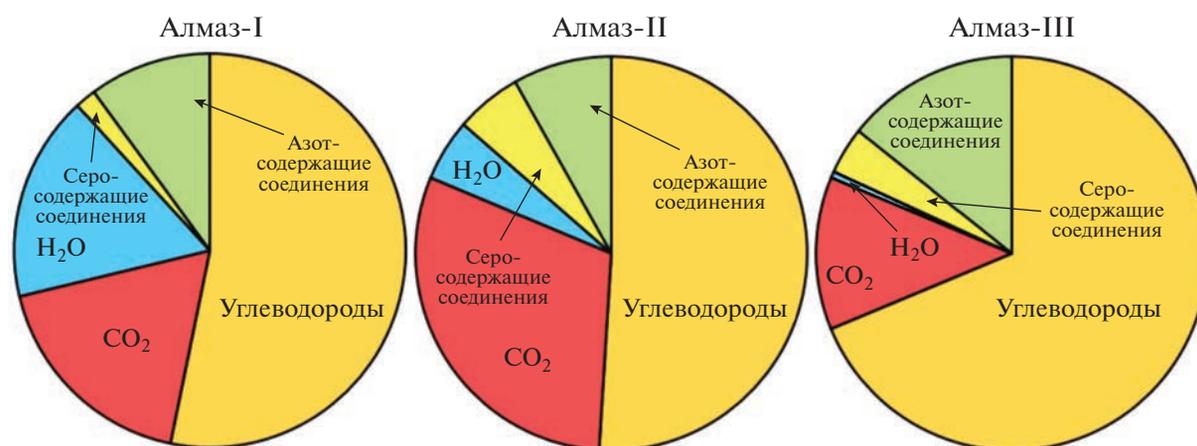
но при сверхвысоких давлениях (14 и 23 ГПа), соответствующих глубокой мантии (Rohrbach, Schmidt, 2011).

Позднее алмазы были синтезированы в системе Fe–Mg_{0,9}Ca_{0,1}CO₃ при 6.5–7.5 ГПа и температурах выше 1300°C (Palyanov et al., 2013). При более низких температурах образовывался графит. В продуктах экспериментов присутствовали карбид железа (Fe₃C) и магниевюстит. Декарбонатизацию MgCO₃ при 6 ГПа в диапазоне 1000–1600°C с образованием Fe₃C, магниевюстит и графита осуществили в работе (Мартirosян и др., 2015), но алмаз не был получен. Эти же авторы изучали декарбонатизацию CaCO₃ при аналогичных *PT*-параметрах (Martirosyan et al., 2015). В продуктах экспериментов присутствовали карбиды Fe₃C и Fe₇C₃, оксид (Ca,Fe)O, графит. Алмаз также не был синтезирован.

Важно подчеркнуть, что при декарбонатизации в условиях прогрессивного увеличения давления и, особенно, температуры первоначально образуется графит, а потом уже возможна кристаллизация алмаза. То есть кристаллизация алмаза происходит не при реакциях декарбонатизации непосредственно, а через стадию образования графита. Этот процесс сложный и многостадийный. Промежуточными стадиями в данном процессе являются реакции карбидообразования и кристаллизации графита, причем графит появляется даже при *PT*-параметрах термодинамической стабильности алмаза (Мартirosян и др., 2015; Palyanov et al., 2013; Martirosyan et al., 2015). Но лимитирующей стадией всего процесса является стадия собственно декарбонатизации – разложения карбонатов на оксиды и CO₂. Если в металл-графитовых системах синтез алмаза проис-



Фиг. 9. Относительное содержание летучих из флюидных включений в алмазах, полученных в системе Fe,Ni–графит–CaCO₃: (а) – алифатические, циклические и кислородсодержащие углеводороды; (б) – “легкие” (C₁–C₄), “средние” (C₅–C₁₂) и “тяжелые” (C₁₃–C₁₇) предельные углеводороды (парафины); (в) – кислородсодержащие углеводороды (спирты и эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты); (г) – сумма углеводородов, углекислота, вода, азот- и серосодержащие соединения. Алмаз-I – алмаз из эксперимента 4-19-19; Алмаз-II – алмаз из эксперимента 4-25-21; Алмаз-III – алмаз из эксперимента 4-36-19.



Фиг. 10. Относительное содержание углеводородов (HCs), углекислоты, воды и азот- и серосодержащих соединений из флюидных включений в алмазах, полученных в системе Fe,Ni–графит–CaCO₃. Алмаз-I – алмаз из эксперимента 4-19-19; Алмаз-II – алмаз из эксперимента 4-25-21; Алмаз-III – алмаз из эксперимента 4-36-19.

ходит в течение первых минут, то скорость гомогенной нуклеации алмаза при разложении карбонатов, судя по данным (Palyanov et al., 2013), по крайней мере на три порядка медленнее.

Как указывалось выше, в субдукционных процессах допускается участие во флюиде углеводородных компонентов, более сложных, чем метан (до C₄) (Tao et al., 2018), и кислородсодержащих

Таблица 2. Состав (отн. %) летучих компонентов, выделившихся при механическом разрушении алмазов из экспериментов в системе FeNi–графит–CaCO₃ (по данным газовой хромато–масс–спектрометрии)

Название	MW*	Алмаз-I	Алмаз-II	Алмаз-III
Алифатические углеводороды:		9.69	10.5	12.6
Алканы (C _n H _{2n+2})	16-254	9.02	8.5	9.6
Алкены (C _n H _{2n})	42-210	0.67	2.0	3.0
Циклические углеводороды:		0.88	1.4	2.6
Циклоалканы (нафтены), циклоалкены (C ₆ H ₁₀ –C ₁₀ H ₁₆)	82-136	0.04	–	–
Арены (C ₆ H ₆ –C ₁₅ H ₂₄)	78-204	0.84	1.4	2.6
Кислородсодержащие углеводороды:		16.55	39.0	53.2
Спирты и эфиры (C _n H _{2n+2} O–C ₁₃ H ₂₄ O ₄)	32-244	4.82	3.6	4.0
Альдегиды (C ₂ H ₄ O–C ₁₆ H ₃₂ O)	44-240	6.61	7.0	11.2
Кетоны (C ₃ H ₆ O–C ₁₆ H ₃₂ O)	58-240	2.21	4.0	5.0
Карбоновые кислоты (C ₂ H ₄ O ₂ –C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	60-228	2.91	24.4	33.0
Гетероциклические соединения:		0.20	0.20	0.30
Диоксаны (C ₄ H ₈ O ₂)	88	0.01	0.02	0.14
Фураны (C ₅ H ₆ O–C ₁₃ H ₂₂ O)	82-194	0.19	0.18	0.16
Азотсодержащие соединения (N₂–C₁₅H₂₅N)	28-219	5.9	8.2	14.2
Серосодержащие соединения (H₂S–C₁₃H₂₂S)	34-210	0.48	5.4	4.0
CO ₂	44	46.3	30.2	12.5
H ₂ O	18	20.0	5.1	0.6
Количество определенных компонентов		186	188	179
H/(O + H)		0.66	0.73	0.83
Алканы/Алкены		13.5	4.3	3.2

Примечание. * MW – номинальная масса.

Алмаз-I – алмаз из источника в опыте 4-19-19 в системе Fe, Ni–графит–CaCO₃ (сплошная перегородка); Алмаз-II – алмаз из верхней части ростового объема (выше карбонатной перегородки) из опыта 4-25-21 в системе Fe, Ni–графит–CaCO₃; Алмаз-III – алмаз из опыта 4-36-21 в системе Fe, Ni–графит–CaCO₃ [исходная шихта представлена смесью металла (Fe, Ni), графита и карбоната (CaCO₃)].

соединений, таких как уксусная кислота и ацетаты (Sverjensky et al., 2014). В комментарии (Ague, 2014) к статье (Sverjensky et al., 2014) указывалось, что для подтверждения такой возможности необходимо тестировать флюидные включения, захваченные природными минералами, включая алмазы, и случаи обнаружения углеводородов в эксперименте при мантийных условиях. Действительно, углеводороды, включая тяжелые (до C₁₆), и их кислородсодержащие производные были диагностированы во флюидной фазе при взаимодействии карбонатов CaCO₃ и MgCO₃ с железом (Сонин и др., 2014), а также в системе графит–серпентин–железо (Tomilenko et al., 2015). Тяжелые углеводороды, а также кислород-, азот-, серосодержащие органические соединения были диагностированы во флюидных включениях в синтезированных алмазах (Томиленко и др., 2018б), а также в природных алмазах (Томиленко и др., 2018а; Sobolev et al., 2019а, б).

Состав летучих, выделившихся из алмазов в экспериментах в системе FeNi–графит–CaCO₃, резко контрастирует с составом летучих из алмазов, выращенных в системе FeNi–графит без карбонатного материала. Для последних характерно высокое содержание углеводородов и их производных (до 86 отн. %) при небольшом количестве легких углеводородов метан–бутан (0.1–0.8 отн. %) и низком содержании CO₂ (3–9 отн. %), а отношение H/(O + H) достигает величины 0.95 (Томиленко и др., 2018б). Высокое относительное содержание CO₂ во флюидной фазе в системе с CaCO₃, как и пониженные значения H/(O + H), несомненно, вызвано разложением карбонатного вещества с выделением CO₂.

Пониженные значения H/(O + H) фиксируются во флюидной фазе во включениях в алмазах, кристаллизующихся в FeNi–графитовой ростовой системе в присутствии силикатов. Введение силикатных компонентов в виде оливина или ба-

зальта до 5 мас. % по отношению к FeNi-сплаву не препятствует росту алмазов (Федоров и др., 2008; Cherupov et al., 2020a). При этом кристаллизуются алмазы октаэдрического габитуса, морфологически подобные алмазам из кимберлитов, с включениями, состоящими из силикатных, оксидных минералов совместно с FeNi-сплавом. Кроме того, они захватывают флюидные включения, состоящие в основном из углеводородов, включая тяжелые, и их производных, включая кислород-, азот- и серосодержащие, а также кремнийогранических соединений (Томиленко и др., 2021). Содержание CO₂ достигает 16 отн. %, а отношение Н/(О + Н) находится в интервале 0.80–0.84.

ГХ-МС анализы природных алмазов пока немногочисленны (Томиленко и др., 2018a; Sobolev et al., 2019a, b), но, тем не менее, они уже сейчас позволяют утверждать, что природные алмазы кристаллизовались в обстановках с разным флюидным режимом, в среде, обогащенной углеводородами, включая тяжелые, и при подчиненном значении неорганических соединений (H₂O, CO₂). В природных алмазах также наблюдается корреляция, присущая синтетическим кристаллам: имеются алмазы с “существенно углекислотными” (Н/(О + Н) = 0.74) составами флюидных включений и, соответственно, с “существенно углеводородными” (Н/(О + Н) = 0.93) составами флюидных включений (Томиленко и др., 2018a).

Таким образом, полученные экспериментальные результаты в сочетании с данными по флюидным включениям в природных алмазах являются дополнительным свидетельством возможного участия корового карбонатного вещества в процессах алмазообразования при субдукции в глубокую мантию. Обращает также внимание явление сегрегации алмазов вместе с оксидными фазами и карбонатным веществом в экспериментах 4-27-21, 4-33-21, 4-36-21. Перечисленные фазы имеют значительно более низкий удельный вес относительно металлического расплава, поэтому они по аналогии с силикатами должны всплывать в такой гетерогенной системе (Cherupov et al., 2018, 2020b). Это, в свою очередь, увеличивает вероятность сохранности алмазов вследствие незначительной растворимости (или ее отсутствия) в оксидных и карбонатных системах. Данное явление может быть одним из объяснений широкого распространения микроалмазов (менее 0.5 мм) по сравнению с макроалмазами (Haggerty, 2019). Микроалмазы часто не имеют скульптур растворения в отличие от макроалмазов, которые вследствие дезинтеграции мантийных ксенолитов имеют большую вероятность контакта с флюидизированной кимберлитовой магмой с образованием на их поверхности специфических скульптур травления (Сонин и др.,

2004). Находясь непосредственно в мантийных ксенолитах, алмазы не подвергались воздействию процессов растворения или окисления, так как были окружены твердым силикатно-оксидным субстратом в присутствии минимального количества равновесного с алмазом флюида (Жимулев и др., 2004). Поэтому размер кристаллов мог играть существенную роль для сохранности алмазов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Карбонат кальция при взаимодействии с расплавом FeNi при высоких *PT*-параметрах разлагается с образованием Ca, Fe-оксидов и выделением CO₂. В качестве акцессорной фазы может присутствовать магнетит. Вследствие образования твердых продуктов реакции (Ca, Fe-оксидов) при послойном заполнении ростового объема расположение карбоната кальция между графитом и FeNi-расплавом препятствует кристаллизации алмаза в слое графита и переносу углерода на затравочные кристаллы алмаза. При перемешивании компонентов в ростовом объеме происходит синтез и рост алмаза на затравочные кристаллы. Обнаружено явление сегрегации кристаллов алмаза совместно с карбонатом кальция и оксидными фазами – продуктами реакции в объеме металлического расплава.

В составе флюидной фазы, захваченной алмазами при росте в виде включений, диагностированы алифатические, циклические и кислородсодержащие углеводороды, включая тяжелые соединения (C₁₃–C₁₇), CO₂, H₂O, азот- и серосодержащие соединения. Состав флюидной фазы в исследованных алмазах более окисленный в сравнении с составом флюидных включений в алмазах, выращенных в системе FeNi–графит без карбоната. Полученные результаты коррелируют с данными по природным алмазам, среди которых имеются кристаллы с “существенно углекислотными” составами флюидных включений, что свидетельствует о возможном участии корового карбонатного вещества в процессах алмазообразования при субдукции в глубокую мантию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-17-00082).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Жимулев Е.И., Сонин В.М., Федоров И.И., Томиленко А.А., Похиленко Л.Н., Чепуров А.И. Устойчивость алмаза к окислению в экспериментах с минералами из мантийных ксенолитов при высоких *P-T* параметрах // *Геохимия*. 2004. Т. 42. № 6. С. 604–610.

- Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Калинина В.В., Каги Х.* Особенности минералогии кальциевых включений в сублитосферных алмазах // *Геохимия*. 2016. № 10. С. 919–930.
<https://doi.org/10.7868/S0016752516100125>
- Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жарииков В.А.* Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно-карбонатных расплавах в эксперименте при 7–11 ГПа // *Докл. АН*. 1997. Т. 355. № 5. С. 669–672.
- Мартиросян Н.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Отани Э.* Исследование реакций железа с карбонатом кальция при 6 ГПа и 1273–1873 К и их роль при восстановлении карбонатов в мантии Земли // *Геология и геофизика*. 2015. Т. 56. № 9. С. 1681–1692.
<https://doi.org/10.15372/GiG20150908>
- Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф., Соболев Н.В.* Кристаллизация алмаза в системах $\text{CaCO}_3\text{--C}$, $\text{MgCO}_3\text{--C}$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{--C}$ // *Докл. АН*. 1998. Т. 363. № 2. С. 23–233.
- Сонин В.М., Бульбак Т.А., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П.* Синтез тяжелых углеводородов при температуре и давлении верхней мантии Земли // *Докл. АН*. 2014. Т. 454. № 1. С. 84–88.
<https://doi.org/10.7868/S0869565214010216>
- Сонин В.М., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров С.А., Чепуров А.И.* Хроматографическое изучение процесса травления алмазов в расплаве кимберлита в связи с их устойчивостью в природных условиях // *Геология руд. месторождений*. 2004. Т. 46. № 3. С. 212–221.
- Сонин В.М., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Бульбак Т.А., Тимина Т.Ю., Чепуров А.И., Похиленко Н.П.* Кристаллизация алмаза при высоком давлении: относительная эффективность металл-графитовой и металл-карбонатной систем // *Докл. АН*. 2020. Т. 493. № 1. С. 31–36.
<https://doi.org/10.31857/S268673972007018X>
- Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Сонин В.М., Соболев Н.В.* Особенности состава летучих компонентов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *Докл. АН*. 2018а. Т. 481. № 3. С. 310–314.
<https://doi.org/10.31857/S086956520001385-6>
- Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Похиленко Н.П.* Состав углеводородов в синтетических алмазах, выращенных в системе Fe–Ni–C (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *Докл. АН*. 2018б. Т. 481. № 4. С. 422–425.
<https://doi.org/10.31857/S086956520001817-1>
- Томиленко А.А., Чепуров А.А., Сонин В.М., Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Жимулев Е.И., Тимина Т.Ю., Чепуров А.И.* Состав летучих компонентов, захваченных алмазами при росте в металл-углерод-силикатной системе при высоком давлении и температуре // *Геохимия*. 2021. Т. 66. № 9. Р. 799–810.
<https://doi.org/10.31857/S0016752521080082>
- Федоров И.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Логвинова А.М.* Экспериментальное и термодинамическое изучение кристаллизации алмаза и силикатов в металл-силикатно-углеродной системе // *Геохимия*. 2008. № 4. С. 376–386.
- Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.А., Томиленко А.А.* Об образовании элементного углерода при разложении CaCO_3 в восстановительных условиях при высоких P–T параметрах // *Докл. АН*. 2011. Т. 441. № 6. С. 806–809.
<https://doi.org/10.1134/S1028334X11120233>
- Agrosi G., Tempesta G., Mele D., Caggiani M.C., Mangone A., Ventura G.D., Cestelli-Guidi M., Allegretta I., Hutchison M.T., Nimis P., Nestola F.* Multiphase inclusions associated with residual carbonate in a transition zone diamond from Juina (Brazil) // *Lithos*. 2019. V. 350–351: 105279. DOI: . 2019.105279
<https://doi.org/10.1016/j.lithos>
- Ague J.J.* Subduction goes organic // *Nature Geos.* 2014. V. 7. P. 860–861.
- Ague J.J., Nicolescu S.* Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions // *Nat. Geosci.* 2014. V. 7. P. 355–360.
<https://doi.org/10.1038/NGEO2143>
- Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S.* Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure // *J. Crystal Growth*. 1990. V. 104. P. 578–581.
- Anzolini C., Marquardt K., Stagno V., Bindi L., Frost D.J., Pearson D.G., Harris J.W., Hemley R.J., Nestola F.* Evidence for complex iron oxides in the deep mantle from FeNi(Cu) inclusions in superdeep diamond // *PNAS*. 2020. V. 117. № 35. P. 21088–21094.
<https://doi.org/10.1073/pnas.2004269117>
- Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Jansses K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W., Kaminsky F.* Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007. V. 260. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.02.038>
- Brovarone A.V., Sverjensky D.A., Piccoli F., Ressico F., Giovannelli D., Daniel I.* Subduction hides high-pressure sources of energy that may feed the deep subsurface biosphere // *Nat. Comm.* 2020a. V. 11. № 1: 3880.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-17342-x>
- Brovarone A.V., Tumiati S., Piccoli F., Ague J.J., Connolly J.A.D., Beyssac O.* Fluid-mediated selective dissolution of subducting carbonaceous material: Implication for carbon recycling and fluid fluxes at forearc depths // *Chem. Geol.* 2020b. V. 549 (2): 119682.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119682>
- Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L.* Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2010. V. 160. P. 489–510.
<https://doi.org/10.1007/s00410-010-0490-6>
- Buseck P.R., Beyssac O.* From organic matter to graphite: Graphitization // *Elements*. 2014. V. 10 (6). P. 421–426.
<https://doi.org/10.2113/gselements.10.6.421>
- Chanyshev A.D., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Sharygin I.S., Higo Y., Ohtani E.* Transition from melting to carbonization of naphthalene, anthracene, pyrene and coronene at high pressure // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2017. V. 270. P. 29–39.
<https://doi.org/10.1016/j.pepi.2017.06.011>
- Chepurov A.A., Sonin V.M., Dereppe J.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.I.* How do diamonds grow in metal melt together with silicate minerals? An experimental study of diamond morphology // *Eur. J. Mineral.* 2020a. V. 32. P. 41–55.
<https://doi.org/10.5194/ejm-32-41-2020>

- Chepurov A.I., Fedorov I.I., Sonin V.M., Bagryantsev D.G., Osorgin N.Y.* Diamond formation during reduction of oxide– and silicate–carbon systems at high P–T conditions // *Eur. J. Mineral.* 1999. 11 (12). P. 355–362.
- Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Pomazansky B.S., Zemnukhov A.L.* Dissolution of diamond crystals in a heterogeneous (metal–sulfide–silicate) medium at 4 GPa and 1400 // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2018. V. 113. P. 59–67.
<https://doi.org/10.2465/jmps.170526>
- Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.A.* Preservation conditions of CLIPPIR diamonds in the earth’s mantle in a heterogeneous metal–sulfide–silicate medium (experimental modeling) // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2020b. V. 115. P. 236–246.
<https://doi.org/10.2465/jmps.190818>
- Chepurov A., Zhimulev E., Chepurov A., Sonin V.* Where did the largest diamonds grow? The experiments on percolation of Fe–Ni melt through olivine matrix in the presence of hydrocarbons // *Lithos.* 2021. V. 404–405 (3):106437.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106437>
- Daver L., Bureau H., Boulard E., Gaillou E., Cartigny P., Pinti D.L., Belhadj O., Guignot N., Foy E., Esteve I., Baptiste B.* From the lithosphere to the lower mantle: An aqueous-rich metal-bearing growth environment to form type IIb blue diamonds // *Chem. Geol.* 2022. V. 613 (1–2): 121163.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121163>
- Dasgupta R., Hirschmann M.M.* The deep carbon cycle and melting in Earth’s interior // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 298. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.039>
- Debret B., Sverjensky D.* Highly oxidizing fluids generated during serpentinite breakdown in subduction zones // *Sci. Rep.* 2017. V. 7 (1): 10351.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09626-y>
- Duncan M.S., Dasgupta R.* Rise of Earth’s atmospheric oxygen controlled by efficient subduction of organic carbon // *Nat. Geosci.* 2017. V. 10 (5). P. 387–392.
<https://doi.org/10.1038/NGEO2939>
- Evans K.A., Reddy S.M., Tomkins A.G., Crossley R.J., Frost B.R.* Effects of geodynamic setting on the redox state of fluids released by subducted mantle lithosphere // *Lithos.* 2017. V. 278–281. P. 26–42.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.12.023>
- Frost D.J., McCammon C.* The redox state of Earth’s mantle // *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 2008. V. 36. P. 389–420.
<https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124322>
- Fukunaga O., Ko Y.S., Konoue M., Ohashi N., Tsurumi T.* Pressure and temperature control in flat-belt type high pressure apparatus for reproducible diamond synthesis // *Diam. Relat. Mater.* 1999. V. 8. P. 2036–2042.
- Galvez M.E., Beyssac O., Martinez I., Benzerara K., Chaduteau C., Malvoisin B., Malavieille J.* Graphite formation by carbonate reduction during subduction // *Nat. Geosci.* 2013. V. 6. P. 473–477.
<https://doi.org/10.1038/NGEO1827>
- Gorce J.S., Caddick M.J., Bodnar R.J.* Thermodynamic constraints on carbonate stability and carbon volatility during subduction // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2019. V. 519. P. 213–222.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.04.04>
- Gromilov S., Chepurov A., Sonin V., Zhimulev E., Sukhikh A., Chepurov A., Shcheglov D.* Formation of two crystal modifications of $\text{Fe}_7\text{C}_{3-x}$ at 5.5 GPa // *J. Appl. Cryst.* 2019. V. 52. P. 1378–1384.
<https://doi.org/10.1107/S1600576719013347>
- Haggerty S.T.* Micro-diamonds: Proposed origins, crystal growth laws, and the underlying principle governing resource predictions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 266. P. 184–196.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.036>
- Hammouda T.* High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. V. 214. P. 357–368.
[https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00361-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00361-3)
- Hutchison M.T., Dale C.W., Nowell G.M., Laiginhas F.A., Pearson D.G.* Age constraints on ultra-deep mantle petrology shown by Juina diamonds // 10th Intern. Kimberlite Conf. Bangalore. India. 2012. 101KC-184
- Jacob D.E., Kronz A., Viljoen K.S.* Cohenite, native iron and troilite inclusions in garnets from polycrystalline diamond aggregates // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 146. P. 566–576.
<https://doi.org/10.1007/s00410-003-0518-2>
- Kaminsky F.* Mineralogy of the lower mantle: A review of “super-deep” mineral inclusions in diamond // *Earth-Science Reviews.* 2012. V. 110 (1–4). P. 127–147.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.10.005>
- Kaminsky F.V., Wirth R.* Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // *Can. Mineral.* 2011. V. 49. P. 555–572.
<https://doi.org/10.3749/canmin.49.2.555>
- Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S.* Morphology of synthetic diamonds grown from Na_2CO_3 solvent-catalyst // *J. Crystal Growth.* 1990. V. 106. P. 471–473
- Kelement P.B., Manning C.E.* Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up // *PNAS.* 2015. V. 112 (30). P. E3997–E4006.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1507889112>
- Kerrick D.M., Connolly J.A.D.* Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implication for seismicity, arc magmatism and volatile recycling // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001. V. 189. P. 19–29.
- Li Z., Li J., Lange R., Liu J., Militzer B.* Determination of calcium carbonate and sodium carbonate melting curves up to Earth’s transition zone pressures with implications for the deep carbon cycle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2017. V. 457. P. 395–402.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.027>
- Litvin Yu.A.* Genesis of diamonds and associated phases. Springer Mineralogy. 2017.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-54543-1>
- Liu Y., Chen C., He D., Chen W.* Deep carbon cycle in subduction zones // *Sci. China. Earth Sci.* 2019. V. 62 (11). P. 1764–1782.
<https://doi.org/10.1007/s11430-018-9426-1>
- Malvoisin B., Chopin C., Brunet F., Galvez M.E.* Low-temperature wollastonite formed by carbonate reduction: a marker of serpentinite redox conditions // *J. Petrol.* 2012. V. 53 (1). P. 159–176.
<https://doi.org/10.1093/petrology/egr060>

- Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E.* The reactions between iron and magnesite at 6 GPa and 1273–1873 K: Implication to reduction of subducted carbonate in the deep mantle // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2015. V. 110. P. 49–59.
<https://doi.org/10.2465/jmps.141003a>
- Molina J.F., Poli S.* Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: Experimental study on H₂O-CO₂-bearing basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2000. V. 176 (3–4). P. 295–310.
[https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00021-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00021-2)
- Nakamura Y., Yoshino T., Satish-Kumar M.* Pressure dependence of graphitization: implications for rapid recrystallization of carbonaceous material in subduction zone // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2020. V. 175:32.
<https://doi.org/10.1007/s00410-020-1667-2>
- Nestola F.* Inclusions in super-deep diamonds: windows on the very deep Earth // *Rend. Fis. Acc. Lincei.* 2017. V. 28. P. 595–604.
- Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V.* // *PNAS.* 2013. V. 110. P. 20408–20413.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1313340110>
- Palyanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu. M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.* Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature.* 1999. V. 400. P. 417–418.
- Plank T., Manning G.E.* Subducting carbon // *Nature.* 2019. V. 574. P. 343–352.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1643-z>
- Presnall D.C., Gudfinnsson G.H.* Carbonate-rich in oceanic low-velocity zone and deep mantle // *Geological Society of America. Special Paper.* 2005. V. 388. P. 207–216.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V.* Metal saturation in the upper mantle // *Nature.* 2007. V. 449. P. 456–458.
<https://doi.org/10.1038/nature0618>
- Rohrbach A., Ghosh S., Schmidt M.W., Wijbrans., Klemme S.* The stability of Fe–Ni carbides in the Earth’s mantle: Evidence for a low Fe–Ni–C melt fraction in the deep mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 388. P. 211–221.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.12.007>
- Rohrbach A., Schmidt M.W.* Redox freezing and melting in Earth’s deep mantle resulting from carbon–iron redox coupling // *Nature.* 2011. V. 472. P. 209–214.
<https://doi.org/10.1038/nature09899>
- Sato K., Akaishi M., Yamaoka S.* Spontaneous nucleation of diamond in system MgCO₃–CaCO₃–C at 7.7 GPa // *Diam. Relat. Mater.* 1999. V. 8. P. 1900–1905.
- Shatsky V.S., Ragozin A.L., Logvinova A.M., Wirth R., Kalinina V.V., Sobolev N.V.* Diamond-rich placer deposits from iron-saturated mantle beneath the northeastern margin of the Siberian Craton // *Lithos.* 2020. V. 364–365. P. 105514–12.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105514>
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J.* Diamonds and the geology of mantle carbon // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* 2013. V. 75. P. 355–421.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12>
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W.* Large gem diamonds from metallic liquid in Earth’s deep mantle // *Science.* 2016. V. 35. P. 1403–1405.
<https://doi.org/10.1126/science.aal1303>
- Smith E.M., Shirey S.B., Wang W.* The very deep origin of the World’s biggest diamond // *Gems & Gemology.* 2017. V. 53 (4). P. 388–403.
<https://doi.org/10.5741/GEMS.53.4.388>
- Smith E.M., Shirey S.B., Richardson S.H., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Wang W.* Blue boron-bearing diamonds from Earth’s lower mantle // *Nature.* 2018. V. 560. P. 84–88.
<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0334-5>
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul’bak T.A., Luk’yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S.* Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019a. V. 266. P. 197–219.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.028>
- Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul’bak T.A., Logvinova A.M.* Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachaya pipe in Yakutia, Russia // *Engineering.* 2019b. V. 5. P. 471–478.
<https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.03.002>
- Sonin V., Tomilenko A., Zhimulev E., Bul’bak T., Chepurov A., Babich Yu., Logvinova A., Timina T., Chepurov A.* The composition of the fluid phase in inclusions in synthetic HPHT diamonds grown in system Fe–Ni–Ti–C // *Sci. Rep.* 2022. V. 12:1246.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-05153-7>
- Stachel T., Luth R.W.* Diamond formation – Where, when and how? // *Lithos.* 2015. V. 220–223. P. 200–220.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.01.028>
- Stagno V., Frost D.J.* Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamonds in peridotite assemblages // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 300. P. 72–84.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.038>
- Stagno V., Frost D.J., McCammon C.A., Mohseni H., Fei Y.* The oxygen fugacity at which graphite or diamond forms from carbonate-bearing melts in eclogitic rocks // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. V. 169:16.
<https://doi.org/10.1007/s00410-015-1111-1>
- Sugano T., Ohashi N., Tsurumi T., Fukunaga O.* Pressure and temperature region of diamond formation in systems graphite and Fe containing alloy // *Diam. Relat. Mater.* 1996. V. 5. P. 29–33.
- Sverjensky D., Stagno V., Huang F.* Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle // *Nat. Geosci.* 2014. V. 7. P. 909–913.
<https://doi.org/10.1038/NGEO2291>
- Swartzendruber L.J., Itkin V.P., Alcock C.B.* The Fe–Ni (Iron–Nickel) System // *J. Phase Equilibria.* 1991. V. 12 (3). P. 288–312.
- Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P., Rabe R., Milledge H.J.* Synthesis of cubic diamond in graphite–magnesium carbonate and graphite–K₂Mg(CO₃)₂ systems at high pressure of 9–10 GPa region // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11 (10). P. 2622–2632.
- Tao R., Zhang L., Tian M., Zhu J., Liu X., Liu J., Höfer H.E., Stagno V., Fei Y.* Formation of abiotic hydrocarbon from reduc-

- tion of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2018. V. 239. P. 390–408. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.008>
- Thomsen T.B., Schmidt M.W.* Melting of carbonated pelites at 2.5–5.0 GPa, silicate–carbonatite liquid immiscibility, and potassium–carbon metasomatism of the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 267. P. 17–31. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.11.027>
- Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M., Bul'bak T.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Timina T.Yu., Pokhilenko N.P.* The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite–iron–serpentine at 2 and 4 GPa and 1200°C // *High Temp. – High Press.* 2015. V. 44. P. 451–465.
- Tumiati S., Malaspina N.* Redox processes and the role of carbon-bearing volatiles from the slab–mantle interface to the mantle wedge // *J. Geol. Soc. London*. 2019. V. 176. P. 388–397. <https://doi.org/10.1144/jgs2018-046>
- Walter M.J., Kohn S.C., Araujo D., Bulanova G.P., Smith C.B., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.B.* Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions // *Science*. 2011. V. 334 (6052). P. 54–57. <https://doi.org/10.1126/science.1209300>
- Wirth R., Dobrzhinetskaya L., Harte B., Schreiber A., Green H.W.* High-Fe (Mg,Fe) inclusions in diamond apparently from the lowermost mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 404. P. 365–375. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.08.010>
- Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L.* Local variations of carbon isotope composition in diamonds from Sao-Luis (Brazil): Evidence for heterogeneous carbon reservoir in sublithospheric mantle // *Chem. Geol.* 2014. V. 363. P. 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.033>