

ISSN 0024-497X

Номер 6

Ноябрь - Декабрь 2023



ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 6, 2023

Сорбционные свойства кобальтоносных железомарганцевых корок гайота Коцебу Магеллановых гор относительно катионов редкоземельных металлов <i>Г. В. Новиков, Н. В. Лобус, О. Ю. Богданова</i>	527
Источники углеводородных газов в грязевом вулкане Кедр, Южная котловина озера Байкал: результаты экспериментальных исследований <i>А. А. Крылов, О. М. Хлыстов, П. Б. Семёнов, А. К. Сагидуллин, С. А. Малышев, С. В. Букин, О. Н. Видищева, А. Ю. Манаков, З. Р. Исмагилов</i>	542
Сейсмогенные структуры в отложениях разного литологического состава и их положение в разрезах мезозоя–кайнозоя Северного Кавказа <i>Ю. О. Гаврилов, Ю. Р. Гататдинова</i>	554
Модель формирования золотоносных россыпей в платформенных областях (восток Сибирской платформы) <i>З. С. Никифорова, Ю. А. Калинин, В. А. Наумов, А. В. Лаломов</i>	570
Особенности использования литогеохимических индикаторов с целью реконструкции палеоклимата и состава источников сноса в Западно-Сибирском позднеюрско–нижнемеловом осадочном бассейне <i>В. Г. Эдер, А. Г. Замирайлова, П. А. Ян</i>	588
Гранулометрический состав основных морен неоплейстоцена на крайнем северо-востоке Русской равнины <i>Л. Н. Андреичева</i>	600
Постседиментационные преобразования в силурийских карбонатных породах центральной части гряды Чернышева (Тимано-Печорская провинция) <i>И. И. Даньщикова, Т. В. Майдль</i>	613
Лидиты Северо-Онежского синклинория Карелии, их микроэлементный состав и возможный генезис <i>Н. И. Кондрашова, П. В. Медведев</i>	624

УДК 552.124.4

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТОНОСНЫХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКОВ ГАЙОТА КОЦЕБУ МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР ОТНОСИТЕЛЬНО КАТИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. Г. В. Новиков^a, *, Н. В. Лобус^a, О. Ю. Богданова^a

^aИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Нахимовский просп., 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: gnovikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

В статье приводятся результаты экспериментальных исследований сорбционных свойств железомарганцевых корок (КМК) гайота Коцебу относительно катионов редкоземельных металлов (РЗМ). Установлено, что корки являются природным высокоселективным сорбентом катионов РЗМ. Сорбция катионов РЗМ протекает на рудных минералах – Fe-вернадите, вернадите, Mn-ферроксиците, гетите. Корки характеризуются высокой обменной емкостью – 1.67–3.28 мг-экв/г, которая возрастает в ряду: Lu < Gd < Dy < La, Sm < Nd < Y < Eu ≪ Ce. Поглощение катионов РЗМ протекает по ионообменному эквивалентному механизму, в случае с катионами Ce³⁺ – по сверхэквивалентному механизму относительно катионов обменного комплекса рудных минералов – Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, которые вносят 95–98% в суммарную емкость минералов.

Ключевые слова: железомарганцевые корки, гайот Коцебу, рудные минералы, катионы редкоземельных металлов, сорбция, обменная емкость.

DOI: 10.31857/S0024497X23700295, EDN: MOXHQV

Кобальтоносные железомарганцевые корки (корки) Мирового океана – уникальные природные отложения. Они являются не только новым рудным типом минерального сырья (на марганец, медь, никель, кобальт, железо), но и обладают ярко выраженными сорбционными свойствами относительно различных по своей химической природе ионов металлов. В результате многолетних экспериментальных исследований установлены основные ионообменные характеристики рудных минералов корок: емкость и ее зависимости от физико-химических параметров проведения процессов, селективность, обменный комплекс, кинетические и термодинамические параметры, химическая и структурная устойчивость минералов-сорбентов в водных растворах электролитов и другие [Челищев и др., 1992; Новиков, 2018]. Обменная емкость КМК по катионам щелочных и щелочно-земельных металлов составляет соответственно 0.65–1.05 и 1.12–1.64 мг-экв/г, по катионам тяжелых и редких металлов (Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺) – 1.35–3.44 мг-экв/г. Обменная емкость корок по катионам тяжелых и редких металлов значительно превосходит емкость известных природных ионообмен-

ников – силикатов, алюмосиликатов, сульфидов, карбонатов и других.

Катионы редкоземельных металлов РЗМ, содержащиеся в железомарганцевых корках, рассматриваются как попутные и в настоящее время не учитываются в металлургических схемах их переработки, а, следовательно, безвозвратно теряются. Аналогичная ситуация наблюдается и в отношении изучения сорбционных свойств корок относительно катионов РЗМ. Известно очень незначительное количество работ, в которых отмечается факт поглощения отдельных катионов РЗМ синтетическими марганцевыми фазами [Davrancheetal et al., 2005, 2008; Koeppenkastor, De Carlo, 1992; Ohta, 2001; Quinn, 2006; Tanaka et al., 2010], тогда как основные характеристики рудных минералов корок – максимальная равновесная обменная емкость по катионам РЗМ, поведение сорбированных катионов в водных растворах электролитов, химическая форма их нахождения в рудных минералах и другие остаются неизученными.

В отечественной литературе известна единственная работа, посвященная изучению сорбци-

онных свойств железомарганцевых корок относительно катионов редкоземельных металлов [Новиков и др., 2019]. Из экспериментальных данных следует, что обменная емкость рудных минералов корок — Fe-вернадита, Mn-ферроксигита, вернадита и гетита — составляет 1.67 (La^{3+})–2.84 (Ce^{3+}) мг-экв/г и возрастает в ряду $\text{La}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Ce}^{3+}$. Полученные значения емкости корок по катионам РЗМ такие же высокие, что и по катионам тяжелых и редких металлов. Рудные минералы корок в ходе сорбции проявляют более высокую селективность к катионам Ce^{3+} по сравнению с катионами Y^{3+} и La^{3+} .

Цель настоящей работы заключалась в изучении сорбционных свойств железомарганцевых корок гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана относительно катионов редкоземельных металлов. Особую значимость работе придает факт нахождения данного гайота в Российском Разведочном Районе по изучению кобальтоносных железомарганцевых корок, что предполагает необходимость проведения как можно более комплексных фундаментальных и прикладных исследований для оценки данного типа природных объектов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследования являлись образцы гидрогенных кобальтоносных железомарганцевых корок — 14Д67-2, 14Д77-2, 14МТП-01, отобранных с гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана во время рейса научно-исследовательского судна (НИС) “Геленджик” (АО “Южморгеология”) в 2016–2017 гг. Подробное описание условий залегания, текстурно-структурных особенностей, минерального и химического состава исследуемых корок приведено в работе [Новиков и др., 2022]. В настоящей статье приведем только основные характеристики исследуемых корок.

Гайот Коцебу представляет собой две горные постройки, находящиеся на одном основании. Склоны обеих построек обладают выпукло-вогнутым профилем. Гайот оконтуривается изобатой 5100 м, но его склоны на востоке прослеживаются до глубины 5300 м, а на юге до 5500 м. Основание имеет форму, в первом приближении напоминающую прямоугольник с широтным удлинением. Размеры основания 115 × 95 км, площадь около 10000 км². Восточная постройка расположена в юго-восточной четверти этого прямоугольника, а западная — в юго-западной. В северной половине развиты крупные вулканические купола, которые могут быть отнесены к осложняющим структурам.

В средней части юго-западного склона и средней части юго-восточного склона западной по-

стройки гайота были отобраны пробы кобальтоносных железомарганцевых корок — образцы 14Д67-2 и 14МТП01, в северо-восточной части его восточной постройки — образец 14Д77-2. Субстратом первых двух корок являлись биогенные известняки и эдафогенные брекчии, субстратом третьей корки — также эдафогенные брекчии.

В результате минералогических исследований установлено, что основными рудными минералами корок являются плохо окристаллизованные, плохо структурно упорядоченные Fe-вернадит, Mn-ферроксицит, характерные для каждого отдельного слоя, и достаточно структурно упорядоченный вернадит, находящийся, в основном, в слое I-1 (обр. 14Д67-2, 14МТП01) и в меньшем количестве в слое I-2 (обр. 14Д77-2). В сравнительно меньшем количестве по сравнению с Mn-ферроксицитом в слоях II (обр. 14Д67-2, 14МТП01) и III (обр. 14Д67-2) корок содержится гетит. Полученные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными [Богданов и др., 1998; Железомарганцевые ..., 1990; Кобальтобогатые ..., 2002; Мельников, 2005, 2018; Мельников, Плетнев, 2009; Мельников, Седышева, 2014; Новиков и др., 2014], что позволяет считать изученные корки типичными как для данного гайота, так и в целом для гайотов Магеллановых гор Тихого океана.

Результаты химического анализа (табл. 1) свидетельствуют, что содержание Fe и Mn в исследуемых образцах корок стабильно и изменяется в узких пределах — 10.18–11.31 и 17.52–20.25 мас. % соответственно. Близкие значения наблюдаются в содержании тяжелых — Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ba, Sr — и литогенных металлов — Mg, Na и K (см. табл. 1). Среди последних только содержание Ca изменяется несколько более существенно — от 2.80 до 4.51 мас. %.

Проведение экспериментов по сорбционному концентрированию катионов редкоземельных металлов и иттрия проводилось из одно- и многокомпонентных растворов. Изучение сорбции катионов РЗМ из концентрированных (однокомпонентных) растворов позволяет, в отсутствие влияния возможных конкурирующих катионов металлов (кроме H^+), определить максимальную равновесную статическую обменную емкость (поглотительную способность), состав обменного комплекса и реакционную способность катионов металлов рудных минералов железомарганцевых корок. В данных экспериментах использовались следующие растворы солей редкоземельных металлов: 0.5M $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 0.5M $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.15M $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и 0.25M хлоридные растворы Sm, Eu и Lu. Условия проведения экспериментов были аналогичны приведенным в работе [Новиков, 2005]. На первом этапе корки дробились, измельчались и расситовывались по классам крупности. Во всех экспериментах исполь-

Таблица 1. Содержание (мас. %) Mn, Fe и металлов ионообменного комплекса железомарганцевых корок гайота Коцебу

Металл	Образец		
	14Д67-2	1477-2	14МТП01
Fe	11.12	11.31	10.18
Σ Mn	17.71	20.25	17.52
Mn ²⁺	0.35	0.56	0.35
Co	0.51	0.53	0.34
Ni	0.43	0.52	0.45
Cu	0.12	0.087	0.15
Zn	0.053	0.057	0.062
Pb	0.12	0.13	0.13
Ba	0.13	0.12	0.16
Sr	0.11	0.12	0.11
Ca	3.32	2.80	4.51
Mg	0.83	0.90	0.87
Na	1.27	1.32	1.23
K	0.41	0.38	0.41

Примечание. Σ Mn – сумма содержаний в образцах корок Mn(IV) и Mn²⁺.

зовался класс крупности корок размерностью 0.5–0.25 мм. Условия сорбционных экспериментов были следующими: время получения катионных форм железомарганцевых корок составляло 12–14 суток, соотношение фаз ж : т = 100, температура растворов $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Сорбция катионов редкоземельных металлов из многокомпонентных солевых растворов с различными их концентрациями проводилась с целью определения емкости и кинетических показателей при совместном их извлечении из таких растворов.

Минеральный состав железомарганцевых корок в исходном состоянии и их катионных формах изучен в сертифицированном отделе минералогии ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского на рентгеновском дифрактометре X'Pert Panalytical, Нидерланды, условия съемки: излучение Cu K α , напряжение 50 kV, сила тока 40 А.

Определение содержаний катионов редкоземельных, тяжелых, щелочных и щелочно-земельных металлов в исходных железомарганцевых корках и в продуктах ионообменных реакций выполнено методами ИСП-АЭС и ИСП-МС с использованием спектрометров iCAP-6500 и X-7 соответственно (Thermo Scientific, USA) в Аналитическом сертифицированном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. Контроль концентраций, перешедших из твердой фазы катионов щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, проводили из равновесных растворов. Точность и достоверность полученных

данных оценивали с использованием анализа элементного состава двух аттестованных стандартных образцов железомарганцевых конкреций ОСО № 408-10 (ЖМК 1, ЖМК 2), которые были случайным образом распределены в каждой серии проб из эксперимента. Расхождение паспортного и измеренного содержания элементов во всех случаях находилось в пределах доверительных интервалов. Предел обнаружения для РЗМ составил 0.03–0.1 мкг/г. Погрешность измерения элементов не превышала 10–30 отн. % для ICP-MS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция катионов редкоземельных металлов из концентрированных растворов их солей

Взаимодействие растворов солей редкоземельных металлов с рудными минералами железомарганцевых корок гайота Коцебу приводит к их интенсивному поглощению. Как видно из данных табл. 2, содержание всех катионов РЗМ в корках возрастает на несколько порядков. Наиболее значимые результаты наблюдаются для катионов Eu³⁺ и Lu³⁺, содержание которых возрастает от первых г/т до сотен тысяч г/т, и, соответственно, наибольшие коэффициенты обогащения корок также характерны для этих двух катионов металлов.

Значения обменной емкости рудных минералов по каждому сорбированному катиону редкоземельного металла достаточно стабильны и близки между собой в корках данного гайота (см.

Таблица 2. Содержание катионов редкоземельных металлов в кобальтоносных железомарганцевых корках гайота Коцебу до и после сорбции

№ образца	Катион РЗМ (M ³⁺)	Содержание, г/т		Коэффициент обогащения	Обменная емкость, мг-экв/г
		до сорбции	после сорбции		
14Д67-2	Y	206	63866	310	2.16
	La	226	87266	385	1.88
	Ce	968	149104	155	3.19
	Nd	172	104773	609	2.18
	Sm	31.7	99372	3135	1.98
	Eu	8.2	106721	13015	2.11
	Gd	39.6	104682	2643	2.00
	Dy	36.0	110377	3066	2.04
	Lu	3.4	107043	31483	1.83
14Д77-2	Y	181	61591	340	2.08
	La	219	103803	475	2.24
	Ce	847	153186	180	3.28
	Nd	175	105314	602	2.19
	Sm	34.0	115507	3397	2.30
	Eu	8.6	125514	14595	2.48
	Gd	41.5	106553	2567	2.03
	Dy	36.4	114255	3139	2.11
	Lu	3.4	122460	36017	2.10
14МТП01	Y	227	62450	275	2.11
	La	237	91750	387	1.98
	Ce	1102	143645	130	3.07
	Nd	172	87347	508	1.82
	Sm	31.3	91905	2935	1.83
	Eu	8.0	111375	13922	2.20
	Gd	40.9	88322	2160	1.69
	Dy	36.1	90455	2506	1.67
	Lu	3.5	101793	29085	1.75

табл. 2, рис. 1). Следовательно, поглотительная способность корок не зависит от их расположения на гайоте, а определяется физико-химическими и кристаллохимическими свойствами слагающих их рудных марганцевых и железистых минералов. В тоже время нельзя исключать и того факта, что на ионообменные свойства корок может оказывать влияние присутствие в них терригенного материала, содержащегося в различных количествах (от 10 до 25%). Подтверждением высказанного тезиса является образец 14Д67-2, обменная емкость которого по катионам La³⁺, Sm³⁺ и Lu³⁺ несколько меньше (на 0.2–0.3 мг-экв/г) по сравнению с остальными образцами железомарганцевых корок.

По средним значениям обменной емкости рудных минералов корок гайота Коцебу составлен следующий ряд ее возрастания:



Из представленного ряда видно, что по значениям обменной емкости рудных минералов катионы РЗМ разделяются на две группы (условно), первая из которых состоит из катионов Dy³⁺, Lu³⁺ — Eu³⁺, вторая — из Ce³⁺. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о значительной селективности рудных минералов корок к катионам Ce. Кроме того, необходимо также отметить отсутствие какой-либо разницы в поглотительной способности рудных минералов между легкими

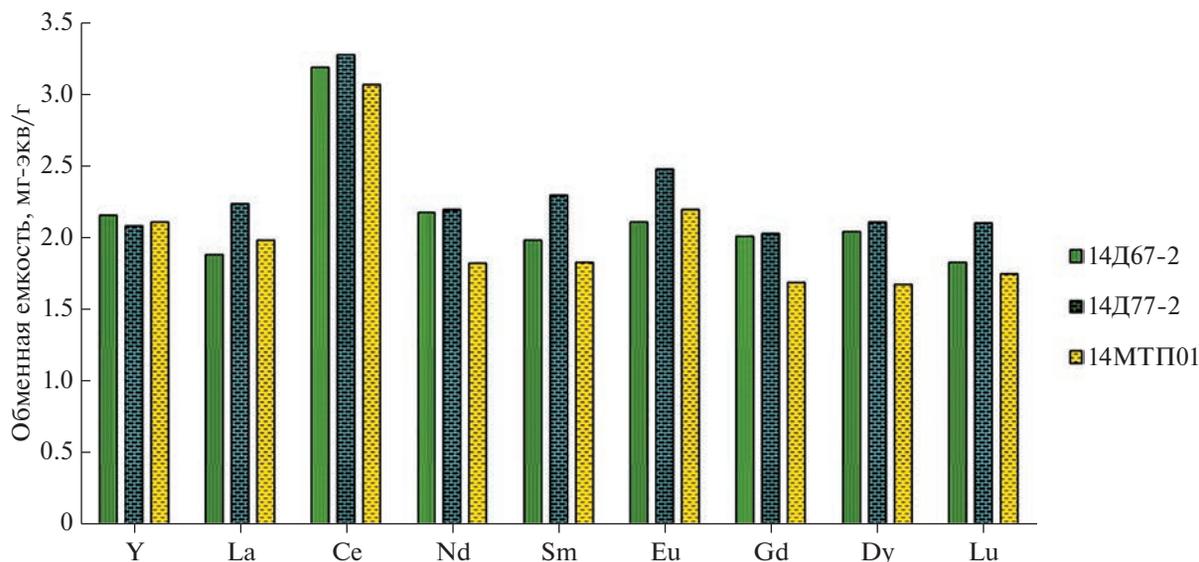
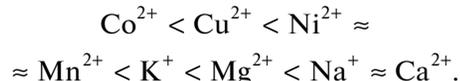


Рис. 1. Обменная емкость рудных минералов корок гайота Коцебу по катионам редкоземельных металлов.

(La³⁺, Nd³⁺) и тяжелыми (Dy³⁺, Lu³⁺) катионами редкоземельных металлов.

Сорбция всех катионов редкоземельных металлов сопровождается интенсивным извлечением из каждого образца корок катионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, которые и составляют обменный комплекс их рудных минералов (табл. 3, показано на примере образца 14Д77-2). Вклад данных катионов металлов в емкость рудных минералов составляет ~97.5–99.0%. Наибольшая доля в емкости (в мг-экв/г) рудных минералов принадлежит катионам Na⁺ и Ca²⁺. Из катионов тяжелых (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺) металлов, входящих в рудные минералы корок, в растворы солей редкоземельных металлов переходят катионы Mn²⁺ и Ni²⁺, особенно при сорбции катионов Ce³⁺, однако их

суммарная доля в общей емкости рудных минералов не превышает 1.0–2.0%. Из полученных данных следует, что наибольшей реакционной способностью в рудных минералах корок обладают катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, наименьшей – катионы тяжелых металлов:



Сорбция катионов редкоземельных металлов из многокомпонентных солевых растворов

Для решения данной задачи были приготовлены модельные растворы разного состава: из шла-

Таблица 3. Содержание (мас. %) элементов в железомарганцевых корках гайота Коцебу (образец 14Д77-2) после сорбции катионов РЗМ

Элемент	Исходные корки	Катионные формы корок					
		Y	La	Ce	Sm	Eu	Lu
Ca	2.80	1.15	1.42	0.96	0.92	0.92	1.04
Mg	0.89	0.18	0.18	0.13	0.16	0.16	0.16
Na	1.32	0.082	0.044	0.29	0.034	0.066	0.034
K	0.38	0.18	0.080	0.10	0.083	0.10	0.077
Y	0.018	6.16	0.012	0.011	0.013	0.012	0.014
La	0.022	0.020	10.38	0.020	0.022	0.021	0.021
Ce	0.085	0.078	0.082	15.32	0.084	0.077	0.084
Sm	0.0034	0.0031	0.0031	0.0032	11.55	0.0032	0.0033
Eu	0.0009	0.0010	0.0009	0.0008	0.0008	12.55	0.0008
Lu	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	12.25

Таблица 4. Состав модельных растворов шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского и Дальнегорского районов (Дальний Восток)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Ca	Mg	Na	K
мкг/л													мг/л			
Кавалеровский район																
13.8	28.1	–	16.8	0.50	0.44	0.61	–	0.44	–	–	–	0.23	50	5.0	5.0	1.0
Дальнегорский район																
263	563	0.37	371	124	59.1	110	1.10	124	0.20	0.126	1.10	35	50	5.0	5.0	1.0

Таблица 5. Средние значения рН модельных растворов шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского и Дальнегорского района в течение времени сорбции катионов РЗМ

Исходный раствор	Время сорбции					
	15	30	60	3	6	1
	мин			час		сутки
Шламовые воды Кавалеровского района						
6.25	6.50	7.25	6.65	6.72	6.82	6.85
Шламовые воды Дальнегорского района						
6.53	6.85	7.15	6.95	7.00	7.12	7.10

мовых и рудничных вод двух предприятий Дальнего Востока и океанской воды.

Модельный раствор шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского района (Дальний Восток). Состав данного раствора содержал легкие, средние и тяжелые катионы редкоземельных металлов – La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺ и Lu³⁺, концентрации которых приведены в табл. 4. Концентрации катионов Co²⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺ в этом же растворе составляли соответственно 20.4, 10.1 и 44.0 мкг/л. Эксперименты по сорбции катионов редкоземельных металлов проводились на всех 3 образцах корок гайота Коцебу в статическом режиме при интенсивном перемешивании фаз и их соотношении, равном 125, температуре 22 ± 1°С. В течение всего времени сорбции катионов РЗМ проводился контроль рН растворов, значения которых приведены в табл. 5.

Сорбция катионов редкоземельных металлов на корках гайота Коцебу характеризуется как общими тенденциями, так и своими особенностями. К первым относятся два аспекта. Во-первых, с первых же минут взаимодействия корок обоих гайотов с модельными растворами шахтных вод

осуществляется групповая сорбция всех катионов редкоземельных и тяжелых металлов на их рудных минералах (табл. 6). Во-вторых, результаты сорбции катионов редкоземельных металлов свидетельствуют о высоком их извлечении из раствора – от >80 до 100% – в интервале времени от 1 (3) до 6 часов взаимодействия фаз. Особенности процесса сорбции катионов редкоземельных металлов из модельных растворов шахтных вод Кавалеровского и Дальнегорского районов рассмотрим отдельно для каждого образца корок.

Вид кинетических кривых сорбции катионов РЗМ рудными минералами корок на каждой из станций отличается между собой (рис. 2). Общим свойством всех катионов РЗМ является практически полное (≥95%) извлечение их из раствора корками всех трех станций за первые 30 мин сорбции, что на соответствующих графиках выражается в виде интенсивного пика (см. рис. 2). В последующем интервале времени 30 мин–6 ч извлечение катионов редкоземельных металлов из раствора уменьшается, но в каждой корке оно различно. Наименьшее снижение извлечения катионов РЗМ из раствора наблюдается на рудных минералах корки станции 14Д67-2 (см. рис. 2а),

Таблица 6. Степень извлечения (%) катионов редкоземельных и тяжелых металлов из модельного раствора шламовых вод хвостохранилищ Кавалеровского района железомарганцевыми корками гайота Коцебу

Время сорбции	Сорбируемые катионы металлов										
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Lu	Co	Ni	Cu
Образец 14Д67-2											
15 мин	52.2	60.6	78.2	74.3	81.8	77.5	57.3	56.5	88.2	41.6	86.3
30	98.5	87.2	99.4	100	95.5	95.1	93.2	100	99.7	51.5	91.1
1 час	97.1	97.5	97.0	80.0	93.2	86.9	85.7	93.0	99.5	82.2	93.8
3	95.6	95.4	95.2	80.0	91.3	83.0	79.1	91.7	99.0	77.2	90.5
6	93.5	93.2	93.4	80.0	84.5	75.6	72.3	89.1	99.6	75.2	89.3
1 сут	97.1	97.8	98.2	100	96.8	92.3	90.5	96.5	99.2	88.1	95.7
Образец 14Д77-2											
15 мин	96.5	95.0	97.0	80.0	88.6	83.6	79.5	95.6	84.3	51.5	93.4
30	99.3	98.6	99.4	100	97.7	96.7	95.5	100.0	93.6	52.5	91.2
1 час	95.6	96.8	95.8	80.0	93.3	82.6	80.2	91.7	96.6	80.2	92.5
3	96.4	95.4	96.4	80.0	92.0	86.9	83.6	93.9	96.1	84.2	94.1
6	99.3	99.3	99.4	100	98.6	97.0	96.4	98.7	98.0	92.1	97.7
1 сут	93.5	93.2	94.0	88.5	90.9	75.9	70.9	88.2	86.7	65.3	89.8
Образец 14МТП01											
15 мин	92.7	83.6	94.0	60.0	79.5	45.4	52.2	87.0	89.7	47.5	92.5
30	99.2	98.6	99.4	100	95.4	97.7	97.7	100	97.5	66.3	94.1
1 час	84.8	97.2	87.0	40.0	73.6	35.4	22.7	70.0	83.3	45.5	74.3
3	97.1	97.8	97.0	80.0	85.9	82.2	84.8	94.8	97.1	87.1	95.0
6	97.8	97.8	97.6	80.0	95.0	86.3	89.1	96.5	98.5	86.1	94.7
1 сут	99.2	98.9	99.4	100	97.5	95.0	95.6	98.2	99.9	92.1	97.7

причем для катионов Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} и Lu^{3+} оно уменьшилось не более чем на 2–3%, тогда как для катионов Sm^{3+} , Gd^{3+} и Dy^{3+} более существенно. Однако за время сорбции, равное 1 суткам, все катионы РЗМ поглощаются практически до своих максимальных значений – как при 30 мин сорбции. Кроме того, данные по сорбции катионов La^{3+} и Nd^{3+} практически совпадают между собой в течение всего времени взаимодействия фаз.

Процесс сорбции катионов РЗМ на рудных минералах корки станции 14Д77-2 за первые 30 мин протекает аналогично коркам станции 14Д67-2 – извлечение катионов редкоземельных катионов составляет от 100% для Sm^{3+} и Lu^{3+} до 95.5% для Dy^{3+} (см. рис. 26). Дальнейшее взаимодействие фаз сопровождается то снижением, то

увеличением извлечения катионов РЗМ из раствора. В интервале времени 30 мин–3 ч извлечение катионов Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} и Lu^{3+} снижается – до 92.0–96.4%, за 6 ч сорбции оно возрастает до своих максимальных значений, тогда как за 1 сутки извлечение катионов РЗМ вновь уменьшается и составляет от ~89% (Sm^{3+} , Lu^{3+}) до 94% (Nd^{3+}) (см. рис. 26). Характер сорбции катионов Sm^{3+} , Gd^{3+} и Dy^{3+} несколько иной относительно других катионов РЗМ (см. рис. 26). Резкое уменьшение поглощения этих катионов металлов наблюдается после 60 мин сорбции, степень извлечения которых составляет 80% (на кривой сорбции это представлено в виде резкого пика), после чего отмечается такое же резкое возрастание их извлечения и за 6 ч оно достигает, как и в

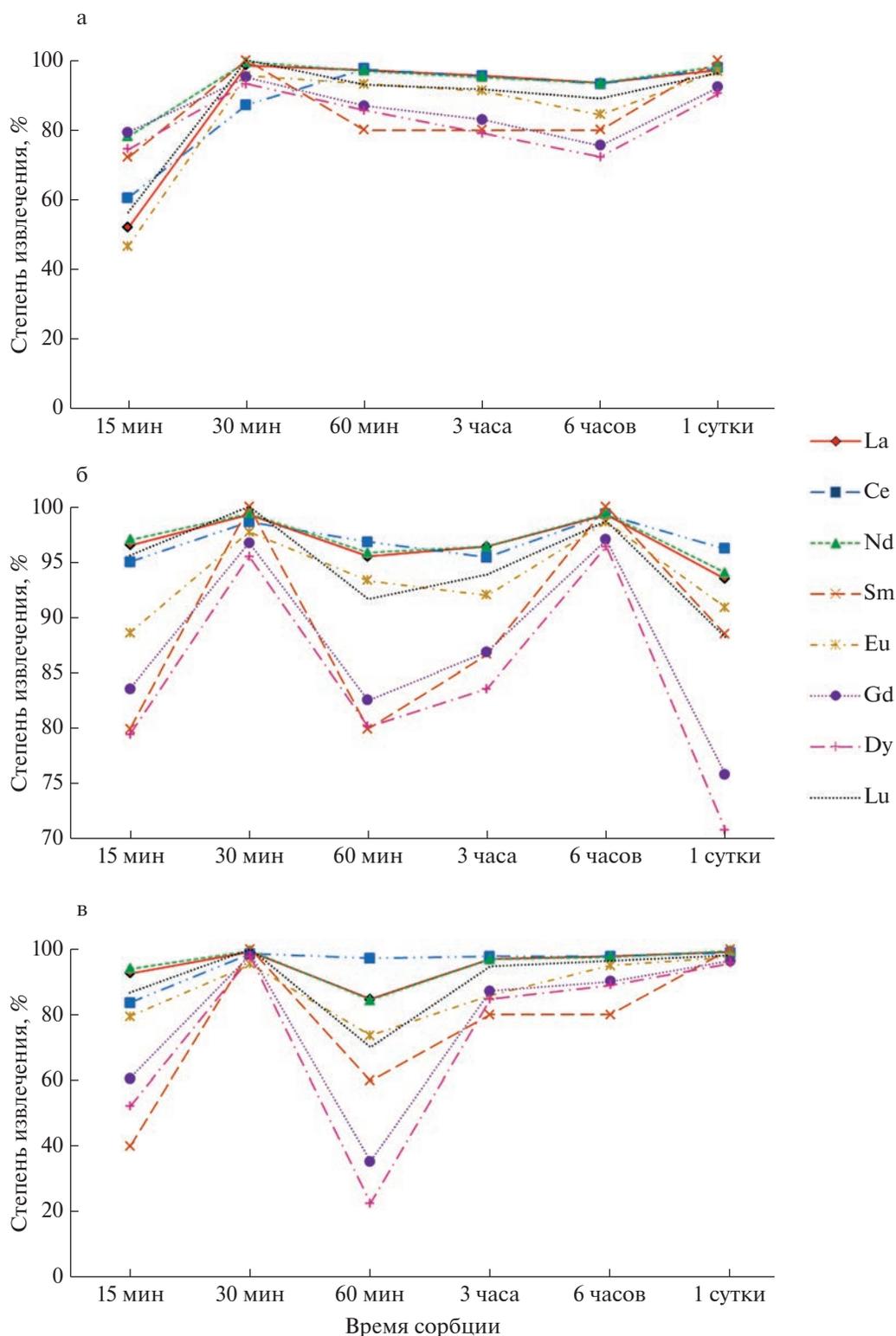


Рис. 2. Извлечение катионов РЗМ из модельного раствора шламовых вод хвостохранилища Кавалеровского района рудными минералами корок гайота Коцебу от времени их сорбции.
 а – обр. 14Д66-2, б – обр. 14Д77-2, в – обр. 14МТП01.

случае с другими катионами РЗМ, своих максимальных значений. Однако последующая сорбция в течение 1 суток вновь приводит к резкому уменьшению извлечения катионов Gd^{3+} и Dy^{3+} — до 71–76%. Таким образом, процесс сорбции катионов редкоземельных металлов характеризуется двумя пиками с максимумом извлечения их из раствора — 30 мин и 6 ч, и двумя пиками резкого уменьшения их поглощения — 60 мин и 1 сутки, то есть кривая сорбции представляет собой перевернутую W-образную кривую (см. рис. 2б).

Сорбция катионов РЗМ на рудных минералах корки станции 14ДМТП01 в течение 1 часа протекает аналогично двум предыдущим коркам. Максимальное их извлечение — 95.4% (Eu^{3+})—100% (Sm^{3+} , Lu^{3+}) — наблюдается за 30 мин взаимодействия фаз, после 60 мин следует уменьшение извлечения всех катионов РЗМ, особенно Dy^{3+} (22.7%) и Gd^{3+} (35.4%) (см. рис. 2в). После 1 часа сорбции все катионы РЗМ интенсивно поглощаются рудными минералами корки, и в случае La^{3+} , Nd^{3+} , Lu^{3+} и Eu^{3+} достигают максимальных извлечений из раствора за 6 часов, остальные катионы РЗМ — за 1 сутки (см. рис. 2в). Особенностью сорбционного процесса на данных корках можно считать постоянно высокое извлечение катионов Ce^{3+} и La^{3+} в течение всего времени эксперимента (см. табл. 6, рис. 2в).

Кинетической особенностью процесса сорбции для изученных корок является время, при котором сначала (30 мин) отмечается максимальное извлечение катионов РЗМ из раствора, затем (60 мин) в большей или меньшей степени его уменьшение. Объяснение данного эффекта вытекает из анализа двух характеристик — pH и концентраций катионов металлов в растворе. Контроль значений pH растворов в течение всего времени экспериментов показал, что разница их значений после соответствующего времени сорбции (15, 30 мин и т.д.) на каждой из корок отличалась не более чем на 0.05–0.1 единицы. При этом было установлено, что после 30 мин сорбции катионов РЗМ pH раствора увеличился на 1.0 относительного исходной величины — с 6.25 до 7.25, после 60 мин он снизился до 6.65 и в конце эксперимента (1 сутки) составил 6.85 (см. табл. 5). Вместе с тем, повышению pH раствора до 7.25 соответствует максимальное выщелачивание катионов обменного комплекса рудных минералов корок, что подтверждается увеличением их концентраций в растворе. Ранее [Новиков, 1998], при изучении кинетики сорбции катионов тяжелых металлов на железомарганцевых корках подобного минерального состава, был получен аналогич-

ный результат. Следовательно, можно сделать еще один важный вывод — селективность рудных минералов корок значительно больше к катионам редкоземельных металлов, чем к катионам Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} раствора, концентрации которых на 2–3 порядка выше и которые, тем не менее, не являются конкурирующими по отношению к катионам РЗМ. Кроме того, при наличии в растворе катионов тяжелых металлов с сопоставимыми концентрациями по отношению к катионам редкоземельных металлов сорбция последних на рудных минералах корок протекает также интенсивно.

Таким образом, наиболее оптимальным временем сорбции катионов редкоземельных металлов с невысокими их концентрациями в растворе рудными минералами корок, скорее всего, следует считать 6 часов, за которое наблюдается максимальное извлечение всех катионов данных металлов.

Модельный раствор шламовых вод хвостохранилищ Дальнегорского района (Дальний Восток). Данный раствор характеризуется увеличением концентраций по La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} в среднем в 20 раз, по Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} и Lu^{3+} на 3 порядка по сравнению с аналогичным раствором шламовых вод хвостохранилища Кавалеровского района, а также наличием в его составе значимых концентраций катионов Pr^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} (см. табл. 4).

Процесс сорбции катионов редкоземельных металлов из данного раствора рудными минералами корок гайота Коцебу протекает одинаковым образом и характеризуется, аналогично рассмотренному выше варианту, групповой сорбцией. Однако, отличием сорбции от предыдущего варианта являются высокие скорости поглощения катионов РЗМ, приводящие к практически полному их извлечению (99.9–100%) уже за 15 минут взаимодействия фаз и остающиеся, в целом, такими же высокими на протяжении всего времени эксперимента (табл. 7).

Исключение из всех изученных катионов РЗМ составляют Pr^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} , которые сорбируются несколько по-иному в корках станций 14Д77-2 и 14ДМТП01 гайота Коцебу (см. табл. 7). При этом отмечается общая тенденция — после 1 суток сорбции извлечение данных катионов металлов из этого раствора снижается по сравнению с шестью часами, в наибольшей степени это характерно для Er^{3+} .

Анализ pH раствора за соответствующее время сорбции свидетельствует, что, как и в случае сорбции катионов РЗМ из предыдущего раство-

Таблица 7. Степень извлечения (%) катионов редкоземельных металлов из модельного раствора шламовых вод хвостохранилищ Дальнегорского района железомарганцевыми корками гайота Коцебу

Время сорбции	Сорбируемые катионы металлов											
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	Ho	Er	Lu
Образец 14Д67-2												
15 мин	99.9	99.9	100	99.9	99.9	100	100	99.9	100	100	100	100
30	99.9	99.8	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	100	100	99.9
1 час	99.9	99.0	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	100	100	99.9
3	98.7	98.6	100	98.5	99.2	99.4	99.1	99.2	83.8	100	100	99.4
6	99.9	99.9	100	99.9	99.9	99.9	99.7	99.9	100	100	100	99.9
1 сут	99.8	99.7	86.5	99.8	99.8	99.9	97.1	99.8	98.4	95.0	80.2	99.9
Образец 14Д77-2												
15 мин	99.9	99.9	100	99.9	100	100	100	99.9	100	100	100	100
30	99.6	99.6	91.9	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	98.8	96.5	88.1	99.7
1 час	99.6	99.6	89.2	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	98.4	95.5	49.5	99.7
3	99.9	99.9	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	100	100	100	99.9
6	99.6	99.5	78.4	99.7	99.9	99.8	99.7	99.7	96.8	91.5	60.3	99.8
1 сут	99.8	99.8	91.9	99.0	99.9	99.9	99.9	99.9	99.1	100	87.3	99.9
Образец 14МТП01												
15 мин	99.9	99.9	100	99.9	100	100	100	99.9	100	100	100	100
30	99.8	99.8	94.6	99.8	99.8	99.7	99.8	99.8	99.1	100	89.7	99.8
1 час	99.8	99.8	94.6	99.8	99.8	99.9	99.9	99.9	99.3	100	91.3	99.9
3	99.9	99.9	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	100	100	100	99.9
6	99.4	99.2	64.8	99.6	99.6	99.7	99.6	99.6	95.3	86.5	36.5	99.7
1 сут	99.7	99.7	86.5	99.8	99.8	99.9	99.8	99.8	98.0	95.0	77.8	99.9

ра, максимальное его значение (7.15) наблюдается за 30 мин взаимодействия фаз (см. табл. 5). Однако увеличение рН раствора на 0.62 единицы, в отличие от предыдущего раствора, не сказывается на извлечении катионов РЗМ из такого концентрированного раствора.

Таким образом, из кинетических данных вытекает, что оптимальным временем сорбции катионов РЗМ из высоко концентрированных растворов следует считать, по-видимому, интервал 15–30 мин, за который достигаются их максимальные извлечения.

Сорбция катионов РЗМ из океанской воды. Приготовленный модельный раствор океанской воды имитировал ее состав на глубине ~2200 м при сохранении соотношения между катионами РЗМ. Содержание катионов La^{3+} , Ce^{3+} и Y^{3+} в та-

ком растворе составляло 3.50, 3.30 и 14.22 мкг/л соответственно. Эксперименты проведены на корках станции 14Д77-2.

С первых же минут взаимодействия фаз и в течение всего времени эксперимента осуществляется групповая сорбция катионов РЗМ рудными минералами корки (рис. 3). За первые 30 мин сорбции наблюдается резкое уменьшение концентраций катионов La^{3+} , Y^{3+} и Ce^{3+} в растворе – степень извлечения первых двух катионов металлов составляет 93.4–96.0%, катионов Ce^{3+} – 87.7–89.5%. При дальнейшем взаимодействии фаз происходит снижение скорости сорбции всех катионов РЗМ, но в интервале от 3 до 6 часов достигается максимальное их поглощение – степень извлечения составляет 97.3–99.3%. Сорбция катионов редкоземельных металлов рудными ми-

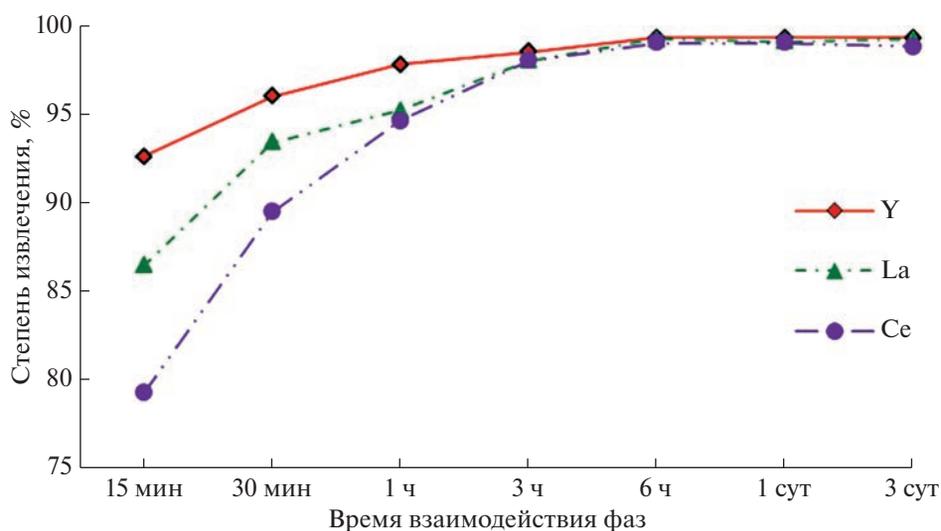


Рис. 3. Степень извлечения катионов редкоземельных металлов из модельного раствора океанской воды рудными минералами корки гайота Коцебу (обр. 14Д77-2).

нералами после 1 и 3 суток остается практически на том же высоком уровне, что и за 6 ч (см. рис. 3). Следовательно, время 6 ч можно считать, по-видимому, достаточным для проведения процесса сорбции микроколичеств катионов РЗМ из растворов подобного солевого состава.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о возможном использовании железомарганцевых корок гайота Коцебу Магеллановых гор в качестве сорбента катионов редкоземельных металлов для извлечения их из растворов сложного солевого состава. Важным итогом проведенных экспериментов является два фактора. Первый — рудные минералы железомарганцевых корок проявляют высокую селективность к катионам редкоземельных металлов. Второй — установлено отсутствие влияния основных фоновых компонентов различных растворов — катионов щелочных и щелочно-земельных металлов — на процесс сорбции катионов редкоземельных металлов.

Десорбция сорбированных катионов редкоземельных металлов из рудных минералов корок

В качестве элюента использовался 2 М раствор H_2SO_4 , время взаимодействия фаз составляло 4 часа, температура раствора $22 \pm 1^\circ C$, соотношение фаз ж : т = 100. Полученные данные позволяют оценить прочность химической связи сорбированных катионов металлов с основными катионами металлов рудных минералов корок.

Результаты исследований показывают, что процесс элюирования сорбированных катионов

редкоземельных металлов из рудных минералов корок гайота Коцебу протекает одинаковым образом. Извлечение (средние величины) катионов РЗМ из рудных минералов корок составляет 97.23 (La^{3+})–98.42% (Dy^{3+}) (табл. 8).

Характер десорбции катионов Ce^{3+} отличается от остальных изученных катионов РЗМ — их извлечение находится в пределах 58.8–71.1%, составляя в среднем 63.9% (см. табл. 8).

Полученные данные по элюированию сорбированных катионов редкоземельных металлов из рудных минералов корок позволяют считать, что протекающий процесс идет по единому механизму, а катионы РЗМ занимают определенные позиции в структуре этих минералов, доступные для протекания химических реакций, в данном случае реакции протонизации.

Устойчивость рудных минералов железомарганцевых корок в водных растворах электролитов

Устойчивость является важной характеристикой корок, отвечающей за сохранение кристаллохимической структуры и химического состава рудных минералов в процессе взаимодействия с водными растворами электролитов.

После взаимодействия корок с одно- и многокомпонентными растворами солей редкоземельных металлов, а также с океанской водой, то есть в растворах с $pH > 6$, рудные минералы железа — ферроксигит и гетит — остаются структурно устойчивыми. В продуктах десорбции катионов редкоземельных металлов из рудных минералов в 2 М

Таблица 8. Извлечение (%) сорбированных катионов редкоземельных металлов из рудных минералов железомарганцевых корок гайота Коцебу

№ образца	Десорбированные катионы РЗМ (M ³⁺)								
	Y			La			Ce		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
14Д67-2	6.38	0.16	97.49	8.72	0.23	97.36	14.91	4.87	67.34
14Д77-2	6.16	0.13	97.96	10.38	0.28	97.30	15.32	6.31	58.78
14МТП 01	6.24	0.13	97.92	9.17	0.26	97.16	14.36	4.14	71.14
Среднее по гайоту, %			97.69			97.23			65.82
№ образца	Десорбированные катионы РЗМ (M ³⁺)								
	Nd			Sm			Eu		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
14Д67-2	10.48	0.21	98.00	9.93	0.24	97.58	10.67	0.19	98.22
14Д77-2	10.53	0.24	97.68	11.55	0.23	98.00	12.55	0.23	98.15
14МТП 01	8.73	0.17	98.00	9.20	0.32	96.52	11.14	0.20	98.22
Среднее по гайоту, %			97.89			97.36			98.19
№ образца	Десорбированные катионы РЗМ (M ³⁺)								
	Gd			Dy			Lu		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
14Д67-2	10.46	0.22	97.90	11.04	0.21	98.10	10.70	0.26	97.57
14Д77-2	10.65	0.22	97.93	11.43	0.23	98.00	12.24	0.30	97.57
14МТП 01	8.73	0.20	97.73	9.05	0.16	99.18	10.18	0.28	97.20
Среднее по гайоту, %			97.85			98.42			97.44

Примечания. 1 – содержание в катионной форме, мас. % (см. табл. 7), 2 – содержание в катионной форме после десорбции, мас. %, 3 – степень извлечения из катионной формы корок.

растворе H₂SO₄ гетит сохраняется полностью, тогда как содержание ферроксигита уменьшается (~на 30%) относительно его содержания в исходных корках. Результаты исследований этих же продуктов относительно марганцевых минералов – вернадита, Fe-вернадита, бернессита и асболан-бузерита-I – показали, что они остаются устойчивыми во всех водных растворах в диапазоне 1 < рН < 7.5. Единственным отличием является асболан-бузерит-I (обр. 14Д66-2), который в кислых растворах трансформируется в асболан-бернессит. Однако данный фазовый переход не отражается на процессах сорбции/десорбции катионов редкоземельных металлов на/из рудных марганцевых минералах(-ов) корок.

В процессах сорбции катионов редкоземельных металлов из растворов различного солевого состава с рН > 6 катионы Fe(III) из корок не выщелачиваются, то есть не проявляют реакцион-

ную способность – их содержание в продуктах ионообменных реакций остается практически таким же, что и в исходных корках (см. табл. 1). Это позволяет считать минералы железа – гетит, ферроксигит – химически устойчивыми в слабощелочных и слабощелочных растворах.

В отличие от катионов Fe(III), катионы структурного Mn(IV) в сорбционно-десорбционных процессах участия не принимают – их содержание в продуктах ионообменных реакций остается практически тем же, что и в исходных корках (см. табл. 1). Иначе говоря, катионы Mn(IV) не проявляют реакционную способность в растворах в интервале рН от 1.0 до, как минимум, 7.5. Следовательно, рудные марганцевые минералы корок – вернадит, Fe-вернадит, асболан-бузерит, бернессит – являются химически устойчивыми в водных растворах электролитов.

Иначе ведут себя катионы Mn^{2+} . В рудных марганцевых минералах они занимают позиции, доступные для обмена с другими катионами металлов и протонами водорода H^+ . В продуктах сорбции/десорбции катионы Mn^{2+} либо отсутствуют, либо их содержание не превышает 0.03 мас. %, то есть они полностью или практически полностью переходят в растворы кислот и солей металлов, а, следовательно, обладают высокой реакционной способностью. Следовательно, химическая форма их нахождения в рудных минералах корок – сорбированная.

Элюирование сорбированных катионов РЗМ из корок характеризуются частичным (~35%) извлечением катионов Fe(III) в растворы, что свидетельствует об относительно невысокой реакционной способности катионов Fe(III) при $pH \leq 1$. Вместе с тем, учитывая данные по структурной устойчивости рудных минералов, это, в свою очередь, указывает на высокую химическую устойчивость гетита и низкую ферроксигита в кислой среде (при данных условиях проведения процесса).

Химические формы нахождения катионов редкоземельных металлов в рудных минералах корок

Высокая обменная емкость рудных минералов корок гайота Коцебу по катионам редкоземельных металлов (от ~1.67 мг-экв/г по Dy^{3+} до 3.28 мг-экв/г по Ce^{3+}) свидетельствует, что поглощение указанных катионов протекает по ионообменному эквивалентному механизму, в случае с катионами Ce^{3+} – по сверхэквивалентному механизму относительно катионов обменного комплекса рудных минералов – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . Исходя из высоких значений обменной емкости корок, следует, что катионы РЗМ сорбируются как на поверхности, так и в объеме их рудных минералов.

Высокое (>95%) извлечение сорбированных катионов редкоземельных металлов при кислотном элюировании при одновременном растворении минералов железа, в первую очередь ферроксигита, позволяет считать, что форма нахождения катионов Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} и Lu^{3+} химически связанная. Концентрируются данные катионы РЗМ, кроме Ce^{3+} , в минералах железа. Катионы Ce^{3+} накапливаются как в минералах железа, из которых извлекаются в раствор кислоты не более чем на 65%, так и в минералах марганца, в которых их содержание после кислотной обработки корок составляет $35 \pm 5\%$ от исходного содержания (см. табл. 1). Полное извлечение катионов Ce^{3+} в раствор наблюдается

только при растворении рудных марганцевых минералов корок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований изучены сорбционные свойства кобальтоносных железомарганцевых корок гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана относительно катионов редкоземельных металлов. Получено принципиальное доказательство, что корки, состоящие из рудных минералов Fe-вернадита, вернадита, Mn-ферроксигита, асболан-бузерита, гетита, являются природным высокоселективным сорбентом катионов редкоземельных металлов.

Корки характеризуются высокой обменной емкостью по катионам РЗМ – 1.57–3.57 мг-экв/г, которая превосходит емкость глинистых минералов, цеолитов, сульфидов и многих других широко известных природных ионообменников. По средним значениям обменной емкости рудных минералов корок составлен следующий ряд ее возрастания:



Исходя из величин обменной емкости, следует, что катионы РЗМ сорбируются как на поверхности, так и в объеме их рудных минералов. Поглощение катионов РЗМ протекает по ионообменному эквивалентному механизму, в случае с катионами Ce^{3+} – по сверхэквивалентному механизму относительно катионов обменного комплекса рудных минералов – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , которые вносят ~97.5–99.0% в суммарную емкость рудных минералов корок. Для этих минералов характерна групповая сорбция катионов редкоземельных металлов, причем, что особенно ценно, на фоне содержащихся в растворах катионов тяжелых металлов, прежде всего кобальта, никеля и меди. Процессы сорбции и десорбции катионов РЗМ протекают на(из) рудных минералах(-ов) с высокими скоростями, что повышает возможность их практического применения.

Высокое (>95%) извлечение катионов редкоземельных металлов при кислотном элюировании после их предварительной сорбции при одновременном растворении минералов железа, в первую очередь ферроксигита, свидетельствует о двух важных свойствах корок. Первый – катионы Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} и Lu^{3+} сорбируются минералами железа, второй – форма их нахождения в минералах химически связанная (при условии кислотной обработки). Катионы Ce^{3+} в отличие от остальных катионов РЗМ

накапливаются как в минералах железа, из которых извлекаются в растворы кислот не более чем на 65%, так и в минералах марганца, в которых их содержание после кислотной обработки составляет $35 \pm 5\%$ от их содержания в исходных корках. Полное извлечение катионов Ce^{3+} в раствор наблюдается только при растворении рудных марганцевых минералов. Вместе с тем, форма их нахождения в рудных минералах корок, скорее всего, так же одна — химически связанная.

Особую значимость сорбционным свойствам железомарганцевых корок придает структурная и химическая устойчивость их рудных минералов, что позволяет использовать корки в широком диапазоне pH (1–14) водных растворов электролитов. Предварительное сорбционное концентрирование катионов РЗМ перед металлургической переработкой корок может значительно увеличить их экономическую ценность. При комплексной переработке железомарганцевых корок могут быть получены не только тяжелые металлы — Co, Ni, Cu, Mn, Fe, Mo, Zn (как предусматривается в разрабатываемых в настоящее время технологических схемах), но и стратегически важные редкоземельные металлы.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания FMWE 2021–0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданов Ю.А., Горшков А.И., Гурвич Е.Г. и др. Железомарганцевые корки и конкреции гайотов северо-западной части Тихого океана // *Геохимия*. 1998. № 5. С. 518–531.
- Железомарганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана / Под ред. А.П. Лисицына. М.: Недра, 1990. 227 с.
- Кобальтобогатые руды Мирового океана. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2002. 167 с.
- Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУГП ГНЦ, 2005. 230 с.
- Мельников М.Е. Кобальтоносные железомарганцевые корки // *Мировой океан*. Т. III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане. М.: Научный мир, 2018. С. 285–322.
- Мельников М.Е., Плетнев С.П. Распределение церия в скоплениях железомарганцевых корок различного ранга на Магеллановых горах (Тихий океан) // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2009. № 1. С. 23–36.
- Мельников М.Е., Седышева Т.Е. Редкоземельные элементы в железомарганцевых корках Магеллановых гор (Тихий океан) — благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах // *Материалы Всеросс. научной конференции с международным участием / Электронный ресурс: октябрь 2014*. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2014. С. 442–449.
- Новиков Г.В. Кинетика сорбции катионов металлов на железомарганцевых образованиях подводных гор // *Теория и практика сорбционных процессов*. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1998. С. 141–158.
- Новиков Г.В. Методы оценки сорбционных свойств железомарганцевых отложений Мирового океана. М.: Граница, 2005. 48 с.
- Новиков Г.В. Ионообменные свойства рудных минералов океанских железомарганцевых образований // *Мировой океан*. Т. III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане. М.: Научный мир, 2018. С. 355–497.
- Новиков Г.В., Мельников М.Е., Богданова О.Ю., Викентьев И.В. Природа кобальтоносных железомарганцевых корок Магеллановых гор Тихого океана. Сообщение 1. Геология, минералогия, геохимия // *Литология и полез. ископаемые*. 2014. № 1. С. 3–25.
- Новиков Г.В., Лобус Н.В., Дроздова А.Н., Диков Ю.П. Сорбция катионов Y^{3+} , La^{3+} и Ce^{3+} на кобальтоносных марганцевых корках Магеллановых гор и поднятия Маркус-Уэйк Тихого океана // *Литология и полез. ископаемые*. 2019. Т. 54. № 4. С. 318–336.
- Новиков Г.В., Седышева Т.Е., Богданова О.Ю., Лобус Н.В. Кобальтоносные железомарганцевые корки гайота Коцебу Магеллановых гор Тихого океана: условия залегания, минералогия, геохимия // *Океанология*. 2022. Т. 62. № 6. С. 979–990.
- Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К., Новиков Г.В. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М: Недра, 1992. 317 с.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G. et al. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO_2 : experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 4825–4835.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G. et al. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption // *Chem. Geol.* 2008. V. 247. P. 154–170.
- Koepfenkaster D., De Carlo E.H. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach // *Chem. Geol.* 1992. V. 95. P. 251–263.
- Ohta A., Kawabe I. REE (III) adsorption onto Mn dioxide ($\delta\text{-MnO}_2$) and Fe oxyhydroxide: Ce (III) oxidation by $\delta\text{-MnO}_2$ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. V. 65. № 5. P. 695–703.
- Quinn K.A., Byrne R.H., Schijf J. Influence of solution and surface chemistry on yttrium and rare earth element sorption // *Mar. Chem.* 2006. V. 93. P. 128–150.
- Tanaka K., Tani Y., Takahashi Y. et al. A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on biogenic Mn oxide produced by *Acremonium* sp. strain KR21–2 // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74(19). P. 5463–5477.

Sorption Properties of Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts of the Kotzebue Guyot of the Magellanic Mountains Relative to Cations of Rare Earth Metals

G. V. Novikov^{1, *}, N. V. Lobus¹, O. Y. Bogdanova¹

¹*Shirshov Institute of Oceanology RAS, Nakhimovsky prosp., 36, Moscow, 117997 Russia*

**e-mail: gvnovikov@yandex.ru*

The article presents the results of experimental studies of the sorption properties of ferromanganese crusts (CMC) of Kotzebue guyot relative to rare earth metal cations (REM). It is established that the crusts are a natural highly selective sorbent of REM cations. The sorption of REM cations occurs on ore minerals – Fe-vernadite, vernadite, Mn-ferroxigite, goethite. The crusts are characterized by a high exchange capacity – 1.67–3.28 mg-eq/g, which increases in the series: Lu < Gd < Dy < La, Sm < Nd < Y < Eu) ≪ Ce. Absorption of REM cations proceeds by an ion-exchange equivalent mechanism, in the case of Ce³⁺ cations – according to the superequivalent mechanism with respect to the cations of the exchange complex of ore minerals – Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, which contribute 95–98% to the total capacity of minerals.

Keywords: ferromanganese crusts, Kotzebue guyote, ore minerals, rare earth metal cations, sorption, exchange capacity.

УДК 551

ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ В ГРЯЗЕВОМ ВУЛКАНЕ КЕДР, ЮЖНАЯ КОТЛОВИНА ОЗЕРА БАЙКАЛ: РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2023 г. А. А. Крылов^{a, b, c, *}, О. М. Хлыстов^{b, **}, П. Б. Семёнов^{a, ***},
А. К. Сагидуллин^d, С. А. Малышев^a, С. В. Букин^b,
О. Н. Видищева^e, А. Ю. Манаков^d, З. Р. Исмагилов^{f, g}

^aВсероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов
Мирового океана им. акад. И.С. Грамберга (ВНИИОкеангеология),
Английский просп., 1, Санкт-Петербург, 190121 Россия

^bЛимнологический институт СО РАН,
ул. Улан-Баторская, 3, Иркутск, 664033 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет, Институт Наук о Земле,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^dИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
просп. акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^eГеологический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

^fФедеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
просп. Советский, 18, Кемерово, 650000 Россия

^gИнститут катализа им. Борескова СО РАН,
просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: akrylow@gmail.com

**e-mail: khloleg45@yandex.ru

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

Поступила в редакцию 21.05.2023 г.

После доработки 28.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

Выходы угленосной танхойской свиты олигоцен-плиоценового возраста прослеживаются вдоль южного берега озера Байкал и погружаются под его Южную котловину, в которой обнаружено несколько гидратоносных зон фокусированной разгрузки углеводородных флюидов. Для проверки гипотезы о том, что источниками углеводородных газов в указанных зонах могут быть угли танхойской свиты нами были собраны образцы углей из обнажения “Шахтерская горка”. Эксперимент по газогенерации из отобранных образцов производился в специальном автоклаве при температуре 90°C в течение восьми месяцев. В настоящей работе представлены результаты данного исследования, подтвердившие важную роль процессов газогенерации из углей в формировании флюидов грязевого вулкана Кедр. Дальнейшая миграция газов сопровождалась биodeградацией и формированием вторично-микробного метана за счет CO₂-редукции. Это явилось одной из причин наблюдаемого изотопного облика углерода в метане (тяжелее –50‰ VPDB) и углекислом газе (положительные значения), отобранных из приповерхностных осадков и гидратов грязевого вулкана Кедр, а также значительного обогащения аутигенных сидеритов тяжелым изотопом ¹³C.

Ключевые слова: газовые гидраты, грязевые вулканы, углекислый газ, вторично-микробный метан, озеро Байкал, биodeградация, угли, танхойская свита, сидерит.

DOI: 10.31857/S0024497X23700283, EDN: MNOQDZ

Газогидратоносный грязевой вулкан Кедр-1 и гидратный холм Кедр-2 (в дальнейшем – структуры Кедр-1 и -2) были открыты в 2015 и 2016 гг. соответственно в результате геолого-геофизических исследований в Южной котловине озера Байкал

[Хлыстов и др., 2018; Khlystov et al., 2018, 2019; Minami et al., 2018]. Эти структуры находятся на водораздельной части одного из останцов древней поверхности дна озера на глубине 570–640 м в 9 км от берега [Хлыстов и др., 2018] (рис. 1).

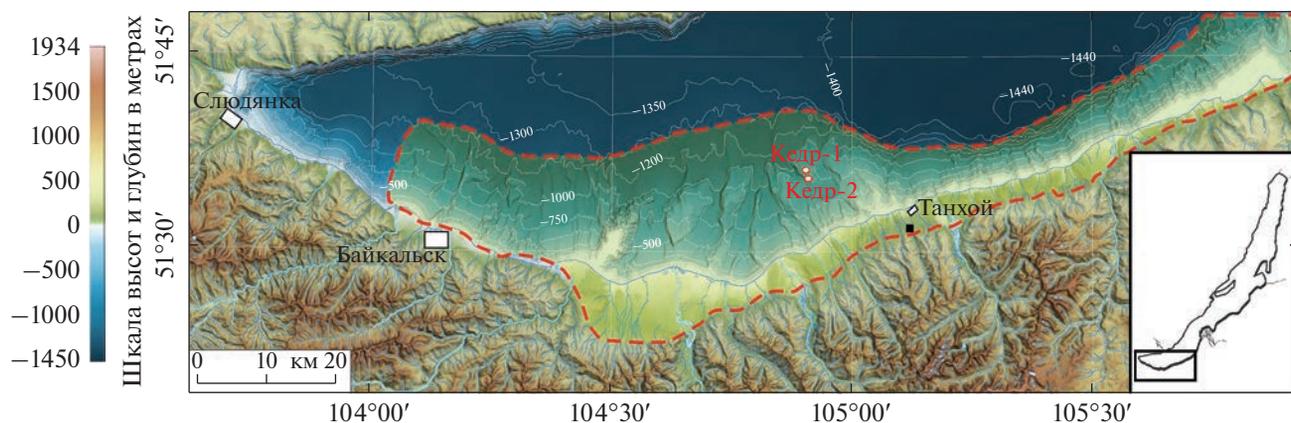


Рис. 1. Положение грязевого вулкана Кедр-1 и гидратного холма Кедр-2 в Южной котловине озера Байкал, из работы [Хлыстов и др., 2018] с изменениями.

Красной пунктирной линией показана предполагаемая площадь распространения отложений танхойской свиты. Белые прямоугольники – населенные пункты. Черный прямоугольник место отбора проб углей на обнажении “Шахтерская горка”.

Уникальность структур Кедр-1 и -2 определяется комплексом факторов: сонахождением газовых гидратов кристаллических структур I и II [Манаков и др., 2021; Nachikubo et al., 2020], необычным молекулярным и изотопным составом газовой смеси [Nachikubo et al., 2020], а также чрезвычайно тяжелым значением $\delta^{13}\text{C}$ аутигенных сидеритов из приповерхностных осадков [Krylov et al., 2018]. Метан из газовых гидратов ($\delta^{13}\text{C}$ от -47.8 до -44.0‰ VPDB) и осадков ($>-50\text{‰}$ VPDB в осадках глубже 50 см ниже поверхности дна – смнпд) структур Кедр-1 и -2 [Манаков и др., 2021; Nachikubo et al., 2020; Minami et al., 2018], отличается более высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ от большинства других гидратоносных областей фокусированной разгрузки углеводородных флюидов озера Байкал, в которых значения $\delta^{13}\text{C}$ метана легче -55‰ VPDB [Nachikubo et al., 2010, 2020; Krylov et al., 2010]. Близкий изотопный состав метана обнаружен лишь в гидратоносном сипе “Посольская банка”, расположенном в зоне влияния дельты реки Селенга [Калмычков и др., 2017]. В пределах озера есть еще несколько сипов, связанных с зонами разгрузки нефти, либо гидротермальными источниками, в которых метан имеет значения $\delta^{13}\text{C}$ тяжелее -50‰ (например, Горевый Утес, бухта Фролиха, бухта Змеиная) [Калмычков и др., 2006, 2019, 2020; Nachikubo et al., 2023].

Ранее было установлено, что в гидратоносных сипах и грязевых вулканах озера Байкал углеводородные газы формируются в результате деятельности микроорганизмов в диагенезе, либо благодаря деструкции керогена на ранних стадиях катагенеза [Калмычков и др., 2006; Павлова и др., 2014; Nachikubo et al., 2010, 2020; Krylov et al., 2010; Lomakina et al., 2018; Zemskaya et al., 2010]. Однако, природа метана в структурах Кедр-1 и -2 до

конца не установлена. Предполагается, что он может иметь как катагенетический, так и биодиагенетический генезис [Nachikubo et al., 2020, 2023]. Также было высказано предположение, что источником газов в структурах Кедр-1 и -2 являются угленосные олигоцен-плиоценовые отложения танхойской свиты [Хлыстов и др., 2018; Minami et al., 2018] с угольными пластами мощностью от 0.6 до 8.8 м [Рассказов и др., 2014]. Ее выходы закартированы в ряде участков южного берега озера Байкал и прослеживаются на некоторое расстояние вглубь озера, однако, точная глубина залегания угленосных пластов в районе структур Кедр-1 и -2 не установлена [Рассказов и др., 2014; Хлыстов и др., 2018].

Газы в угольных пластах могут генерироваться либо микроорганизмами [Inagaki et al., 2015; Lloyd et al., 2021; Maayumi et al., 2016], либо за счет воздействия высоких температур в катагенезе [Rice, 1993; Tang et al., 1996; Payne, Ortoleva, 2001], либо благодаря обоим процессам [Golding et al., 2013; Milkov, 2021; Whiticar, 1996]. При этом масштабы газогенерации бывают настолько значительными, что, начиная с 1980-х годов прошлого века осуществляется промышленная добыча такого метана [Гресов и др., 2009; Coalbed methane ..., 1999; Golding et al., 2013]. Задача настоящего исследования заключается в экспериментальной проверке гипотезы о том, что важным источником метана для структур Кедр-1 и -2 являются угленосные пласты танхойской свиты.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы углей для эксперимента были отобраны на обнажении “Шахтерская горка”, расположенном на левом берегу р. Осиновка (см. рис. 1).



Рис. 2. Точки отбора углей из угленосных пластов танхойской свиты на обнажении “Шахтерская горка”. Номерами показаны угольные пласты и точки отбора образцов. На правом рисунке показана увеличенная точка отбора 2.

На склоне обнажаются три наклонных слоя угля (рис. 2), представленных, в основном, витринитом [Хлыстов и др., 2021]. Для эксперимента были использованы образцы из точек 2 и 3 (см. рис. 2). Кроме того, был проведен технический анализ состава углей из точки 2, а также из грунтовой колонки 56, отобранной в Южной котловине озера Байкал восточнее структур Кедр-1 и -2 на глубине 900 м [Хлыстов и др., 2021].

Образцы углей из точек 2 и 3 массой по 100 г каждый измельчили до фракции менее 10 мм и поместили в два автоклава объемом 0.2 л. Образцы заняли половину этого объема. После этого их четыре раза “промыли” гелием до остаточного давления 6–7 бар, нагрели и держали при постоянной температуре 90°C в течение 248 дней.

После окончания эксперимента полученная газовая смесь была перепущена через специальные клапаны в автоклавах в предварительно вакуумированные виалы объемом 10 мл с помощью криоконцентратора. Далее, пробы были направлены в лаборатории ВНИИОкеангеология и Казанского государственного университета для изучения их молекулярного и изотопного ($\delta^{13}\text{C}$ и δD) составов, соответственно. Также был определен изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ в образце углей из т. 3 до начала эксперимента и после его окончания.

Анализ молекулярного состава газовой смеси включал определение метана и углеводородных газов состава $\text{C}_2\text{--C}_5$ (этан, этилен, пропан, пропилен, *i*-бутан, *n*-бутан, бутен-1 + *i*-бутилен, *i*-пентан, *n*-пентан). Пробу газа вводили в газовый хроматограф Shimadzu GC 2014 при помощи многоходового газового крана Valco с вакуумируемой дозирующей петлей. Разделение углеводородных компонентов осуществляли на капиллярной колонке Restek™ Rt-Alumina BOND/ Na_2SO_4 (внутренний диаметр 0.53 мм, длина 50 м, тол-

щина неподвижной фазы 10 μm) при температуре 100°C. Разделенные компоненты регистрировали при помощи пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Неопределенность инструментальных измерений методом газовой хроматографии не превышала 5%. Для калибровки метода использовали сертифицированные газовые смеси (ГЭТ 154-2001, ГОСТ 8.578-2002). Для последующих изотопных измерений углеводородные компоненты газовой смеси концентрировали при помощи модифицированной системы криоконцентрирования в жидком азоте МКУБ.418311.058 ПС (“Криохром”), включающей систему дегидратации газовой смеси, на базе нафтионового осушителя (Perma Pure, MD-050-12S-1), согласно рекомендациям из работы [Popp et al., 1995].

Изотопные исследования углерода и водорода метана, углерода этана и углекислого газа в газовых смесях проведены на изотопном масс-спектрометре Delta V Plus (ThermoFisher Scientific, Германия). Разделение газовых смесей и подготовка осуществлялась с помощью приставки газового хромато-масс-спектрометра TRACE 1310 (ThermoFisher Scientific, Германия) сопряженно с квадрупольным масс-детектором ISQ (ThermoFisher Scientific, США), соединенного с изотопным масс-спектрометром посредством интерфейсного блока GC Isolink. Точность измерения составила 0.1‰ для изотопов углерода и 0.6‰ для изотопов водорода.

Для образцов углей из точки 2 и станции 56 определялась влага воздушно-сухого угля (W^a) по ГОСТ 3350-2015, зольность без общей влаги (A^d) — по ГОСТ Р 55661–2013, выход летучих веществ на сухое беззольное состояние (V^{dal}) — по ГОСТ Р 55660–2013, определение серы — по ГОСТ 8606–2015 (метод Эшка), содержание углерода и водорода — по ГОСТ 2408.1–95 (ИСО 625Ж1996). Кроме

Таблица 1. Молекулярный состав газов, выделенных в результате эксперимента

Образец	Метан CH ₄	Этан C ₂ H ₆	Этилен C ₂ H ₄	Пропан C ₃ H ₈	Пропилен C ₃ H ₆	<i>i</i> -бутан <i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -бутан <i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -бутилен + + бутен-1 <i>i</i> -C ₄ H ₈	<i>i</i> -пентан <i>i</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -пентан <i>n</i> -C ₅ H ₁₂	CO ₂	C ₂ + C ₃	C ₁ /(C ₂ + C ₃)
т. 2	294.73	2.35	8.61	0.44	1.25	0.02	0.02	0.75	0.30	0.01	919.24	2.79	105.86
т. 3	331.48	8.28	13.68	2.56	1.63	0.03	0.07	0.51	0.52	0.10	1099.90	10.84	30.58

Примечание. Содержания в ppm.

Таблица 2. Изотопный состав газовой смеси

Образец	δ ¹³ C–CH ₄ , ‰, VPDB	δD–CH ₄ , ‰, VSMOW**	δ ¹³ C–C ₂ H ₆ , ‰, VPDB*	δ ¹³ C–C ₄ H ₁₀ , ‰, VPDB*	δ ¹³ C–CO ₂ , ‰, VPDB	Δ (δ ¹³ C– C ₂ H ₆ –δ ¹³ C–CH ₄)
т. 2	–44.2	–247	–38.5	–43.2	–18.9	5.7
т. 3	–47.5	–312	–	–	–17.5	–

Примечание. * – низкий сигнал, ** – очень низкий сигнал.

Таблица 3. Результаты технического анализа и элементного состава образцов углей, %

№ обр.	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	S _{общ}	N + O
				на daf			
ст. 56	9.3	13.0	61.0	70.25	6.66	0.77	22.32
т. 2	8.3	13.8	55.3	71.30	5.59	0.75	22.36

того, определялся химический состав золы методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (iCAP 6500 DUO, Thermo Scientific, the UK) и лазерным пробоотбором (лазерный гравер UP 266 Macro, New Wave Research, the USA). Анализы проведены в Федеральном исследовательском центре угля и углехимии СО РАН (Кемерово).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследования молекулярного и изотопного состава газов, полученных в эксперименте, приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Основными газами ожидаемо явились CO₂ (919.24 ppm в т. 2 и 1099 ppm в т. 3) и CH₄ (294.73 ppm в т. 2 и 331.48 ppm в т. 3). Были также обнаружены этан,

этилен, пропан, пропилен, *i*-бутан, *n*-бутан, *i*-пентан и *n*-пентан. Отношения C₁/(C₂ + C₃) достаточно низкие: 105.86 в т. 2 и 30.58 в т. 3 (см. табл. 1).

Результаты изотопных измерений газовой смеси, полученной в эксперименте (см. табл. 2), можно считать надежными только для углерода метана и CO₂, значения δ¹³C которых составили –44.2‰ и –18.9‰ VPDB, соответственно, для точки 2, и –47.5‰ и –17.5‰ VPDB, соответственно, для точки 3. При определении величины δD–CH₄ был получен очень низкий сигнал, поэтому к изотопным значениям, составляющим –247‰ VSMOW для точки 2 и –312‰ VSMOW для точки 3, следует относиться с осторожностью.

Изотопный состав δ¹³C образца угля из т. 3 до начала эксперимента составил –26.2‰, а после завершения эксперимента –25.4‰ VPDB, то есть образец угля стал изотопно тяжелее на 0.8‰.

Результаты технического анализа и элементного состава образцов углей приведены в табл. 3, из которой следует, что угли являются малосернистыми и среднезольными. Значения выхода летучих веществ достаточно высокие, что типично для бурых углей. Химический состав золы образцов показан в табл. 4. Согласно этим данным, зола в угле из станции 56 является известковой, а из точки 2 – высокоглиноземной. В обоих случаях, отношение кремнезема к глинозему меньше двух,

что характерно для преобладания минералов каолиновой группы и органоминеральных соединений. Данный вывод подтверждается высокими содержаниями каолинита и диккита (до 80%) в породах танхойской свиты [Рассказов и др., 2014]. Отношение $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ превышает 1, что свидетельствует о формировании материала в аэробных условиях, типичных для низинных болот.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Газы в условиях диа- и катагенеза. В зонах фоксированной разгрузки углеводородных флюидов распределение значений стабильных изотопов ($\delta^{13}\text{C}$ и δD) в газах подчиняется определенной зональности, связанной с особенностями фракционирования при их генерации и окислении, что было подробно описано в ряде работ [Кулешов, 2001; Abrams, 2005; Galimov, 2006; Whiticar, 1999 и др.].

В условиях катагенеза величины $\delta^{13}\text{C}$ в метане, как правило, тяжелее -55‰ , а в углекислом газе составляют около -25‰ VPDB. В диагенезе увеличение диапазона фракционирования изотопов объясняется активным участием микроорганизмов, утилизирующих преимущественно легкие изотопы ^{12}C . Это приводит к более существенному различию значений $\delta^{13}\text{C}$ для пары $\text{CH}_4\text{--CO}_2$, особенно в зоне генерации метана, где $\delta^{13}\text{C}\text{--CH}_4$ обычно легче -55‰ , а $\delta^{13}\text{C}\text{--DIC}$ (dissolved inorganic carbon – растворенный неорганический углерод) – тяжелее 0‰ . Когда мигрирующий метан достигает зоны анаэробного окисления, его легкие изотопы ^{12}C переходят в бикарбонат-ион, смещая, тем самым, изотопный облик пула растворенного неорганического углерода к значениям легче -25‰ , тогда как остаточный метан обогащается тяжелым изотопом ^{13}C . Поскольку продукты природных процессов могут смешиваться и/или иметь региональные особенности, приведенные выше “классические” граничные значения $\delta^{13}\text{C}$ не всегда строго разделяют генетические типы газов, вследствие чего могут наблюдаться значительные наложения классификационных полей [Abrams, 2005; Milkov, Etiope, 2018].

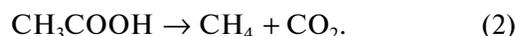
Считается, что в условиях диагенеза важнейшим источником водорода метана является вода [Balabane et al., 1987; Sugimoto, Wada, 1995; Whiticar, 1999]. Отсюда становится понятной причина различия величин δD в метане, генерируемом в морских и пресноводных условиях: если в морях значение $\delta\text{D}\text{--H}_2\text{O}$ составляет около 0‰ SMOW, то в поровой воде структур Кедр-1 и -2 значения $\delta\text{D}\text{--H}_2\text{O}$ варьируют между -110 и -137‰ SMOW [Minami et al., 2018]. В обстановках катагенеза, однако, углеводороды формируются за счет поступления водорода и углерода непосредственно

Таблица 4. Результаты анализа химического состава зольных продуктов, %

Элемент	Станция 5б	т. 2
TiO ₂	0.57 ± 0.03	1.53 ± 0.12
Al ₂ O ₃	21.9 ± 0.3	33.0 ± 0.9
Fe ₂ O ₃	13.0 ± 0.4	7.4 ± 0.3
MnO	1.47 ± 0.07	0.29 ± 0.03
CaO	19.9 ± 0.6	7.8 ± 0.7
MgO	3.28 ± 0.12	0.97 ± 0.06
P ₂ O ₅	0.17 ± 0.016	–
S	9.6 ± 0.4	6.5 ± 0.24
Na ₂ O	0.36 ± 0.03	–
K ₂ O	1.38 ± 0.08	1.29 ± 0.12
SiO ₂	28.7 ± 0.6	42.2 ± 2.4
Zn	–	–
CaO/Fe ₂ O ₃	1.53	1.05
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1.31	1.28

из разрушающегося керогена. При этом количество водорода в керогене III типа (включая угли) относительно невелико, что лимитирует объем генерируемых продуктов. Присутствие воды, имеющей в условиях катагенеза разную природу (элизонная, глубинная, остатки поровой и т.д.), дает дополнительный источник водорода и позволяет значительно увеличивать потенциал генерации углеводородов и углекислого газа [Seewald, 2003]. При микробном окислении метана в верхней части разреза происходит его обогащение тяжелым изотопом D за счет кинетического изотопного эффекта.

Газы структур Кедр-1 и -2. Изотопный облик газов, отобранных из приповерхностных осадков структур Кедр-1 и -2 методом “хэдспейс”, был описан в работе [Nashikubo et al., 2020]. $\delta^{13}\text{C}\text{--CH}_4$ и $\delta^{13}\text{C}\text{--CO}_2$ обедняются тяжелым изотопом ^{13}C в направлении поверхности дна озера. В большинстве случаев в разрезах ниже уровня 50 см ниже поверхности дна (смнпд) величины $\delta^{13}\text{C}\text{--CH}_4$ тяжелее -50‰ VPDB, а $\delta^{13}\text{C}\text{--CO}_2$ тяжелее $+2\text{‰}$ VPDB. Положительные значения $\delta^{13}\text{C}\text{--CO}_2$, как правило, являются следствием диагенетической метаногенерации, когда в результате CO_2 -редукции (уравнение 1) либо диспропорционирования ацетата (уравнение 2) происходит существенное разделение изотопов $\delta^{13}\text{C}$ между метаном и углекислым газом:



В верхней части некоторых разрезов структур Кедр-1 и -2 (выше 50 смнпд) значения $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ легче -55% , что может быть свидетельством его микробной генерации. Из-за низких концентраций акцепторов электронов в поровых водах Байкала, сульфат-, нитрат- и железо-редукторы совместно с окислителями метана, по-видимому, не могут в конкурентной борьбе полностью лишить доступа метаногенных микроорганизмов к водороду и ацетату, как это происходит в верхних слоях отложений морских экосистем. Поэтому в Байкале процессы анаэробного окисления метана и генерации метана в различных пропорциях могут протекать совместно в одних и тех же слоях, в том числе очень близко к поверхности дна [Zemskaya et al., 2010]. В ряде разрезов структур Кедр-1 и -2 наблюдается утяжеление величин $\delta^{13}\text{C}$ в приповерхностных слоях ($\sim 10-20$ смнпд), что является следствием потребления легких изотопов ^{12}C при окислении метана, однако, не за счет процессов сульфат-редукции, а, скорее всего, благодаря восстановлению соединений железа, марганца или азота [Lomakina et al., 2020].

Таким образом, в структурах Кедр-1 и -2 грунтовыми трубками вскрыты разрезы, в которых ниже 50 смнпд наблюдается сонахождение метана с катагенетической изотопной “меткой” ($\delta^{13}\text{C}$ тяжелее -50% VPDB, δD достигает величины -273% VSMOW [Nachikubo et al., 2020], что тяжелее, чем в других гидратоносных структурах озера [Nachikubo et al., 2023]) и углекислого газа с диагенетической изотопной “меткой” ($\delta^{13}\text{C}$ – положительные). Такая ситуация может быть теоретически объяснена различными моделями, среди которых наиболее вероятны следующие две.

1) В смеси из миграционного катагенетического и “местного” диагенетического метана преобладает первый, однако, для углекислого газа ситуация обратная – доминирует его диагенетическая разность. “Вымывание” катагенетического CO_2 может происходить за счет карбонатообразования в путях миграции, а формирование изотопного облика диагенетического CO_2 – благодаря генерации метана *in situ*.

2) В газовой смеси преобладает вторичный метан, сформированный путем микробной CO_2 -редукции в обстановках раннего катагенеза (при температурах менее $80-90^\circ\text{C}$), что объясняет также тяжелый изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа, имеющего в таком случае, как и метан, миграционный генезис [Milkov, 2011; Nachikubo et al., 2020]. При этом важную роль может играть газогенерация из углей, предшествующая формированию вторичного метана. Вторая модель представляется нам более логичной, что было, в частности, показано в работе [Nachikubo et al., 2020].

Эксперимент по газогенерации. Для проверки второй модели мы провели эксперимент по газогенерации из углей. В молекулярном составе полученной газовой смеси преобладает углекислый газ (см. табл. 1), что является типичным случаем для бурых углей, катагенетическое преобразование которых сопровождается отщеплением значительного количества периферических функциональных карбоксильных групп.

Измеренный изотопный состав углерода метана, выделенного из углей в эксперименте (-44.2 и -47.5% VPDB, см. табл. 2), практически полностью совпадает с таковым в газах из структур Кедр-1 и -2 (тяжелее -50% VPDB в пробах, полученных методом “хэд спэйс”, и от -47.8 до -44.0% VPDB в газовых гидратах [Nachikubo et al., 2020]). Значения $\delta\text{D}-\text{CH}_4$ у образца т. 2 (-247% VSMOW) изотопно-тяжелее, а у образца т. 3 (-312% VSMOW) изотопно-легче чем в гидратном газе (между -272.8 и -280.5% VSMOW [Nachikubo et al., 2020]) и газе, отобранном методом “хэд спейс” (между -270 и -300% VSMOW [Nachikubo et al., 2020]), из структур Кедр-1 и -2. Возможно, это связано с очень низким сигналом для δD , полученным при выполнении изотопных измерений (см. табл. 2).

На рис. 3 хорошо видно, что изотопные составы ($\delta^{13}\text{C}$ и δD) метана, отобранного из осадков структур Кедр-1 и -2, и выделенного из углей в образцах т. 2 и т. 3, близки друг к другу и отличаются от метана из других гидратоносных сипов и грязевых вулканов озера Байкал. Таким образом, результаты эксперимента показали, что источником метана в структурах Кедр-1 и -2 действительно могли быть угли танхойской свиты.

Эксперимент был проведен при высокой температуре (90°C), что подразумевает отсутствие влияния микробов на газогенерацию. На рис. 3а видно, что точки 2 и 3 попали в зону пересечения полей вторичного микробного метана и катагенетического метана. На рис. 3б в зону наложения указанных полей попала лишь т. 2. Для уточнения генезиса в таком случае предлагается использовать пару $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ и $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ [Milkov, Etiope, 2018], которая однозначно указывает на катагенетическое происхождение для “угольных газов” точки 2 и 3. Известно, что максимальное количество газов, необходимое для функционирования зон фокусированной разгрузки УВ флюидов, производится углями именно в катагенезе [Milkov, 2021]. В тоже время газы структур Кедр-1 и -2 преимущественно классифицируются как вторично-микробные. Таким образом, “угольные газы” вероятнее всего являются предшественниками сформированных позже вторично-микробных. Поскольку генерация углеводородов в катагенезе представляет собой длительный геологический процесс, связанный с разрушением молекуляр-

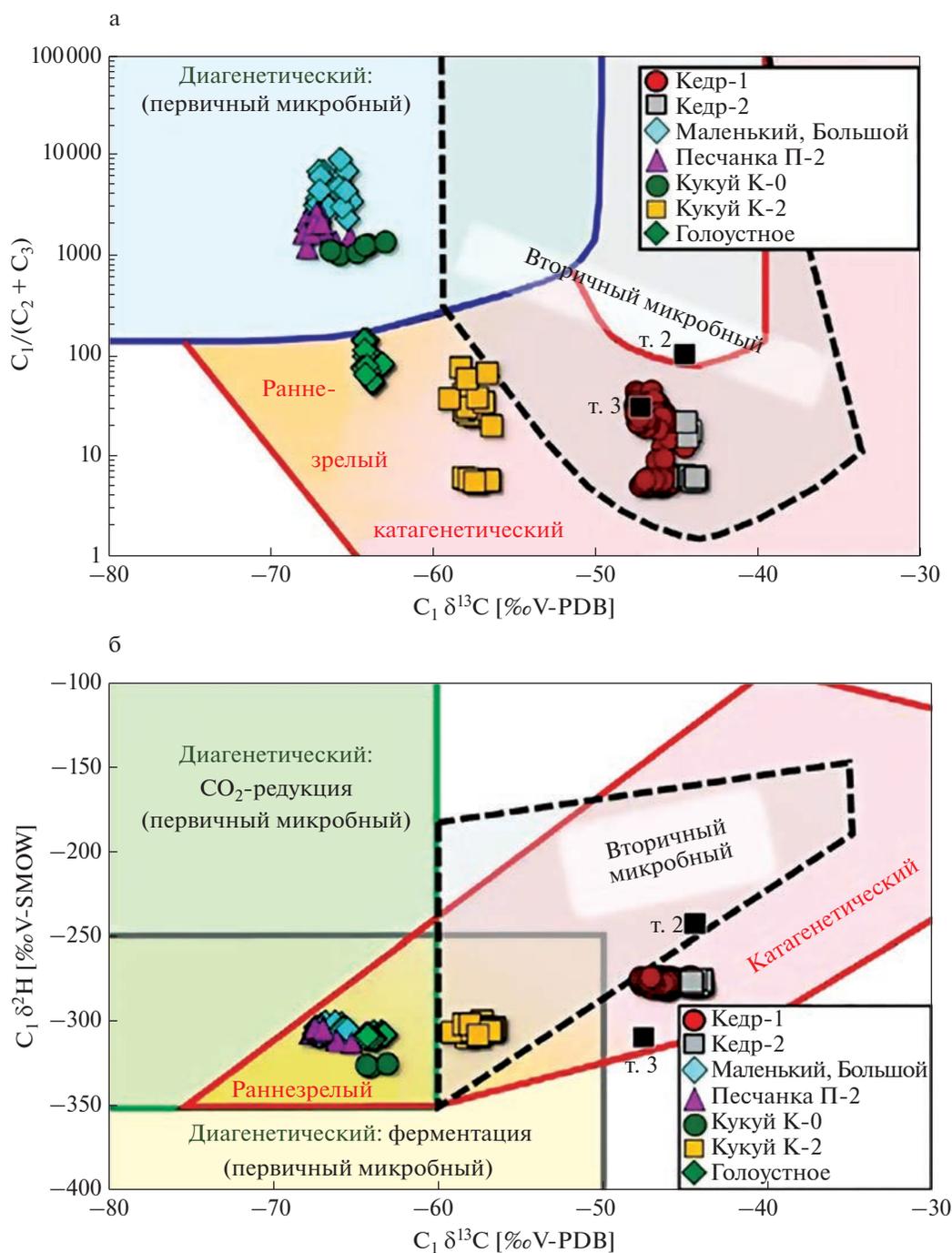


Рис. 3. Положение газов, выделенных из углей танхойской свиты в результате эксперимента (т. 2 и т. 3 – черные квадраты), на диаграммах $C_1/(C_2 + C_3) - \delta^{13}C - CH_4$ (а) и $\delta D - CH_4 - \delta^{13}C - CH_4$ (б). Для сравнения на диаграмме приведены составы гидратных газов из структур Кедр-1 и -2, а также других сипов и грязевых вулканов озера Байкал, из работы [Nashikubo et al., 2020] с изменениями. Поля генетических типов метана – из работы [Milkov, Etiore, 2018].

ных связей в керогене (в нашем случае, в основном, в углях), а эксперимент длился лишь чуть больше восьми месяцев, мы полагаем, что значительная доля выделившихся газов была десорбирована из углей. Однако газы, сорбированные уг-

лями танхойской свиты, изначально могли генерироваться из них же в условиях катагенеза, о чем свидетельствует изотопный “облик” полученных в эксперименте метана, этана и углекислого газа. С другой стороны, облегчение изотопного состава

ва $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$ образца точки 3 угля на 0.8‰ (с -26.2 до -25.40 ‰ VPDB) могло быть следствием его деструкции при термогенном формировании метана, его гомологов и углекислого газа во время эксперимента.

Важно отметить, что в качестве маркера типа керогена, из которого генерируются газы, часто используются изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ в метане и этане [Whiticar, 1996; Milkov, 2021]. Данный эмпирический подход считается наиболее перспективным [Milkov, 2021], однако, он не является в достаточной степени апробированным из-за разных точек зрения о величинах разделения значений $\delta^{13}\text{C}$ между CH_4 и C_2H_6 , произведенных керогеном I/II (преимущественно “морское” ОВ) и III (гумусовое ОВ, включая угли) типов. В качестве примера можно привести два мнения: 1) средняя величина $\Delta(\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6-\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4)$ для керогена III типа (около 6‰) меньше, чем для керогена I/II типа (около 11‰) [Whiticar, 1996]; 2) средняя величина $\Delta(\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6-\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4)$ для керогена III типа (около 22‰) больше, чем для керогена I/II типов (около 6‰) [Milkov, 2021]. В нашем эксперименте разница между значениями $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$ и $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ в образце угля из т. 2 небольшая (5.7‰, см. табл. 2), однако, следует иметь в виду, что при измерениях был зафиксирован низкий уровень сигнала для $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$, что может быть причиной погрешности, хотя и вряд ли существенной. Если результаты измерения изотопии угольных газов из т. 2 (см. табл. 2) поместить на известную генетическую диаграмму $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4-\Delta(\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6-\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4)$, используемую для разделения газов, продуцируемых керогеном I/II и III типов [Milkov, 2021], то наш образец попадает в поле, соответствующее керогену I/II типов. Это противоречит тому, что в реальности газы были выделены в эксперименте из углей. Ранее отмечалось [Milkov, 2021], что указанная генетическая диаграмма дает хорошее разделение источников для термогенных газов средней и высокой зрелости, тогда как изученные нами газы, продуцируемые из бурых углей, менее зрелые. По крайней мере, об этом свидетельствует значение $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6$ в нашем образце (см. табл. 2), поскольку подобные изотопно-легкие величины типичны именно для незрелых термогенных угольных газов [Milkov, 2021].

Значения $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа, выделенного из образцов углей в эксперименте (см. табл. 2), соответствуют типичным величинам $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ угольных пластов [Гресов и др., 2009; Golding et al., 2013], хотя и тяжелее средних значений $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$, формируемого из керогена в условиях катагенеза [Galimov, 2006]. Можно предположить, что с учетом газогенерации из рассеянного

органического вещества, значения $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$, генерируемого в катагенезе из угленосных отложений танхойской свиты, варьируют около величины -20 ‰ VPDB. В тоже время в приповерхностных осадках структур Кедр-1 и -2 изотопный состав $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ меняется в диапазоне от -20 до $+30$ ‰ VPDB, что в целом соответствует присутствию газов, сформированных в диагенезе и катагенезе, а также вторичных биодеградированных газов [Nachikubo et al., 2020; Milkov, 2011], причем последний тип преобладает.

Формирование вторично-микробного метана.

Важнейшим различием диагенетических и катагенетических процессов является высокая активность микроорганизмов в первом случае, и практически полное ее затухание во втором. Как правило, это происходит при температурах около 50°C и приводит к смене механизмов генерации углеводородов [Seewald, 2003]. Процессы биодеградации и формирования вторичного метана возможны в обстановках катагенеза при температурах, не превышающих 80°C [Head et al., 2003; Milkov, 2011, 2020]. Одна из гипотез, проясняющих наличие процессов биодеградации в одних резервуарах углеводородов, и отсутствие в других, связана с, так называемым, эффектом “палеопастеризации”. Если толща при погружении “пересекла” критическую температуру, составляющую 80°C [Head et al., 2003], а потом в результате тектонической инверсии оказалась в условиях с температурами ниже 80°C , то процессы биодеградации, как правило, отсутствуют. Если же критическая температура не была достигнута, то микроорганизмы могут восстанавливать свою активность. При определенных обстоятельствах, однако, данные граничные условия могут нарушаться, как, например, в зоне субдукции желоба Нанкай, где обнаружены гипертермофильные микроорганизмы, разлагающие ацетат при температурах до 120°C [Heuer et al., 2020]. Мы полагаем, что активная газогенерация из углей танхойской свиты, являющейся существенным источником флюидов для структур Кедр-1 и -2, могла происходить (и, вероятно, происходит сейчас) при температурах от 50°C и выше. В фоновых областях озера температура 50°C достигается примерно на глубинах около 850 мпд [Poort et al., 2012]. В пределах грязевых вулканов тепловой поток выше [Golmshtok et al., 2000], поэтому положение изотермы 50°C должно располагаться ближе к поверхности дна, по сравнению с фоновыми районами.

В зоне биодеградации углекислый газ, обогащенный легким изотопом ^{12}C , утилизируется микробами с формированием вторичного метана по реакции (1). Источниками водорода для восстановления углекислого газа могут быть как сами угли (включая содержащуюся в них влагу), так и катагенетические флюиды. Вследствие данного

процесса значения $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ в газовом флюиде, следующим в приповерхностные осадки структур Кедр-1 и -2 по ослабленным тектоническим зонам, становятся положительными.

Процессы биодеградациии в пределах зон фокусированной разгрузки углеводородных флюидов озера Байкал отмечались в ранее опубликованных работах [Калмычков и др., 2017; Nachikubo et al., 2020; Morgunova et al., 2022]. Помимо изотопных меток существование данного механизма подтверждается преобладанием метана и этана при минимальном количестве более тяжелых гомологов, поскольку алканотрофные микроорганизмы преимущественно утилизируют n -алканы C_{3-5} [Калмычков и др., 2017; Milkov, 2020]. Следует учитывать также, что в углях преобладает витринит (то есть кероген III типа), содержащий небольшое количество водорода (см. табл. 3), поэтому при газогенерации в условиях катагенеза может изначально формироваться минимальное количество гомологов метана, то есть преимущественно “сухой” газ. Смесь газов, выделенная из углей в результате эксперимента, содержит алкены (этилен, пропилен, *i*-бутилен (см. табл. 1)), наличие которых часто связывают с жизнедеятельностью микроорганизмов [Abrams, 2005]. Присутствие алкенов может косвенно указывать на активные процессы биодеградациии, ассоциированных с отложениями танхойской свиты. Очевидно, алкены могли быть только десорбированы из образцов т. 2 и т. 3, так как высокая температура проведения эксперимента является препятствием для активного функционирования микробов. Важно отметить обнаружение термофильных микроорганизмов в низкотемпературных осадках озера Байкал, ассоциированных с выходами газонасыщенных флюидов [Павлова и др., 2019; Bukin et al., 2016], что подтверждает возможность биодеградациии и формирования вторичного метана в областях распространения танхойской свиты.

Таким образом, изотопные данные свидетельствуют о том, что в приповерхностных осадках структур Кедр-1 и -2 присутствует смесь газов, имеющих разную генетическую природу. В самой верхней части разреза (выше 50 смнпд) зафиксированы диагенетические метан и углекислый газ, а также, в некоторых разрезах, заметны тренды их окисления, не связанные с сульфат-редукцией. В осадках ниже 50 смнпд преобладают миграционные метан и углекислый газ катагенетической и биодеградационной природы, с доминированием последнего типа. В меньшем количестве здесь присутствуют диагенетические CH_4 и CO_2 .

Вывод о важной роли процессов генерации вторичного метана в формировании изотопного облика $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ может быть использован для объяснения механизма кристаллизации аутиген-

ных сидеритов ($\delta^{13}\text{C}$ тяжелее +30‰ VPDB), обнаруженных в приповерхностных осадках грязевого вулкана Кедр. Для других гидратоносных структур озера формирование сидеритов связывалось с раннедиагенетической генерацией метана в верхней части разреза [Крылов и др., 2008].

Количество произведенного метана. Полученные результаты позволяют дать самую приближительную оценку количества метана, произведенного углями танхойской свиты за время, равное нашему эксперименту (без учета вторично-микробного метана). Если использовать допущение о том, что мощность угольных пластов составляет 8.8 м [Рассказов и др., 2014], площадь распространения танхойского поля в южной котловине — 2380 км², а средняя плотность бурых углей равна 1250 кг/м³, то, исходя из содержаний метана в автоклавах т. 2 и т. 3 (см. табл. 1), количество сгенерированного метана в танхойском поле может варьировать от 772 193 м³ до 868 478 м³. Это эквивалентно величине 515–580 т CH_4 за 248 дней. Погрешность данной оценки в значительной мере определяется тем, что мы не знаем точную мощность угольных пластов под Южной котловиной озера, их положение в разрезе и, соответственно, температурный режим газогенерации, а также не учитываем вторично-микробный метан. Тем не менее, наша оценка не противоречит сделанным ранее расчетам генерации метана для Южной и Центральной котловин озера — от 2600 до 14000 т CH_4 в год [Granin et al., 2012].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотопный состав метана и углекислого газа осадков и газовых гидратов в пределах структур Кедр-1 и -2 позволил предположить преобладание здесь смеси миграционных газов, имеющих катагенетическую и вторично-микробную природу, причем в качестве их возможного первичного источника указывались угленосные породы танхойской свиты.

Результаты эксперимента по газогенерации из углей показали, что выделенный метан имеет схожий изотопный состав с метаном структур Кедр-1 и -2. Таким образом, угли танхойской свиты действительно могут быть источником флюидов в указанных структурах. Обогащение CO_2 тяжелым изотопом ^{13}C вероятнее всего происходило в результате формирования вторично-микробного метана при температурах ниже 80°C. Данный механизм является наиболее логичным объяснением кристаллизации сидеритов в приповерхностных осадках грязевого вулкана Кедр, аномально обогащенных тяжелым изотопом ^{13}C (> +30‰ VPDB).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят рецензента за конструктивные замечания, улучшившие работу. Дискуссии с к.б.н. А.В. Ломакиной и д.б.н. Т.И. Земской (ЛИН СО РАН) были очень полезны для понимания процессов генерации и окисления метана в условиях раннего диаге-неза озера Байкал.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках проектов ЛИН № 0279-2021-0006, ФИЦ УУХ СО РАН № 121031500512-7 и ИНХ СО РАН № 121031700321-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гресов А.И., Обжиров А.И., Шакиров Р.Б.* Метаноресурсная база угольных бассейнов Дальнего Востока и перспективы ее промышленного освоения. Т. 1. Владивосток: Дальнаука, 2009. 247 с.
- Калмычков Г.В., Егоров А.В., Кузьмин М.И., Хлыстов О.М.* Генетические типы метана озера Байкал // Доклады Академии Наук. 2006. Т. 411. № 5. С. 672–675.
- Калмычков Г.В., Покровский Б.Г., Хачикубо А., Хлыстов О.М.* Геохимические характеристики метана из осадков подводной возвышенности Посольская банка (озеро Байкал) // Литология и полез. ископаемые. 2017. № 2. С. 121–129.
<https://doi.org/10.7868/S0024497X17020057>
- Калмычков Г.В., Егоров А.В., Хачикубо А., Хлыстов О.М.* Углеводородные газы подводного нефтегазового проявления Горевой Утес (оз. Байкал, Россия) // Геология и Геофизика. 2019. Т. 60. № 10. С. 1488–1495.
<https://doi.org/10.15372/GiG2019110>
- Калмычков Г.В., Hachikubo A., Покровский Б.Г. и др.* Метан с аномально высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и δD из прибрежных термальных источников озера Байкал // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 6. С. 515–521.
<https://doi.org/10.31857/S0024497X20040035>
- Крылов А.А., Хлыстов О.М., Земская Т.И. и др.* Формирование аутигенных карбонатов в грязевых вулканах озера Байкал // Геохимия. 2008. № 10. С. 1051–1062.
- Кулешов В.Н.* Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 2. Катагенез // Литология и полез. ископаемые. 2001. № 6. С. 610–630.
- Манаков А.Ю., Хлыстов О.М., Сагидуллин А.К. и др.* Структура, морфология и состав природных газовых гидратов, отобранных на грязевом вулкане Кедр-1 (оз. Байкал) // Журнал структурной химии. 2021. Т. 62. № 6. С. 958–965.
https://doi.org/10.26902/JSC_id74424
- Павлова О.Н., Букин С.В., Ломакина А.В. и др.* Образование углеводородных газов микробным сообществом донных осадков оз. Байкал // Микробиология. 2014. Т. 83. № 6. С. 694–702.
- Павлова О.Н., Ломакина А.В., Новикова А.С. и др.* Термофильные бактерии в донных осадках озера Байкал, ассоциированных с разгрузкой углеводородов // Микробиология. 2019. Т. 88. № 3. С. 358–366.
- Рассказов С.В., Лямина Н.А., Лузина И.В., Черняева Г.П., Чувашова И.С., Усольцева М.В.* Отложения Танхойского третичного поля, Южнобайкальская впадина: стратиграфия, корреляции и структурные перестройки в Байкальском регионе // *Geodynamics & Tectonophysics*. 2014. Т. 5. № 4. С. 993–1032.
<https://doi.org/10.5800/GT-2014-5-4-0165>
- Хлыстов О.М., Кононов Е.Е., Минами Х. и др.* Новые данные о рельефе подводного южного склона Южно-Байкальской котловины // География и природные ресурсы. 2018. № 1. С. 59–65.
[https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-1\(59-65\)](https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2018-1(59-65))
- Хлыстов О.М., Вайнер-Кротов А.В., Кутаев А.В., Погодаева Т.В.* Находки углей Танхойского поля в донных отложениях Южного Байкала // Науки о Земле и недропользование. 2021. Т. 44. № 3. С. 285–292.
<https://doi.org/10.21285/2686-9993-2021-44-3-285-292>
- Abrams M.A.* Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment // *Mar. Petrol. Geol.* 2005. V. 22. P. 457–477.
- Balabane M., Galimov E., Hermann M., Letolle R.* Hydrogen and carbon isotope fractionation during experimental production of bacterial methane // *Org. Geochem.* 1987. V. 11. P. 115–119.
- Bukin S.V., Pavlova O.N., Manakov A.Y. et al.* The ability of microbial community of Lake Baikal bottom sediments associated with gas discharge to carry out the transformation of organic matter under thermobaric conditions // *Front. Microbiol.* 2016. V. 7. P. 1–12.
- Galimov E.M.* Isotope organic geochemistry // *Organic Geochemistry*. 2006. V. 37. P. 1200–1262.
- Golding S.D., Boreham C.J., Esterle J.S.* Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: a review // *Intern. J. Coal Geology*. 2013. V. 120. P. 24–40.
- Golmshtok A.Y., Duchkov A.D., Hutchinson D.R. et al.* Heat flow and gas hydrates of the Baikal Rift Zone // *Int. J. Earth Sci.* 2000. V. 89. P. 193–211.
- Granin N.G., Muyakshin S.I., Makarov M.M. et al.* Estimation of methane flux from bottom sediments of Lake Baikal // *Geo-Mar. Lett.* 2012. V. 32. P. 427–436.
- Hachikubo A., Khlystov O., Krylov A. et al.* Molecular and isotopic characteristics of gas hydrate-bound hydrocarbons in southern and central Lake Baikal // *Geo-Mar. Lett.* V. 30. P. 321–329.
<https://doi.org/10.1007/s00367-010-0203-1>
- Hachikubo A., Minami H., Yamashita S. et al.* Characteristics of hydrate-bound gas retrieved at the Kedr mud volcano (southern Lake Baikal) // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-71410-2>
- Hachikubo A., Minami H., Sakagami H. et al.* Characteristics and varieties of gases enclathrated in natural gas hydrates retrieved at Lake Baikal // *Scientific Reports*. 2023. V. 13. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-31669-7>

- Head I.M., Jones D.M., Larter S.R.* Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil // *Nature*. 2003. V. 426. P. 344–352.
- Heuer V.B., Inagaki F., Morono Yu. et al.* Temperature limits to deep seafloor life in the Nankai Trough subduction zone // *Science*. 2020. V. 370. P. 1230–1234.
- Inagaki F., Hinrichs K.-U., Kubo Y. et al.* Exploring deep microbial life in coal-bearing sediment down to ~2.5 km below the ocean floor // *Science*. 2015. V. 349. Iss. 6246. P. 420–424.
- Khlystov O.M., Khabuev A.V., Minami H., Hachikubo A., Krylov A.A.* Gas hydrates in Lake Baikal // *Limnology Freshwater Biology*. 2018. V. 1. P. 66–70. <https://doi.org/10.31951/2658-3518-A-1-66>
- Khlystov O.M., Poort J., Mazzini A. et al.* Shallow-rooted mud volcanism in Lake Baikal // *Mar. Petr. Geol.* 2019. V. 102. P. 580–589.
- Krylov A.A., Khlystov O.M., Hachikubo A. et al.* Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in subsurface sediments of gas hydrate-bearing mud volcanoes, Lake Baikal: implications for methane and carbonate origin // *Geo-Mar. Lett.* 2010. V. 30. P. 427–437. <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0190-2>
- Krylov A.A., Hachikubo A., Minami H. et al.* Crystallization of siderites with an extremely heavy value of ^{13}C in the mud volcano “Kedr”, Lake Baikal / Abstracts of Joint International Conference Mineral of the Ocean-9. St. Petersburg: VNIIOkeangeologia, 2018. P. 88–89.
- Lomakina A.V., Mamaeva E.V., Yuri P. Galachyants Yu.P. et al.* Diversity of Archaea in bottom sediments of the discharge areas with oil- and gas-bearing fluids in Lake Baikal // *Geomicrobiology Journal*. 2018. V. 35. Iss. 1. P. 50–63.
- Lomakina A., Pogodaeva T., Kalmychkov G. et al.* Diversity of NC10 Bacteria and ANME-2d Archaea in Sediments of Fault Zones at Lake Baikal // *Diversity*. 2020. V. 12. Iss. 1. P. 1–19.
- Lloyd M.K., Trembath-Reichert E., Dawson K.S., et al.* Methoxyl stable isotopic constraint on the origins and limits of coal-bed methane // *Science*. 2021. V. 374. P. 894–897.
- Coalbed Methane: Scientific, Environmental and Economic Evaluation / Eds M. Mastalerz, M. Glikson, S.D. Golding. Dordrecht: Kluwer Academic, 1999. 592 p.
- Mayumi D., Mochimaru H., Tamaki H. et al.* Methane production from coal by a single methanogen // *Science*. 2016. V. 354. P. 222–225.
- Milkov A.V.* Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs // *Organic Geochemistry*. 2011. V. 42. P. 184–207.
- Milkov A.V.* Secondary Microbial Gas / Ed. H. Wilkes // *Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate*. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2020. P. 613–622.
- Milkov A.V.* New approaches to distinguish shale-sourced and coal-sourced gases in petroleum systems // *Organic Geochemistry*. 2021. V. 158. P. 1–14.
- Milkov A.V., Etiope G.* Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20000 samples // *Organic Geochemistry*. 2018. V. 125. P. 109–120.
- Minami H., Hachikubo A., Yamashita S. et al.* Hydrogen and oxygen isotopic anomalies in pore waters suggesting clay mineral dehydration at gas hydrate-bearing Kedr mud volcano, southern Lake Baikal Russia // *Geo-Mar. Lett.* 2018. V. 38. P. 403–415. <https://doi.org/10.1007/s00367-018-0542-x>.
- Morgunova I., Semenov P., Kursheva A. et al.* Molecular Indicators of Sources and Biodegradation of Organic Matter in Sediments of Fluid Discharge Zones of Lake Baikal // *Geosciences*. 2022. V. 12. № 72. P. 1–24. <https://doi.org/10.3390/geosciences12020072>
- Payne D.F., Ortoleva P.J.* A model for lignin alteration – part I: a kinetic reaction-network model // *Organic Geochemistry*. 2001. V. 32. P. 1073–1085.
- Poort J., Khlystov O.M., Naudts L. et al.* Thermal anomalies associated with shallow gas hydrates in the K-2 mud volcano, Lake Baikal // *Geo-Mar. Lett.* 2012. V. 32. P. 407–417.
- Popp B.N., Sansone F., Francis F.J., Rust T.M.* Determination of concentration and carbon isotopic composition of dissolved methane in sediments and nearshore waters // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. P. 405–411.
- Rice D.D.* Composition and origins of coalbed gas / Eds B.E. Law, D.D. Rice // *Hydrocarbons from coal // AAPG Studies in Geology*. 1993. V. 38. P. 159–184.
- Seewald J.S.* Organic-inorganic interaction in petroleum-producing sedimentary basins // *Nature*. 2003. V. 426. P. 327–333.
- Sugimoto A., Wada E.* Hydrogen isotopic composition of bacterial methane: CO_2/H_2 reduction and acetate fermentation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 1329–1337. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00047-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00047-4)
- Tang Y., Jenden P.D., Nigrini A., Teerman S.C.* Modeling Early Methane Generation in Coal // *Energy & Fuels*. 1996. V. 10. P. 659–671.
- Whiticar M.J.* Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases // *Intern. J. Coal Geol.* 1996. V. 32. P. 191–215.
- Whiticar M. J.* Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // *Chem. Geol.* 1999. V. 161. P. 291–314. [https://doi.org/10.1016/S0009-541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-541(99)00092-3)
- Zemskaya T.I., Pogodaeva T.V., Shubenkova O.V. et al.* Geochemical and microbiological characteristics of sediments near the Malenky mud volcano (Lake Baikal, Russia), with evidence of Archaea intermediate between the marine anaerobic methanotrophs ANME-2 and ANME-3 // *Geo-Mar. Lett.* 2010. V. 30 (3/4). P. 411–425. <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0199-6>

Sources of Hydrocarbon Gases in the Mud Volcano Kedr, Southern Basin of Lake Baikal: Results of Experimental Investigations

A. A. Krylov^{1, 2, 3, *}, O. M. Khlystov^{2, **}, P. B. Semenov^{1, ***}, A. K. Sagidullin⁴, S. A. Malyshev¹, S. V. Bukin², O. N. Vidischeva⁵, A. Yu. Manakov⁴, Z. R. Ismagilov^{6, 7}

¹Gramberg All-Russia Scientific Research Institute for Geology and Mineral Resources of the World Ocean (VNIIOkeangeologia), Anglyisky prosp., 1, St. Petersburg, 190121 Russia

²Limnological Institute SB RAS, Ulan-Batorskaya str., 3, Irkutsk, 664033 Russia

³St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Universitetskaya nab., 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia

⁴Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, prosp. akad. Lavrent'eva, 3, Novosibirsk, 630090 Russia

⁵Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Leninskiye Gory, GSP-1, Moscow, 119991 Russia

⁶The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of SB RAS, prosp. Sovetsky, 18, Kemerovo, 650000 Russia

⁷Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, prosp. akad. Lavrent'eva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: akrylow@gmail.com

**e-mail: khloleg45@yandex.ru

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

Outcrops of the Oligocene-Pliocene coal-bearing Tankhoi suite are traced along the southern shore of Lake Baikal and submerge under its Southern Basin, in which several hydrate-bearing zones of focused discharge of hydrocarbon fluids have been found. To test the hypothesis that coals of the Tankhoi Suite can be sources of hydrocarbon gases in these zones, we collected coal samples from the Shakhterskaya Gorka outcrop. The experiment on gas generation from the selected samples was carried out in a special autoclave at a temperature of 90°C for eight months. This paper presents the results of this study, which confirm the important role of gas generation processes from coals in the formation of fluids in the Kedr mud volcano. Further migration of gases was accompanied by biodegradation and the formation of secondary microbial methane due to CO₂ reduction. This was one of the reasons for the observed carbon isotopic pattern in methane (heavier than –50‰ VPDB) and carbon dioxide (positive values) taken from near-surface sediments and hydrates of the Kedr mud volcano, as well as for the significant enrichment of authigenic siderites in the heavy ¹³C isotope.

Keywords: gas hydrates, mud volcanoes, carbon dioxide, secondary-microbial methane, Lake Baikal, biodegradation, coal, Tankhoi suite, siderite.

УДК 551

СЕЙСМОГЕННЫЕ СТРУКТУРЫ В ОТЛОЖЕНИЯХ РАЗНОГО ЛИТОЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА И ИХ ПОЛОЖЕНИЕ В РАЗРЕЗАХ МЕЗОЗОЯ–КАЙНОЗОЯ СЕВЕРНОГО КAVKAZA

© 2023 г. Ю. О. Гаврилов^а, *, Ю. Р. Гататдинова^а

^аГеологический институт РАН,
Пыжжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

*e-mail: yugavrilov@gmail.com

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

Сравнительный анализ морфологических особенностей горизонтов пород, подвергшихся воздействию палеоземлетрясений, показал, что сейсмиды из литологически разных отложений существенно различаются. Мощные землетрясения определяют не только деструкцию осадочной структуры приповерхностных отложений и их хаотическое перемешивание, но и активно воздействуют на нижележащие слои на глубину до нескольких десятков метров; поскольку с глубиной степень диагенетической литификации пород в разных горизонтах различна, меняется также характер их сейсмогенных изменений. Установлено, что крупные сейсмические события были приурочены к временным интервалам тектонической и палеогеографической перестройки бассейнов седиментации, заключавшейся в интенсификации процесса прогибания ложа водоема, изменении вещественного состава накапливавшихся в палеобассейне осадков. Особый тип сейсмидов формировался при воздействии землетрясений на кремнистые отложения, в которых активно протекали процессы диагенетического перераспределения аутигенного минерального вещества, проходившего в диагенезе стадию геля.

Ключевые слова: палеоземлетрясения, сейсмические события, сейсмиды, палеобассейны, литификация, диагенез, перераспределение аутигенного вещества, прогибание дна бассейна.

DOI: 10.31857/S0024497X23700271, EDN: RRRQCW

Литологические признаки палеоземлетрясений в осадочных толщах, накопившихся в областях мобильных поясов, встречаются довольно часто. Вопрос об их строении и образования посвящена обширная литература [Верзилин, 1963, 1979; Гарецкий, 1956; Гладков, Лунина, 2010; Деев и др., 2009; Палеосейсмология, 2011; Шрок, 1950; Ancient Seismites, 2002; Lunina, Gladkov, 2016; Montenat et al., 2007; Seilacher, 1969, 1984; Sims, 1973, 1975; Wang et al., 2016 и др.]. Следы древних землетрясений в осадочных толщах Большого Кавказа отмечались на разных стратиграфических уровнях многими исследователями [Вассоевич, Коротков, 1935; Гаврилов, 1977; Герасимов, 1928; Тихомиров, Хаин, 1947; Холодов, Гаврилов, 1977; Хромовских и др., 1979 и др.], комплексный анализ проявления сейсмичности в новейшее время и природных результатов землетрясений для Северного Кавказа был выполнен Е.А. Рогожиным с соавторами [Рогожин и др., 2014]. Следы древних землетрясений А. Зейлахер предложил называть “сейсмитами” [Seilacher, 1969]; этот термин в нашей статье используется в отношении

различных вторичных (постседиментационных) сейсмогенных образований.

Сложность распознавания горизонтов сейсмидов заключается в том, что в отложениях различного литологического состава они морфологически выражены по-разному. Ранее нами были рассмотрены сейсмиды в терригенных песчано-глинистых отложениях Северо-Восточного Кавказа, которые были сформированы в результате развития процессов разжижения и флюидизации осадочных толщ (слоев) под воздействием сейсмических волн и вибраций [Гаврилов, 2017]. Результатом этих процессов было образование нептунических даек, силлов, инъекций различной морфологии, формирование субвертикальных конкреционных карбонатных образований и др. Такое объяснение возникновения сейсмидов является вполне удовлетворительным для терригенных (силикокластических) отложений, а точнее — для толщ переслаивания песчаных и глинистых пород.

В древних толщах силицитов, карбонатных и карбонатно-глинистых отложениях, следы сей-

смических событий отображались существенно иначе. Ярким примером формирования сейсмиков в толще переслаивания пластов известняков и глинисто-мергелистых пород являются отложения среднего сеномана и келловея Северо-Восточного Кавказа.

СЕЙСМИТЫ В ГЛИНИСТО-КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Сейсмичность в отложениях сеномана. Положение горизонта сейсмиков в толще сеномана разреза “Аймаки” (Дагестан) показано на рис. 1а, общий вид горизонта — на рис. 1б, 1в. Следует отметить, что этот горизонт развит на значительной площади и отчетливо выражен на всей территории Дагестана.

Главным признаком (индикатором) палеоземлетрясений в толщах переслаивания пластов известняков и глинистых пород (глинистых мергелей) является дезинтеграция, фрагментация, карбонатных слоев (см. рис. 1г–1л). Однако степень и характер дезинтеграции пластов разной мощности существенно различен. Пласты толщиной в несколько дециметров как правило разбиваются системой субвертикальных трещин на отдельные блоки длиной в несколько дм — обычно 2–3 дм. Причем трещины часто бывают заполнены материалом из смежных глинистых слоев (см. рис. 1д–1ж, 1и).

Карбонатные пласты мощностью не более 10–15 см в результате сейсмоударов разбиваются на относительно изометричные фрагменты пласта, длина которых сопоставима с их толщиной (см. рис. 1к, 1л). Однако, морфология фрагментов пластов обусловлена не только их дроблением. На интервалах частого переслаивания маломощных пластов обычно наблюдаются признаки межпластового проскальзывания слоев вдоль их наиболее глинистых разностей, что сопровождается гомогенизацией этих пород, часто с потерей ими первичной седиментационной слоистости. Такое проскальзывание приводило к “стачиванию” острых краев у фрагментов дезинтегрированного пласта, в результате чего они приобретали более сглаженные очертания. Этому способствовало то обстоятельство, что сейсмичность возникала в отложениях не в полной мере литифицированных, а потому фрагменты карбонатных пластов сравнительно легко подвергались механическому на них воздействию и приобретали новую — иногда овальную форму. Нередко такие фрагменты пластов ошибочно принимают за конкреционные диагенетические образования. Однако не исключено, что в глинистых отложениях остаточные иловые воды и содержащиеся в них бикарбонаты Са могли быть источником карбонатного материала, который осаждался на обломках пластов и надстраивал их, хотя и в незначительной степени.

Некоторые карбонатные пласты, имевшие первоначально слоистую структуру и содержавшие тонкие глинистые прослои, в результате сейсмического воздействия приобретали облик брекчиевидной породы (см. рис. 1м).

Еще одним свидетельством палеосейсмических событий в середине сеномана следует рассматривать появление в этих отложениях “слепых” взбросов (см. рис. 1н). Поскольку их образование происходило в отложениях, которые к моменту палеосейсмического события сохраняли пластические свойства, это обусловило отсутствие отчетливых хрупких деформаций в породах, нарушенных взбросом. Такие структуры являются достаточно типичными для горизонтов сейсмиков [Палеосейсмология, 2011].

Мощность горизонта сеноманских сейсмиков достаточно велика — не менее 8–10 м. Ниже уровня отложений с явными следами сейсмического воздействия на них, залегают слои, в которых вниз по разрезу признаки сейсмического влияния затухают и, наконец, вовсе исчезают.

В пределах горизонта сейсмиков наблюдается несколько уровней с максимальной степенью деструкции отложений, что, однако, не означает ответственности этих уровней сейсмическим событиям. Объясняется такая картина их распределения в разрезе следующими причинами. Для осадочной структуры сеноманских отложений характерна отчетливо выраженная цикличность. Циклиты, мощность которых — первые метры, состоят, как правило, из трех частей: 1) в основании залегают глинистый (глинисто-мергельный) слой толщиной в несколько дециметров, который ложится на известняки предыдущего цикла по резкой границе, 2) интервал частого переслаивания (до 1–1.5 м, редко больше) относительно тонких карбонатных (до 0.1 м) и глинистых прослоев, 3) верхняя часть циклита также представлена пачкой переслаивания, но толщина карбонатных пластов увеличивается до 0.2–0.3 м. Поскольку наиболее восприимчивыми к воздействию сейсмических ударов и деструкции первичной осадочной структуры являются интервалы частого переслаивания тонких карбонатных и глинистых слоев (2), именно они в разрезах являются наиболее выразительными свидетелями палеосейсмических событий.

В разрезе среднего сеномана литологические характеристики отложений закономерно периодически менялись, а соответственно менялись признаки сейсмического влияния на отложения. В связи с этим довольно трудно оценить — было ли это одноактное мощное землетрясение, соответствующее самому верхнему уровню сейсмиков, или горизонт сейсмиков возник в результате серии нескольких сейсмических толчков, что, по нашему мнению, является наиболее вероятным сценарием развития сейсмического события.

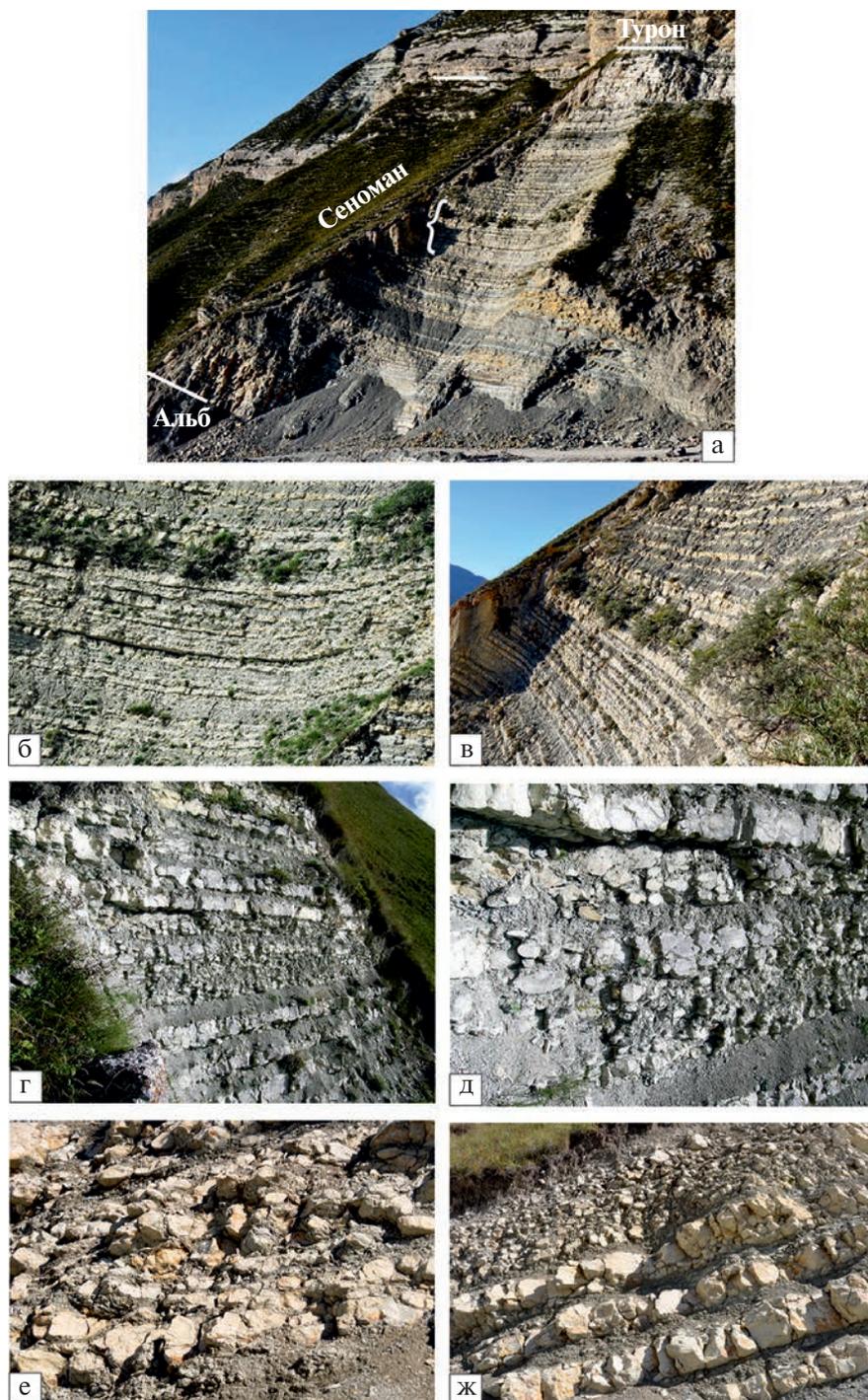


Рис. 1. Разрез сеноманских отложений в районе с. Аймаки (Горный Дагестан).

а – общий вид сеноманской толщи; фигурной скобкой отмечен интервал разреза с сейсмитами; б – отложения средней части сеноманской толщи с многочисленными следами воздействия на них древних землетрясений; в – контакт горизонта сейсмита с залегающими выше литологически иными отложениями; в толще сейсмита хорошо видны два темных пласта – бентониты; г–ж – отложения, деструктурированные в результате сейсмического воздействия; на фото “д” и “ж” хорошо видно, что интервалы частого тонкого переслаивания карбонатных и глинистых пород в наибольшей степени подвержены дроблению; з–л – примеры сейсмита из разных частей среднесеноманской толщи; м – пласт известняка интенсивно брекчированный, его первоначальная слоистая структура почти полностью утеряна; н – “слепой” взброс в горизонте сеноманских сейсмита.

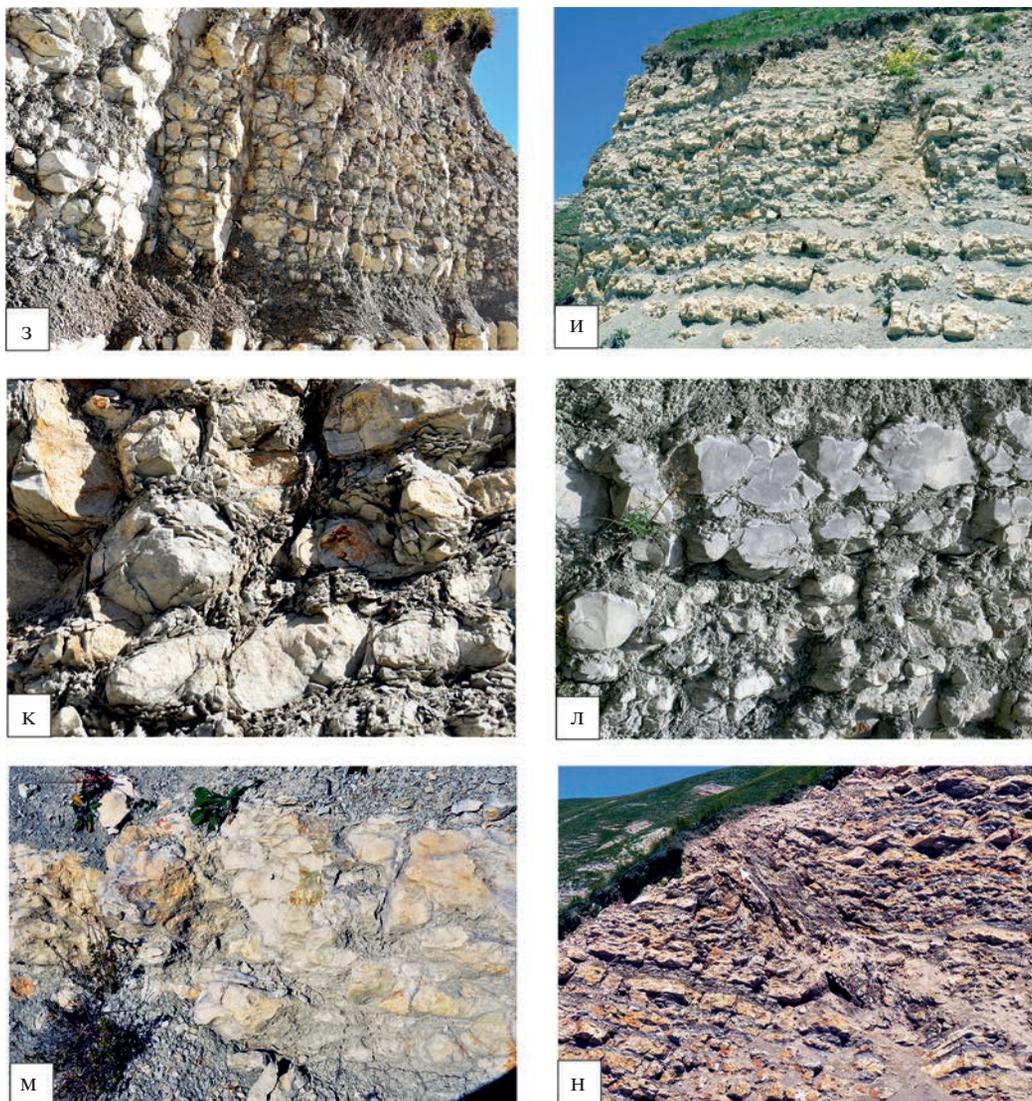


Рис. 1. Окончание

Особый интерес представляет положение горизонта сейсмита в разрезе сеномана и его приуроченность к отложениям, обогащенным карбонатным материалом. Анализ структуры сеноманской толщи показывает, что наибольшая карбонатность отложений разреза присуща самой нижней его пачке, средней части сеномана и его самой верхней части (см. рис. 1а). Общий ход накопления сеноманских осадков в самых общих чертах можно представить следующим образом. После перерыва в седиментации на границе альба и сеномана осадконакопление возобновилось — в относительно мелководных условиях накапливались преимущественно карбонатные осадки. В дальнейшем — по мере развития трансгрессии, в результате которой сократилась зона генерации мелководного карбоната, в осадках существенно увеличилась доля глинистого материала. Наиболее

вероятной причиной развития трансгрессии было постепенное прогибание ложа бассейна осадконакопления. Замедление прогибания или даже его прекращение привело к заполнению осадками объема этой части морского бассейна и изменению обстановок седиментации опять на мелководные и формированию в среднем сеномане преимущественно карбонатных осадков, в которых наблюдаются описываемые нами сейсмитами. Важно отметить, что — как видно из рис. 1а — над горизонтом сейсмита залегает толща переслаивания пластов белых известняков и темно-серых глинистых мергелей, в которой существенно возрастает доля глинистого материала. Причем эти изменения происходят по резкой границе. Эти литологические изменения очевидно связаны с очередным импульсом развития трансгрессии, обусловленной резкой активизацией прогибания

дна бассейна. Таким образом, можно заключить, что среднесеноманское сейсмическое событие (или серия событий) разграничивает два этапа осадконакопления, характеризующих разные режимы развития палеобассейна.

Важно отметить, что в разрезе “Аймаки” к верхней части сеноманского интервала развития сейсмиков приурочено не менее 2-х пластов бен-тонитов (толщина 20–25 см), выделяющихся темной окраской на фоне в целом светлой толщи переслаивания (см. рис. 1б, 1в). Пепловый материал поступал сюда, видимо, из Закавказья, где в это время были проявления вулканизма. Ассоциация пеплов и сейсмиков, очевидно, не была случайной — она свидетельствует об активизации в это время в регионе Восточного Кавказа тектонических процессов, сопровождавшихся эксплозивным вулканизмом.

Сеноманское палеосейсмическое событие не было локальным — оно проявилось на значительной территории всего Дагестана. На рис. 2 показан горизонт с сейсмитами в разрезе “Акуша”, расположенный в 40 км от рассмотренного разреза “Аймаки”. Как видим, в разрезе среднесеноманской толщи переслаивания глинистых и карбонатных прослоев также присутствуют горизонты сейсмиков, которые по своей структуре схожи с описанными выше. На фотографиях видно, что отложения разбиты многочисленными субвертикальными трещинами (см. рис. 2б, 2в), карбонатные прослои в значительной степени дезинтегрированы. В других обнажениях этого разреза нами отмечались также малоамплитудные “слепые взбросы”.

В разрезе “Акуша” верхняя граница среднесеноманского интервала переслаивания карбонатных и глинистых пород также знаменует собой резкое изменение режима седиментации в палеобассейне — выше нее залегает гораздо более глинистая толща.

Келловейские сейсмиды. Еще одним стратиграфическим уровнем, в отложениях которого наблюдаются сейсмиды, схожие с сеноманскими, является келловей. Сейсмиды встречены в разрезах келловей на значительной территории Дагестана. Многие геологи отмечали присутствие конкрецииподобных образований в келловейской толще [Леонов, Логинова, 1956; Логинова, 1975; Темирбекова, Баркуева, 2015 и др.]. Нами эти отложения (их мощность ~21 м) изучены в обнажениях правобережья р. Казикумухское Койсу в районе с. Цудахар (рис. 3а). Здесь обнажаются отложения армхинской свиты (нижний келловей—нижняя часть верхнего келловей). Снизу келловейская толща по резкой эрозионной границе налегает на батские песчано-глинистые алевролиты, а сверху — также по резкой границе контактируют с известняками верхней юры; в

разрезе отсутствуют отложения верхнего келловей и нижнего оксфорда [Черкашин и др., 2015]. Келловейские отложения характеризуют собой переходный этап в геологическом развитии региона — от накопления многокилометровых терригенных толщ нижней и средней юры к мощному карбонатному комплексу верхней юры. В отложениях этого переходного интервала зафиксированы следы палеоземлетрясений.

Келловейская толща в этом разрезе сложена глинистыми алевролитами, причем содержание в породах глинистого материала заметно меняется по разрезу. В этих отложениях залегают пласты карбонатных пород: встречаются как единичные пласты (преимущественно в низах разреза), так и пачки частого чередования маломощных прослоев карбонатных и глинистых пород. Почти для всего разреза характерно дробление карбонатных прослоев трещинами, их фрагментация и своего рода “будинирование”, в результате чего они иногда приобретают облик слоев в виде цепочек псевдоконкреционных тел (см. рис. 3б–3д). На некоторых интервалах наблюдается сгущение сейсмогенных трещинок и дробление карбонатных прослоев на относительно мелкие фрагменты (см. рис. 3г). Несмотря на общую слоистую структуру келловейской толщи, в слоях глинистых пород первичная тонкая седиментационная слоистость почти не прослеживается, что объясняется перемешиванием пластичных осадков во время сдвигового перемещения слоев относительно друг друга под воздействием горизонтальной составляющей сейсмических волн. В результате многократных проявлений этих процессов фрагменты карбонатных пластов — даже относительно большой толщины (несколько дециметров) — существенно обтачивались, “окатывались”, образуя овальные без острых углов тела (см. рис. 3е).

Как видим, келловейский этап в развитии палеобассейна Восточного Кавказа, будучи переходным от одного тектоно-седиментационного режима его развития к существенно иному, характеризовался повышенной активностью палеосейсмичности. Для выяснения — характерна ли эта закономерность для других — более западных районов Северного Кавказа — требуются дополнительные исследования.

ПРОЯВЛЕНИЯ СЕЙСМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НА ДРУГИХ ПЕРЕХОДНЫХ СТРАТИГРАФИЧЕСКИХ УРОВНЯХ

Сейсмиды на границе юры и мела. Несомненный интерес представляет характер проявления палеосейсмического события вблизи границы юры и мела в разрезе “Аймаки” (рис. 4). Здесь, в известняковом горизонте, залегающем в кровле верхнеюрской толщи, наблюдаются признаки

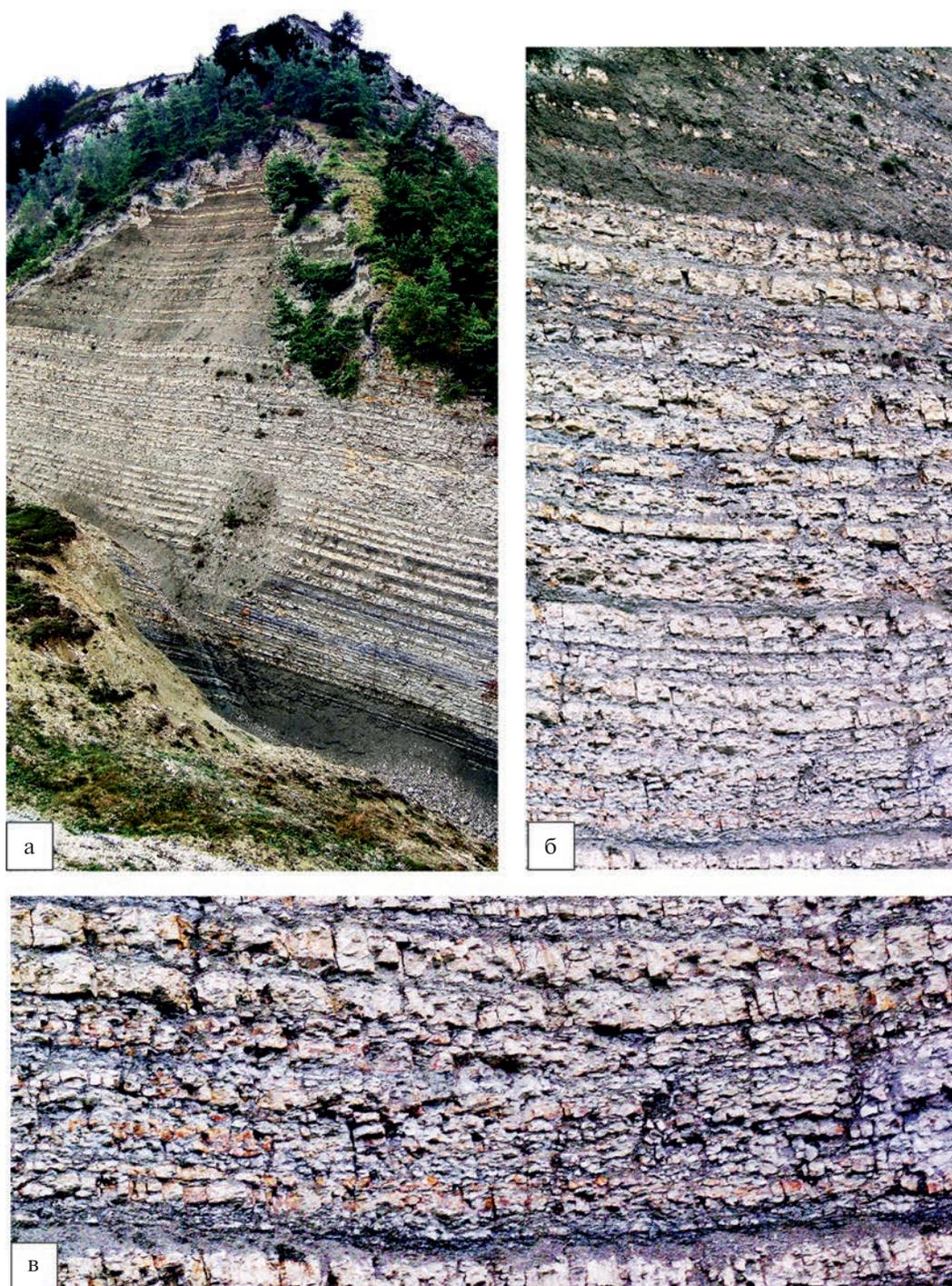


Рис. 2. Разрез сеноманских отложений с сейсмитами в районе с. Акуша (Горный Дагестан).

а – общий вид горизонта с сейсмитами; б – резкий контакт горизонта с сейсмитами с залегающей выше гораздо более глинистой толщей; в – осадочный цикллит (глинистый слой в основании и относительно мощные карбонатные пласты в кровле), испытавший воздействие сейсмических ударов – слои рассечены многочисленными трещинами и разлинзованы.

воздействия на него сейсмического удара (или серии ударов). Как видно из рис. 4а отложения осадочного комплекса верхней юры и мела в целом имеют отчетливо выраженную слоистую структуру.

Однако, в терминальном J/K горизонте наблюдается существенное изменение его структуры. На достаточно значительной его протяженности (в пределах наблюдаемой части разреза – многие

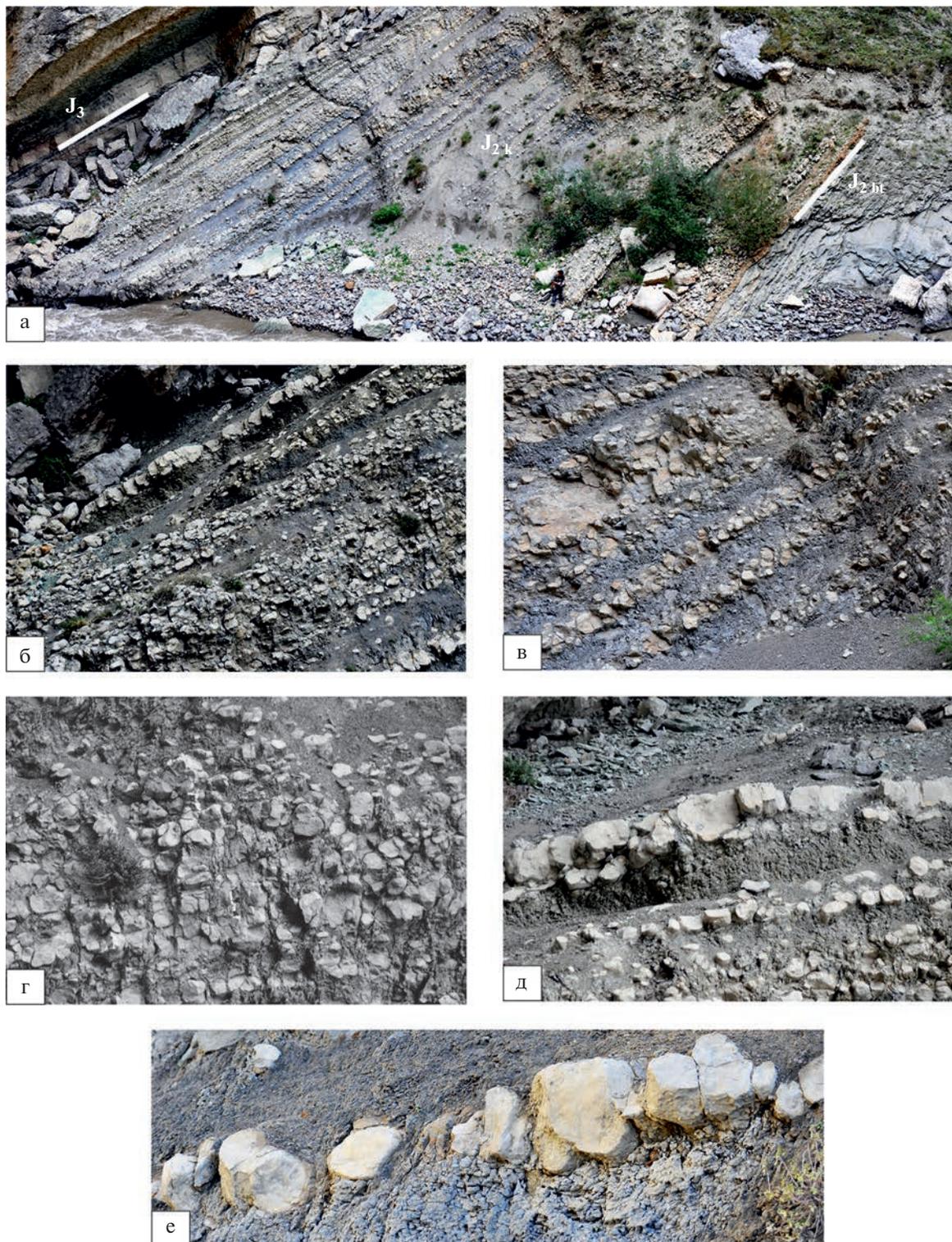


Рис. 3. Разрез келловейских отложений на правом берегу р. Кара-Койсу в районе с. Цудахар. а – общий вид разреза келловейских отложений; показаны контакты с подстилающей толщей глинистых алевролитов бата (на фото справа) и с залегающей выше толщей известняков верхней юры (на фото слева); б–д – многочисленные деструктурированные отложения частого переслаивания карбонатных и глинистых пород из верхней части келловейской толщи; в глинистых породах отсутствуют следы седиментационной слоистости, которая исчезла вследствие перемешивания, перетирания пород во время землетрясений, вызывавших межслоевые сдвиги; е – раздробленный землетрясениями пласт известняка из нижней части толщи; отсутствие острых углов у фрагментов пласта – следствие их неоднократного “окатывания” в результате межслоевых движений пород при сейсмических ударах.

сотни метров) в отличие от залегающих ниже и выше отложений — горизонтальная слоистость в нем визуально не прослеживается. Это объясняется тем, что она маскируется возникшей вследствие сейсмического воздействия на породы вертикальной трещиноватостью, вдоль которой происходит раскалывание пласта (см. рис. 4а, 4б). Вместе с тем, местами на свежих сколах пород можно обнаружить реликты первоначальной седиментационной слоистости. На границе с подстилающим пластом прослеживается маломощный (0.2–0.4 м) интервал отложений со следами разлинзования слоев, возникшего в результате возвратно-поступательного перемещения вышележащего горизонта.

Следует отметить, что по простиранию этого карбонатного горизонта в нем наблюдаются определенные изменения структуры: зона развития трещиноватости сменяется интервалом длиной в несколько десятков метров, в котором прослеживается надвигание слоев друг на друга, а далее в нем начинает проявляться седиментационная слоистость, хотя и не очень отчетливо выраженная (см. рис. 4д, 4е).

Весьма характерным элементом разреза, ассоциирующим с рассматриваемым горизонтом, является подстилающий его пласт “бесструктурных” гомогенизированных пород, в которых следы седиментационной слоистости прослеживаются с трудом (см. рис. 4б–4г). Образование этого гомогенизированного пласта связано с латеральным перемещением карбонатного горизонта вследствие воздействия на него сейсмических ударов, при котором подстилающие его слаболитифицированные отложения деструктурировались, перетирались, теряли свой первоначальный слоистый облик. Сходные по своей сути горизонты гомогенизации ранее были нами установлены под крупными песчаными пластинами, перемещение которых вниз по склону авандельты юрской палеореки происходило под действием гравитационных сил, а инициировалось их перемещение сейсмическими ударами [Гаврилов, 1990, 2005].

Важно подчеркнуть, что крупное палеосейсмическое событие на границе юры и мела разграничивает два этапа в развитии карбонатной платформы [Гаврилов, 2018]: 1-й позднеюрский (хундемезрская свита [Снежко и др., 2011]) — преимущественно карбонатное осадконакопление, сопровождавшееся образованием глинисто-гипсоносной толщи, 2-й — берриас-валанжинский (кулимеэрская свита) — образование нескольких крупных (мощность — многие десятки метров) осадочных циклитов, начинавшихся с накопления в основном глинистых осадков и завершавшихся накоплением карбонатных отложений.

Сейсмическая активность на завершающем этапе развития карбонатной платформы. Еще од-

ним стратиграфическим уровнем, на котором формировались сейсмогенные дислокации, является интервал карбонатных отложений, расположенный вблизи кровли осадочного комплекса карбонатной платформы (т.е. вблизи кровли валанжинской толщи — турклитауская свита). В го-териве характер седиментации резко меняется: накопление карбонатных осадков заканчивается и начинают накапливаться песчаные и алевритовые отложения.

На рис. 5а показана верхняя часть толщи карбонатных отложений, в которой зафиксированы следы достаточно мощного сейсмического палеособытия. Причем в пластах, в разной степени литифицированных во время этого события, характер сейсмодислокаций заметно различается. Здесь распознаются следующие горизонты отложений с индивидуальным типом структур (сверху вниз, см. рис. 5а, 5б).

I. Верхний горизонт отложений характеризуется наиболее интенсивными, морфологически преимущественно хаотическими дислокациями и нарушениями первичной слоистой структуры пород. Наиболее вероятным является соответствие этого горизонта основному сейсмическому событию. Поскольку этот интервал отложений был первоначально представлен двумя разными по литологическим характеристикам пачками отложений, характер дислокаций в его нижней и верхней частях несколько различается.

II. Ниже залегает горизонт гомогенизированных пород, в максимальной степени лишившихся проявления первичной седиментационной слоистости. Литификация отложений была, видимо, очень слабой, а насыщенность отложений иловыми водами — высокой. Он является аналогом горизонта гомогенизации, описанного выше при обсуждении сейсмического события на границе юры и мела.

III. Породы этого горизонта к моменту землетрясения уже были отчасти литифицированы, что позволило им в целом сохранить горизонтальную слоистую структуру. Однако, имевшие место во время сейсмических ударов возвратно-поступательные перемещения пластов друг относительно друга в латеральном направлении обусловили разлинзование пластов, и их взаимное надвигание и пододвигание линзовидных фрагментов пластов. В результате этого сформировалась отчетливо выраженная надвиговая структура горизонта III (см. рис. 5б).

IV. Горизонт карбонатных пород с отчетливо выраженной субвертикальной трещиноватостью (2–2.5 м); в нем наблюдается также горизонтальная полосчатость, обусловленная следами реликтовой седиментационной слоистости. Трещиноватость образовалась в относительно слаболитифицированных отложениях под воздействием

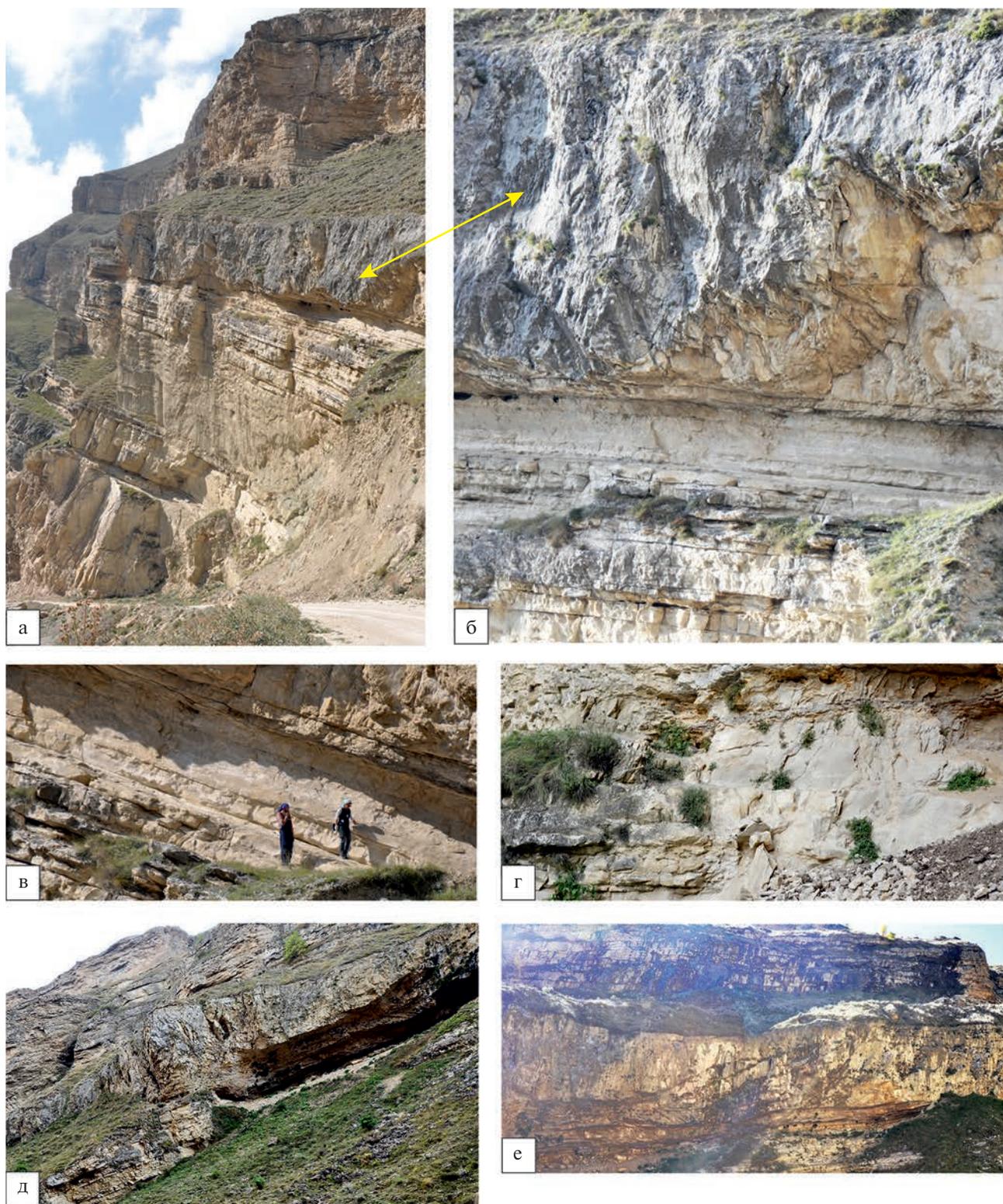


Рис. 4. Пограничные верхнеюрские и меловые отложения вдоль дороги Гергебиль–Аймаки (Горный Дагестан). а – общий вид разреза пограничных отложений; стрелкой отмечен последний в разрезе юрской толщи карбонатный горизонт; б – строение пограничной юрской толщи: в карбонатном горизонте не прослеживается седиментационная слоистость, но хорошо выражена вертикальная трещиноватость; под этим горизонтом залегает слой гомогенизированных пород, образованных в результате перетирания пород при подвижках карбонатного пласта во время землетрясения; в, г – строение пласта гомогенизированных пород; д, е – карбонатный горизонт в зоне развития в нем надвиговых структур.

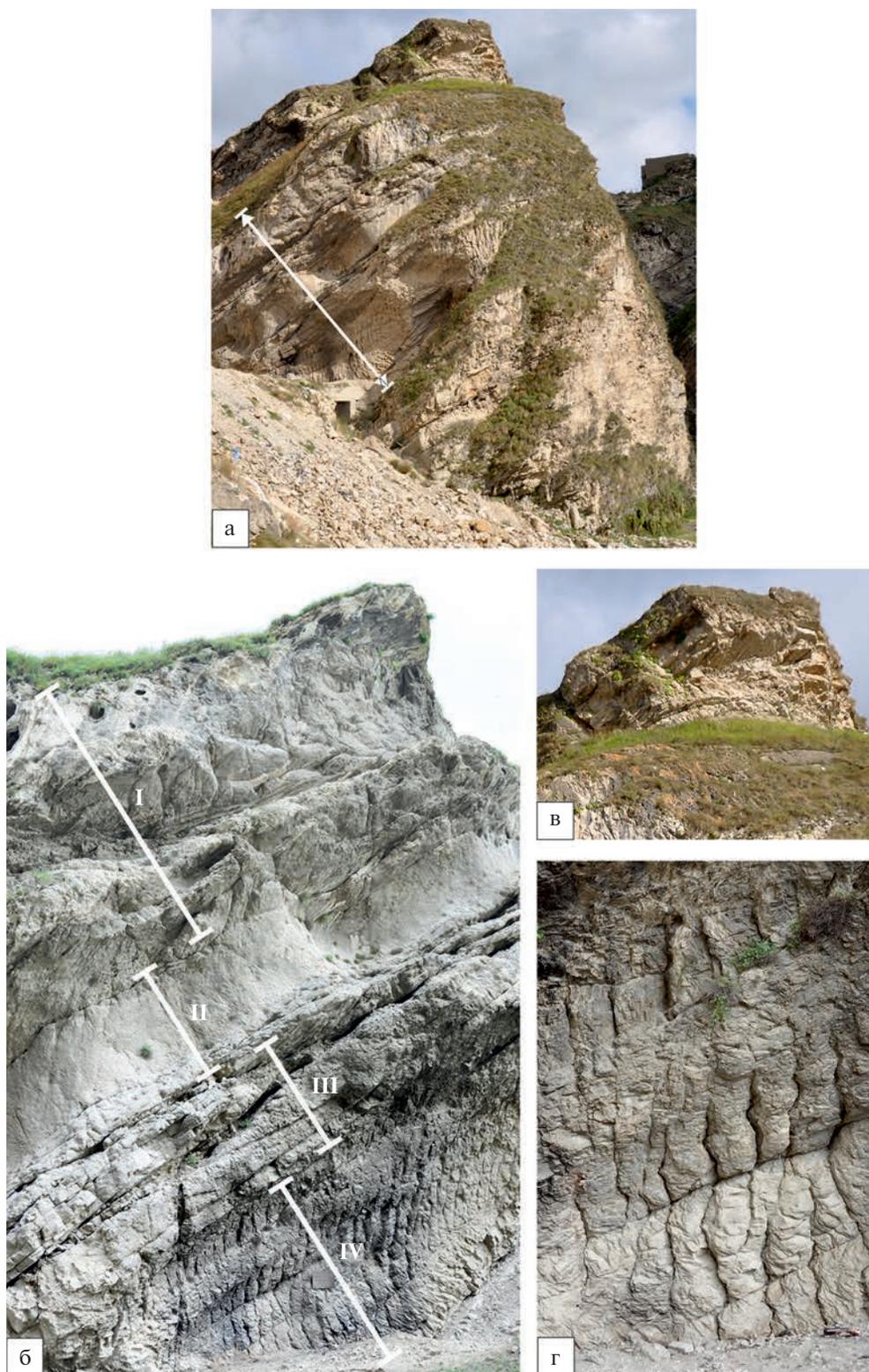


Рис. 5. Фрагмент верхней части разреза валанжинских отложений, венчающих осадочный комплекс карбонатной платформы [Гаврилов, 2018].

а – общий вид верхней части разреза валанжинских отложений; рисквой обозначен интервал отложений со следами воздействия на них сейсмического события; б – строение интервала отложений, испытавших воздействие сейсмических ударов, I–IV – горизонты с различным характером отражения в своей структуре сейсмического воздействия (пояснения в тексте); в – последний в разрезе валанжина осадочный цикллит, в котором также запечатлены признаки сейсмического события; г – строение горизонта IV с сейсмогенной субвертикальной трещиноватостью и слабовыраженными следами первичной седиментационной слоистости.

боковых нагрузок, возникших в результате сейсмического события, сопровождавшегося латеральным перемещением вышележащей толщи пород (горизонты I–III).

В более низких горизонтах разреза (ниже горизонта IV) следы сейсмического воздействия на породы выражены слабо или исчезают вовсе.

Нам представляется, что все особенности строения осадочных пород в горизонтах I–IV были результатом одного мощного сейсмического события (или серии сближенных во времени событий), а различия в строении этих горизонтов были обусловлены как разницей в первичном составе осадочных пород, так и отличиями в степени их литификации.

Над описанной верхней частью разреза карбонатной платформы – в самой кровле осадочной толщи валанжина залегают относительно мало-мощный циклит, в верхней карбонатной части которого также наблюдаются интенсивные сейсмогенные дислокации отложений и исчезновение их первоначальной седиментационной слоистости (см. рис. 5в). Эти дислокации возникли в результате следующего импульса землетрясений, но вместе с предыдущим импульсом они характеризуют единый период усиления сейсмической активности, приуроченный к завершающей стадии позднеюрско-валанжинского этапа развития палеобассейна и переходу к новому этапу, начавшемуся с резкой смены типа седиментации в го-териве – с преимущественно карбонатной на терригенную.

В некоторых разрезах кайнозоя Дагестана отмечены существенные сейсмогенные деформации осадочной толщи, накопившейся на завершающей стадии развития майкопского палеобассейна. В мощной (около 1 км) песчано-глинистой майкопской толще нередко встречаются горизонты отложений со следами палеоземлетрясений, которые по относительно небольшой мощности слоев с сейсмитами (первые метры) можно оценивать, как одноактные и умеренной мощности. Однако, в самой верхней части этого осадочного комплекса – вблизи от границы с тархан-чокракской толщей – наблюдается мощный – более 10 м – интервал отложений, которые в высокой степени деструктурированы сейсмическими ударами (зона Буйнакского перевала в районе г. Махачкала). В дальнейшем – на протяжении среднего миоцена – эта область также характеризовалась повышенной сейсмичностью [Гаврилов, 2017], но вблизи границы двух различных осадочных комплексов интенсивность сейсмичности была видимо особенно высока.

Проявления сейсмиков в кремнистых отложениях. В пределах Горного Дагестана в районе Урминского плато развита кремнистая толща (нижний эоцен) [Щербинина и др., 2014], мощность

оценивается в 50 м. Фрагмент верхней части толщи показан на рис. 6а. Литологически толща представляет собой преимущественно переслаивание кремнистых известняков и мергелей, кремнистых и алевроитовых или глинисто-алевроитовых слоев (см. рис. 6б). Образование осадков происходило в морском заливе, окруженном поднятиями, сложенными известняками и глинистыми мергелями мела и раннего палеогена. В кремнистой толще встречаются интервалы отложений, в которых – по нашему мнению – запечатлены следы сейсмических событий. Однако, характер этих следов существенно отличается от рассмотренных выше, что обусловлено присутствием в составе отложений большого количества биогенного кремнезема. Последний образует как собственно кремнистые слои, так и входит в виде значительного количества примеси в состав карбонатных прослоев.

Нередко в процессе диагенеза кремнистых осадков – по мере растворения кремневых раковин организмов происходит постепенное перераспределение возникающего геля SiO_2 и образование линзовидных тел или слоев кремния с линзовидными утолщениями. Поскольку этот процесс занимает сравнительно длительный промежуток времени, – одна часть гелевой массы уже стянувшись в линзовидные тела и гель в них начал стареть, другая же продолжала процесс перераспределения вещества. Таким образом, часть геля становилась немиграционноспособной, тогда как другая часть продолжала находиться в подвижном состоянии. Такой режим постепенного перераспределения вещества в диагенезе мог быть нарушен в результате воздействия на отложения сейсмического события. При этом, вследствие тиксотропных свойств геля, в результате сейсмических ударов происходило разжижение всей гелевой массы и осадок оказывался пересыщенным жидкой гелевой субстанцией, которая вновь приобретала способность активно перераспределяться в осадках. Поскольку первоначальная седиментационная структура отложений этого интервала была отчасти нарушена сейсмическими ударами – появилась трещиноватость различной морфологии, межслоевые сдвиги и т.д. – перераспределение гелевой массы утратило ранее доминировавшее горизонтальное направление ее миграции и стало довольно хаотичным – вверх, вниз, вбок. В результате этого процесса сформировались кремневые стяжения сложной морфологии. Местами различные стяжения соединялись, объединялись, образуя тела причудливой конфигурации (см. рис. 6в–6д). Поскольку крупное сейсмическое событие, как правило, состоит из серии сейсмических ударов, каждый последующий удар мог усложнять картину диагенетического перераспределения вещества. В итоге сформировалась пачка отложений, которая выглядит

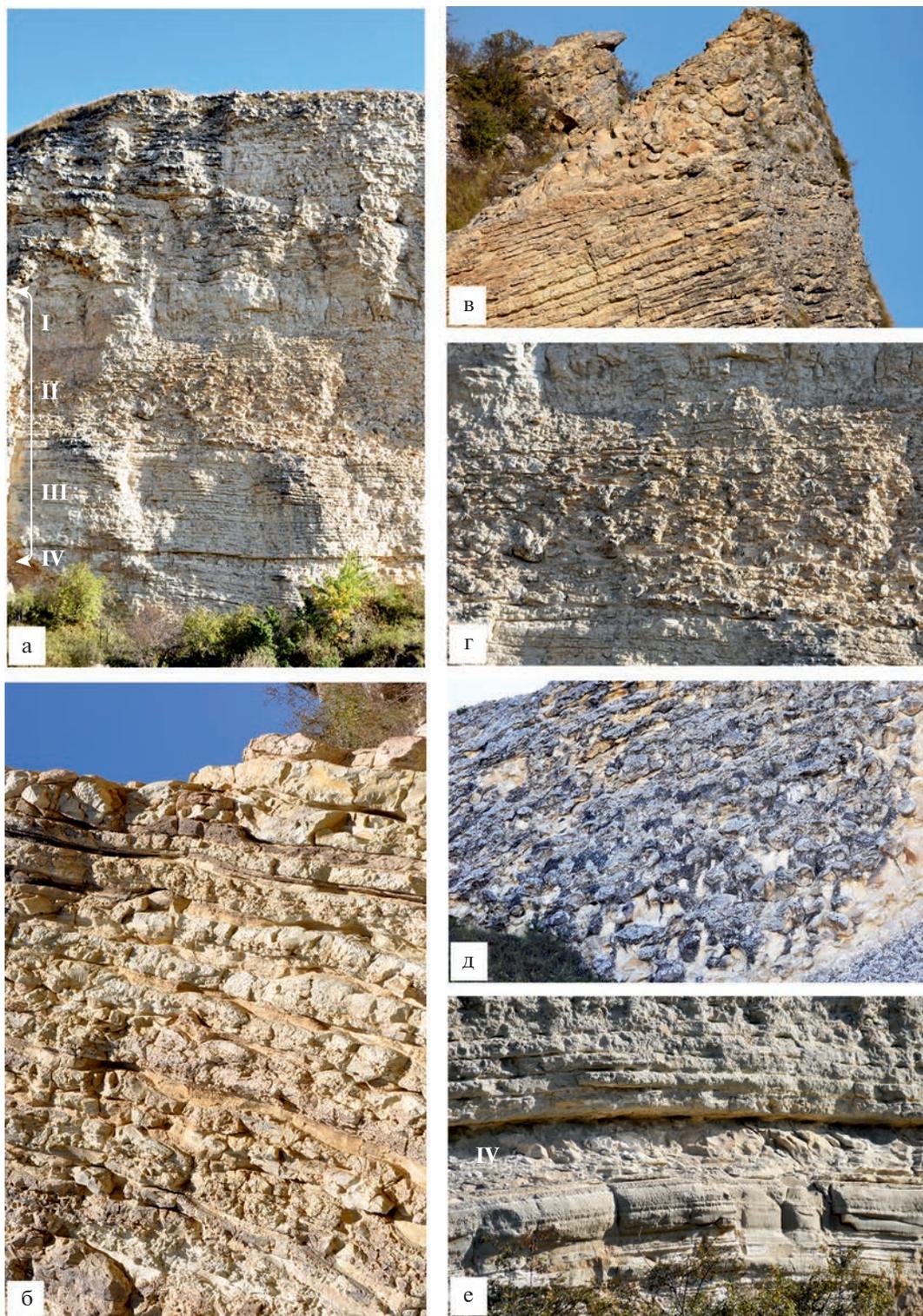


Рис. 6. Сейсмиды в кремнистой толще.

а – общий вид верхней части кремнистой толще с горизонтом отложений, испытавших воздействие на них сейсмического события; риской обозначен интервал отложений с предполагаемыми следами палеоземлетрясения (пояснения к обозначениям I – IV в тексте); б – переслаивание слоев кремнистых известняков и глинисто-алевритовых пород; в некоторых слоях отмечаются следы диагенетического перераспределения вещества (появление линзовидного облика слоев); в, г, д – породы с интенсивным диагенетическим перераспределением кремневого вещества, спровоцированного сейсмическими ударами; е – горизонт гомогенизированных отложений (IV), аналогичный горизонтам с такой же структурой, описанным выше.

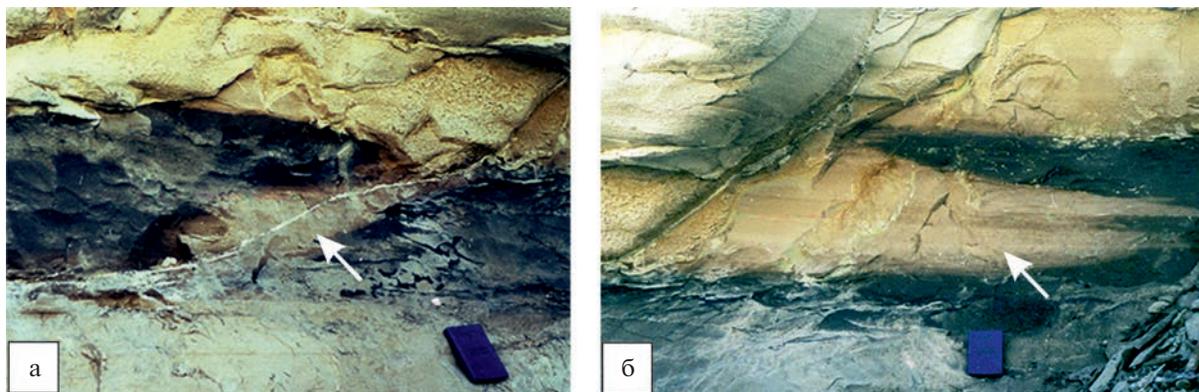


Рис. 7. Зоны осветления вдоль сейсмогенных трещин в углеродистых отложениях кумской свиты (разрез “Бахчисарай”, Крым).

а, б – вдоль сейсмогенных трещин в углеродистых развиты зоны осветления пород (отмечены стрелками), из которых по трещинам на стадии диагенеза осадков удалялись иловые воды с растворенным в них органическим веществом и другими компонентами (размер полевого дневника 10×15 см).

как хаотичное нагромождение отдельных кремневых тел размером в несколько дециметров. Вместе с тем, внутри этой пачки можно наблюдать сохранившуюся местами седиментационную слоистость.

Таким образом, для образования структур рассмотренного типа наиболее благоприятными являлись кремнистые отложения, в которых ко времени сейсмического события процессы диагенетического перераспределения кремневого геля характеризовались высокой интенсивностью. Гораздо менее благоприятные для этого условия существовали в свежих, только что накопившихся осадках, в которых процессы диагенеза только начинали проявляться, или напротив – в отложениях, где активная стадия диагенеза уже завершилась и кремневый гель в основном был раскристаллизован и потерял способность к миграции внутри осадка. Исходя из изложенных представлений о развитии процессов миграции продуктов диагенеза, оценим общую схему влияния сейсмического события на структуру толщи, которая подверглась его воздействию. Нам представляется, что в общих чертах эту схему можно наметить следующим образом (см. рис. 6а).

I. Интервал слабоструктурированных отложений, соответствующий, видимо, сейсмическому событию. В его нижней части залегает слой слоистых отложений, но без следов активного перераспределения аутигенного вещества.

II. Горизонт отложений с многочисленными следами диагенетического перераспределения кремневого аутигенного материала SiO_2 .

III. Пачка слоистых отложений, в которых процессы диагенетического минералообразования к моменту сейсмического события в основном завершились; в породах видна вторичная, очевидно, сейсмогенная (?) трещиноватость.

IV. Слои гомогенизированных отложений, вдоль которого в результате сейсмических ударов произошел срыв и перемещение всей вышележащей пластины осадочных пород. Первичная слоистая структура в нем исчезла в результате перетирания пород при движении пластины, но возникла мелкая надвиговая структура (срывы и трещины, наклоненные в сторону движения пластины) (см. рис. 6б). Причем в отложениях, залегающих ниже слоя IV, сейсмогенная трещиноватость не наблюдается.

В нижней части кремнистой толщи отмечены также другие интервалы отложений с кремневыми телами сложной необычной конфигурации. По нашему мнению, усложнение морфологии кремневых стяжений и образование их сростков также было результатом воздействия на эти отложения землетрясений различной интенсивности.

Поскольку землетрясения затрагивают прежде всего отложения зоны диагенеза (несколько десятков метров), то появление сейсмогенной трещиноватости в породах позволяет иловым водам с растворенными в них минеральными компонентами мигрировать из материнских для них слоев в соседние слои с иными геохимическими характеристиками и влиять на процессы аутигенного минералообразования. В частности, в толщах углеродистых отложений вокруг сейсмогенных трещин нередко наблюдается зона осветления пород (рис. 7а, 7б), возникающая в результате оттока по трещине иловых вод с растворенным в них ОВ. Соответственно, наблюдается понижение в несколько раз содержания в осветленных породах $\text{C}_{\text{орг}}$ и в меньшей степени карбонатов; отмечается также уменьшение содержания ряда малых элементов. Такое явление отмечалось нами в углеродистых отложениях чокракско-караганской толщи (средний миоцен) Северного Кавка-

за, в среднеэоценовых мергелях кумской свиты Крыма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительный анализ морфологических особенностей горизонтов пород, подвергшихся воздействию палеоземлетрясений, показал, что сейсмичность из литологически разных отложений существенно различаются. В карбонатных толщах с сейсмическим воздействием на отложения связывается появление горизонтов брекчированных пород, а также возникновение субвертикальной трещиноватости, в глинисто-карбонатных – дробление, дефрагментация слоев карбонатных пород – как это наблюдается в среднесеноманских и келловейских отложениях Дагестана, в кремнистых толщах – изменение характера перераспределения в отложениях диагенетического аутигенного кремнезема с формированием кремневых стяжений и их сростков необычной конфигурации (см. выше), в толщах переслаивания песчаных и глинистых отложений важным следствием сейсмических ударов является ликвификация (разжижение) песчаных масс, вследствие чего образуется мобильная жидкая песчаная пульпа активно внедряющаяся в глинистые породы по сейсмогенным трещинам и образующая непутические дайки, силлы, тела сложной конфигурации (явление типичное для толщи среднего миоцена Дагестана [Гаврилов, 2017 и др.]).

Анализ расположения горизонтов сейсмиков в разрезах позволяет выявить определенные закономерности. В осадочных толщах нередко встречаются относительно маломощные горизонты отложений (несколько дециметров – первые метры), в которых нарушения их первоначальной седиментационной структуры по ряду признаков можно определить как следствие воздействия на них землетрясений сравнительно малой интенсивности. Свидетельства крупных сейсмических событий (серии событий) значительной мощности, при которых существенные изменения осадочной структуры претерпевают интервалы пород в 10 м и более, встречаются гораздо реже и, как показано выше, часто бывают приурочены к тем частям разрезов отложений, которые накапливались на завершающей стадии определенного этапа развития палеобассейна. Как правило, с наступлением следующего этапа – в палеобассейне начинали формироваться литологически иные осадочные комплексы. Таким образом, эти мощные землетрясения знаменовали собой этап тектонической перестройки региона, сопровождавшейся в ряде случаев (например, в среднем сеномане) усилением прогибания дна бассейна, а наличие в отложениях прослоев бентонитов указывает на одновременное усиление вулканической деятельности. Поскольку в Дагестане и смежных обла-

стях отсутствуют палеовулканы, пепловый материал очевидно поступал из Закавказья – скорее всего из вулканических центров, располагавшихся на территории Азербайджана или Грузии.

В мощном терригенном комплексе нижней и средней юры Северо-Восточного Кавказа встречаются различные признаки нарушений первоначальной осадочной структуры отложений, которые имели сейсмическую природу. Здесь также отмечена тенденция приуроченности следов палеоземлетрясений к пограничным отложениям крупных (более 1 км) осадочных циклов, когда происходили изменения тектонического режима палеобассейна, связанные с резким ростом темпов прогибания дна и изменением палеогеографической обстановки в палеобассейне. Выявлены многочисленные примеры перемещения по склону конуса авандельты фрагментов крупных осадочных пластин (несколько километров в поперечнике), которые, как правило, инициировались мощными землетрясениями [Гаврилов, 2005].

Палеоземлетрясения приводили не только к механическим изменениям – нарушению первоначальной осадочной структуры отложений, но, как было показано выше на примере кремнистой толщи, они активно влияли на происходившие в осадках диагенетические – физико-химические процессы. Наиболее чувствительным к этому влиянию оказывалось аутигенное минеральное вещество, проходившее в процессе своего образования стадию геля (кремнезем, сульфиды Fe, некоторые другие). Ранее нами были описаны следы миграции этих соединений (в том числе вертикальной миграции) [Гаврилов, 2020]: SiO₂ в карбонатных отложениях с примесью биогенного кремнезема; сульфидного вещества (FeS·nH₂O) в пачках переслаивания пластов известняков и обогащенных органическим веществом (ОВ) глинистых мергелей.

Закономерности влияния сейсмических событий на развитие осадочных бассейнов, на изменение условий осадконакопления и постседиментационных преобразований пород, рассмотренные на примере мезозойско-кайнозойских осадочных комплексов Северо-Восточного Кавказа, в дальнейшем необходимо проследить на более широкой территории, выявить зоны их наиболее ярко выраженного проявления или, напротив, их отсутствия. Полученные в результате таких специальных исследований данные позволят осуществлять более надежные палеорекострукции развития крупных геологических структур.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием Геологического института РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вассоевич Н.Б., Коротков С.Т.* К познанию явлений крупных подводных оползней в олигоценовую эпоху на Северном Кавказе. М., Л.: ОНТИ НКТП, 1935. 46 с. (Тр. НГРИ. Сер. А. Вып. 52)
- Верзилин Н.Н.* Влияние древних землетрясений и мутьевых потоков в меловом периоде на особенности осадконакопления в прибрежных частях Ферганского бассейна // Дельтовые и мелководно-морские отложения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 149–154.
- Верзилин Н.Н.* Методы палеогеографических исследований. Л.: Недра, 1979. 247 с.
- Гаврилов Ю.О.* Некоторые аспекты диагенеза чокракско-караганских отложений Восточного Предкавказья // Литология и полез. ископаемые. 1977. № 3. С. 38–52.
- Гаврилов Ю.О.* Оползневые явления и образование горизонтов гомогенизации в области подводных конусов выноса (лейас, С.-В. Кавказ) // Литология и полез. ископаемые. 1990. № 1. С. 49–58.
- Гаврилов Ю.О.* Динамика формирования юрского терригенного комплекса Большого Кавказа: седиментология, геохимия, постдиагенетические преобразования. М.: ГЕОС, 2005. 301 с.
- Гаврилов Ю.О.* Отражение сейсмических палеособытий в мезозойско-кайнозойских терригенных толщах Северного Кавказа // Литология и полез. ископаемые. 2017. № 1. С. 1–21.
- Гаврилов Ю.О.* Архитектура южной краевой зоны верхнеюрско-валанджинской карбонатной платформы северо-восточного Кавказа (Дагестан, Шахдагский массив) // Литология и полез. ископаемые. 2018. № 6. С. 507–520.
- Гаврилов Ю.О.* Особенности поведения продуктов диагенеза в отложениях сейсмоактивных областей // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 6. С. 501–514. <https://doi.org/10.31857/S0024497X20060038>
- Гарецкий Р.Г.* Кластические дайки // Известия АН СССР. 1956. № 3. С. 81–102.
- Гладков А.С., Лунина О.В.* Сейсмичность юга Восточной Сибири: проблемы и перспективы изучения // Геодинамика и тектонофизика. 2010. Т. 1. № 3. С. 249–272.
- Деев Е.В., Зольников И.Д., Гуськов С.А.* Сейсмичность в четвертичных отложениях юго-восточного Алтая // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 6. С. 703–722.
- Леонов Г.П., Логинова Г.А.* Основные черты геологического развития Дагестана в эпоху верхней юры и валанджина // Ученые записки МГУ. Сер. геол. 1956. Вып. 176. С. 17–29.
- Логинова Г.А.* Нижне-среднекембрийские отложения горного Дагестана // Вестник МГУ. Сер. геол. 1975. № 6. С. 46–54.
- Снежко В.А., Богданова Т.Н., Лобачева С.В., Снежко В.В.* Стратиграфия нижнемеловых отложений Дагестана (Северный Кавказ) // Региональная геология и металлогения. 2011. № 45. С. 29–41.
- Палеосейсмология / Под ред. Д. Мак-Калпина. М.: Научный мир, 2011. Т. 1. 541 с.; Т. 2. 387 с.
- Рогожин Е.А., Овсюченко А.Н., Лутиков А.И., Собисевич А.Л., Собисевич Л.Е., Горбатилов А.В.* Эндогенные опасности Северного Кавказа. М.: ИФЗ РАН, 2014. 256 с.
- Темирбекова У.Т., Баркуева Л.С.* Биостратиграфия келловейских отложений Дагестана // Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии. VI Всероссийское совещание: научные материалы / Отв. ред. В.А. Захаров, М.А. Рогов, А.П. Ипполитов. Махачкала: АЛЕФ, 2015. С. 264–267.
- Холодов В.Н., Гаврилов Ю.О.* Кластические дайки в миоценовых отложениях Восточного Предкавказья // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 6. С. 1463–1466.
- Хромовских В.С., Солоненко В.П., Семенов Р.М., Жилкин В.М.* Палеосейсмогеология Большого Кавказа. М.: Наука, 1979. 188 с.
- Черкашин В.И., Гаврилов Ю.О., Захаров В.А., Рогов М.А. и др.* Юрские отложения центральной части Горного Дагестана. Путеводитель геологических экскурсий VI Всероссийского совещания “Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии”, 15–20 сентября 2015 г., г. Махачкала. Махачкала: АЛЕФ, 2015. 132 с.
- Шрок Р.* Последовательность в свитах слоистых пород. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1950. 564 с.
- Щербинина Е.А., Александрова Г.Н., Яковлева А.И., Ступин С.И., Закревская Е.Ю.* Микробиота и стратиграфия нижнепалеогеновых отложений Урминского плато Центрального Дагестана // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014. Т. 22. № 1. С. 65–99.
- Ancient Seismites / Eds F.R. Etensohn, N. Rast, C.E. Brett // Geological Society of America Spec. Papers. 2002. V. 359. 190 p.
- Lunina O.V., Gladkov A.S.* Soft-sediment deformation structures induced by strong earthquakes in southern Siberia and their paleoseismic significance // Sedimentary Geology. 2016. V. 344. P. 5–19.
- Montenat C., Barrier P., d’Estevou P.O., Hibsich C.* Seismites: an attempt at critical analysis and classification // Sed. Geol. 2007. V. 196. P. 5–30.
- Seilacher A.* Fault-graded beds interpreted as seismites // Sedimentology. 1969. V. 13. № 1–2. P. 155–159.
- Seilacher A.* Sedimentary structures tentatively attributed to seismic events // Marine Geology. 1984. V. 55. P. 1–12.
- Sims J.D.* Earthquake-induced structures in sediments of Van Norman Lake, San Fernando, California // Science. 1973. V. 182. P. 161–163.
- Sims J.D.* Determining earthquake recurrence intervals from deformational structures in young lacustrine sediments // Tectonophysics. 1975. V. 29. P. 141–152.
- Wang J., Jin Z., Hilton R.G. et al.* Earthquake-triggered increase in biospheric carbon export from a mountain belt // Geology. 2016. V. 44. № 6. P. 471–474. <https://doi.org/10.1130/G37533.1>

Seismogenic Structures in Sediments of Different Lithological Composition and their Position in Mesozoic–Cenozoic Sections of the Northern Caucasus

Yu. O. Gavrilov^{1, *}, Yu. R. Gatatdinova¹

¹Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia

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

A comparative analysis of the morphological features of rock horizons affected by paleoearthquakes showed that seismites from lithologically different deposits differ significantly. Powerful earthquakes determine not only the destruction of the sedimentary structure of near-surface deposits and their chaotic mixing, but also actively affect the underlying layers to a depth of several tens of meters; since the degree of diagenetic lithification of rocks in different horizons varies with depth, the nature of their seismogenic changes also changes. It was found that major seismic events were associated with the time intervals of tectonic and paleogeographic restructuring of sedimentation basins, which consisted in the intensification of the process of bowing of the reservoir bed, changes in the material composition of sediments accumulated in the paleobasin. A special type of seismites was formed during the impact of earthquakes on siliceous deposits, in which the processes of diagenetic redistribution of authigenic mineral matter, which passed through the gel stage during diagenesis, actively proceeded.

Keywords: paleoearthquakes, seismic events, seismites, paleobasins, lithification, diagenesis, redistribution of autigenic matter, downwarping of the basin bottom.

УДК 553.068.5

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОНОСНЫХ РОССЫПЕЙ В ПЛАТФОРМЕННЫХ ОБЛАСТЯХ (ВОСТОК СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

© 2023 г. З. С. Никифорова^{a, *}, Ю. А. Калинин^{a, b, **},
В. А. Наумов^{c, d, ***}, А. В. Лаломов^{e, ****}

^aИнститут геологии алмаза и благородных металлов СО РАН,
ул. Ленина, 39, Якутск, 677000 Россия

^bИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
просп. акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^cИнститут геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН,
ул. акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

^dЕстественнонаучный институт Пермского государственного
национального исследовательского университета, ул. Генделя, 4, Пермь, 614990 Россия

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

*e-mail: znikiforova@yandex.ru

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

***e-mail: naumov@psu.ru

****e-mail: lalomov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 17.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

Впервые предложена модель формирования золотоносных россыпей для платформенных областей. Россыпи на платформах образованы, в основном, за счет докембрийских рудных источников, пространственно приуроченных к выходам фундамента, и, локально, мезозойских, сформированных при проявлении тектоно-магматической активизации в зонах палеорифтов и глубинных разломов. Россыпи, образованные за счет докембрийских источников, характеризуются наличием мелкого и тонкого золота размером 0.1–0.25 мм и, как правило, не представляют промышленного интереса. Они образуют косовые аллювиальные и прибрежно-морские россыпи дальнего сноса и рассматриваются как комплексные, преимущественно редкометалльно-титановые, где золото присутствует в качестве попутного компонента. Россыпи, сформированные за счет источников мезозойского этапа рудообразования, относятся к классу мелких и средних по запасам, размер золота в них от пылевидного до 0.2–0.25 мм и более и отрабатываются они обычно старательскими артелями. Россыпи на платформах не образуют пластовые залежи, поскольку они сформированы в основном за счет источников не россыпеобразующих формаций. Наличие таких россыпей свидетельствует о близости рудного проявления, тип и местонахождение которого можно установить на основании изучения минералого-геохимических особенностей самого россыпного золота.

Ключевые слова: Сибирская и Восточно-Европейская платформа, россыпи, коры выветривания, закономерности размещения, типоморфные признаки россыпного золота.

DOI: 10.31857/S0024497X23700209, **EDN:** WQXLRN

При изучении россыпной золотоносности на востоке Сибирской платформы было установлено, что мелкое и тонкое золото образует широкий ореол рассеяния вблизи выходов фундамента и встречается в четвертичных отложениях практически во всех водотоках (рис. 1). Это золото по типоморфным признакам относится к золоту дальнего сноса, которое претерпело существенные

изменения в экзогенных условиях (корах выветривания, промежуточных коллекторах и т.д.) в результате переотложения из древних уровней в более молодые [Никифорова и др., 2020]. Оно обладает характерными минералого-геохимическими признаками и представлено мелким и тонким высокопробным золотом с преобразованной внутренней структурой (перекристаллизацией,

Таблица 1. Типоморфные признаки двух типов россыпного золота (восток Сибирской платформы)

Типы золота	Размер	Форма	Поверхность	Химический состав	Сростки	Микро-включения	Внутреннее строение
I тип	0.1–0.25 мм	Чешуйчатое, пластинчатое, комковидное	Шагреновая, нередко с отпечатками вдавливания минералов	900–1000‰; Cu 0.2–1.2%, Hg 0.1–0.2%	Псевдо-сростки с окатанными минералами (ильменит, циркон, кварц)	Кварц, пирит, арсенопирит	Рекристаллизация линии пластических деформаций, высокопробные оболочки (20–30 мкм)
II тип	0.1–1 мм, 1 мм и более	Таблитчатое, комковидное, комковидно-угловатое рудного облика	Грубошагреновая, ямчато-бугорчатая, пористая	800–899‰ – 30–70%, 700–799‰ – 10–35%, 600–699 ‰ – до 15%, Hg – до 6.2%, Cu – 0.2–1.2%, As – 0.1%, Pb – 0.005%, Sn – 0.02%, Sb – 0.0008%, Fe – 0.1%	Сростки с халцедоно-видным кварцем	Кварц, альбит, пирит, арсенопирит, теллуриды (петцит)	Неизменное моно- или крупнозернистое строение, неясно-зональные структуры, тонкие высокопробные оболочки (первые мкм), структуры эндогенных преобразований – грануляция и дезинтеграция

рекристаллизацией), чешуйчатой формы, размером 0.1–0.25 мм, в котором практически отсутствуют элементы-примеси и микровключения. Это золото выделено нами как золото I типа, поступающее из золото-кварц-карбонатных жил докембрийского этапа образования (табл. 1, рис. 2) [Никифорова и др., 2011, 2013]. Наряду с россыпным золотом I типа, выявлено золото II типа, характеризующееся совершенно другими минералого-геохимическими особенностями (рис. 3). Такое золото обнаружено в палеорифтах (Вилуйский, Уджинский и др.), а также в терригенно-карбонатных толщах, приуроченных преимущественно к глубинным разломам (Нюрбинский, Баппагайский, Хоринский и др.), или системе разломов (Молодо-Попагайская система разломов и т.д.). Золото II типа имеет размер от пылевидного до крупного 0.5 мм и более. Пробность золота изменяется от низкопробного до высокопробного, в нем наблюдается широкий диапазон элементов-примесей и разнообразный состав микровключений. Минералого-геохимические особенности россыпного золота II типа (форма, размер, химический состав, микровключения) полностью зависят от формационного типа коренного источника.

Анализ опубликованной литературы позволил установить, что на всех платформах мира крупнейшие месторождения докембрийского этапа образования типа Керкленд-Лейк, Поркьюпайн, Колар, Калгурли и др., расположенные в зоне зе-

ленокаменных поясов, также не образуют промышленные золотоносные пластовые россыпи, поскольку рудные тела сложены преимущественно мелким субмикроскопическим золотом пробностью 800–950‰ в сульфидах, иногда в теллуридах. В связи с этим, эти крупные месторождения формируют лишь широкий ореол рассеяния мелкого и тонкого золота размером 0.1–0.25 мм в четвертичных отложениях или небольшие по запасам россыпепроявления. К примеру, на Северо-Американской платформе (Канадском щите) в обрамлении крупнейших месторождений мира Керкленд-Лейк, Поркьюпайн и других (докембрийского этапа образования), не обнаружено крупных россыпей, это объясняется тем, что данные россыпи сформированы, возможно, в основном, за счет золото-сульфидно-кварцевой минерализации, которая не образует пластовые россыпи с крупным металлом. Небольшие по запасам россыпи наблюдаются в зонах палеорифтов (Скальный рифт, месторождение Крипл-Крик золото-серебряной формации, мезозойского этапа рудообразования) [Рудные формации ..., 1976]. Незначительный ореол рассеяния пылевидного золота отмечается вблизи крупных месторождений типа Карлин, преимущественно приуроченных к глубинным разломам или к системе разломов, надвиговых зон и других, где проявлена тектоно-магматическая активизация мезозойского возраста. Такие же закономерности образования россыпей, связанные с двумя основными этапа-

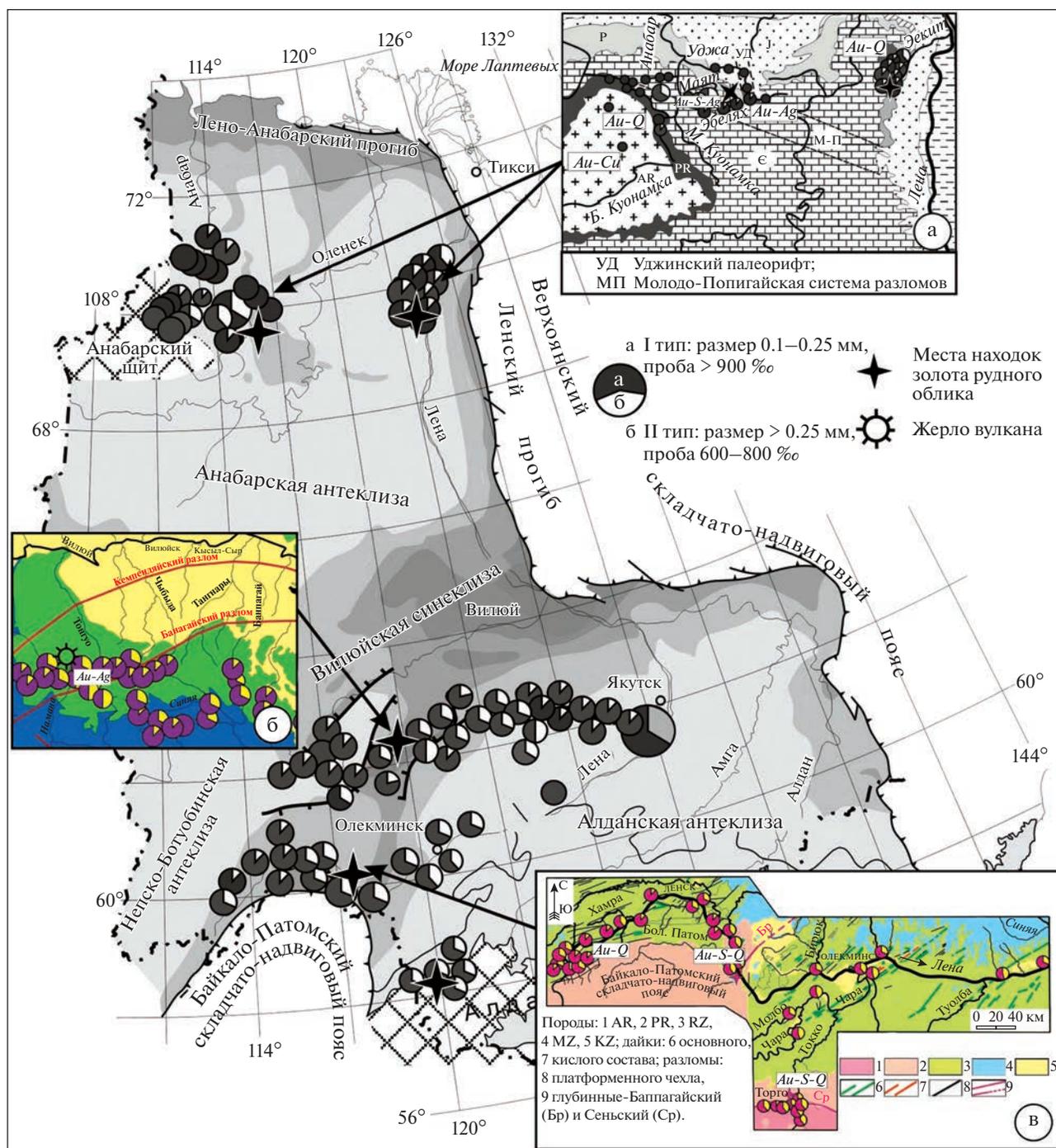


Рис. 1. Схема территории исследований россыпной золотоносности и закономерности распространения двух типов золота на востоке Сибирской платформы в бассейне рек Анабар, Куонамка, Экит и др. (а); Лено-Вилуйского водораздела (Тонгуо, Чыбыда, Намана и др.) (б); Средней Лены (Витим, Большой Патом, Торго и др.) (в).

ми рудообразования, установлены и на других платформах мира.

В данной статье впервые предлагается рассмотреть модель россыпеобразования на платформах, которая отличается от образования россыпей в складчатых областях. В складчатых (орогенных) областях россыпи сформированы в основном за

счет коренных источников мезозойского этапа рудообразования золото-кварцевой и золото-кварц-малосульфидной формации и образуют промышленные пластовые россыпи. В качестве эталонного объекта рассмотрено образование россыпи за счет докембрийских и, частично, мезозойских источников на востоке Сибирской платформы,

I тип

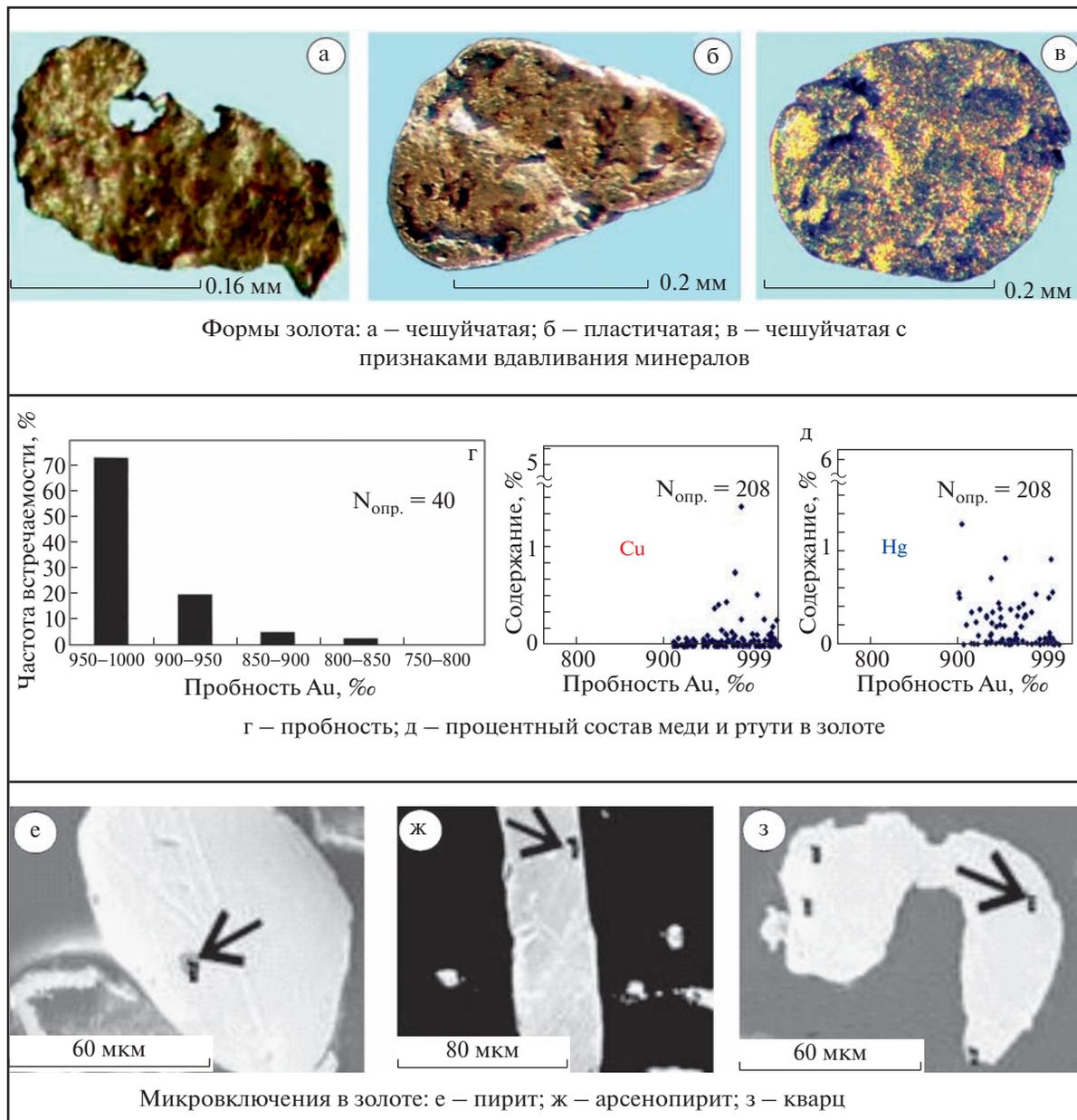


Рис. 2. Минералого-геохимические особенности россыпного золота I типа.

затем приводятся примеры формирования россыпей на Восточно-Европейской и других платформах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образование россыпей в корях выветривания

Начальный этап образования россыпей связан с формированием и эволюцией кор выветривания, которые широко развиты на всех платформах [Калинин и др., 2006]. Процессы в корях выветривания несколько отличаются в платформенных

областях от складчатых, поскольку они происходили в устойчивых тектонических структурах и протекали длительное время. Стабильный тектонический режим и характерные особенности выровненного рельефа благоприятно влияли на интенсивное проявление глубоких химических процессов в золотоносных породах, что привело к масштабному высвобождению золота из материнских пород. Коря выветривания, сформированные на породах древнего складчатого основания платформенных областей, занимали совершенно определенное положение в тектонической

II тип

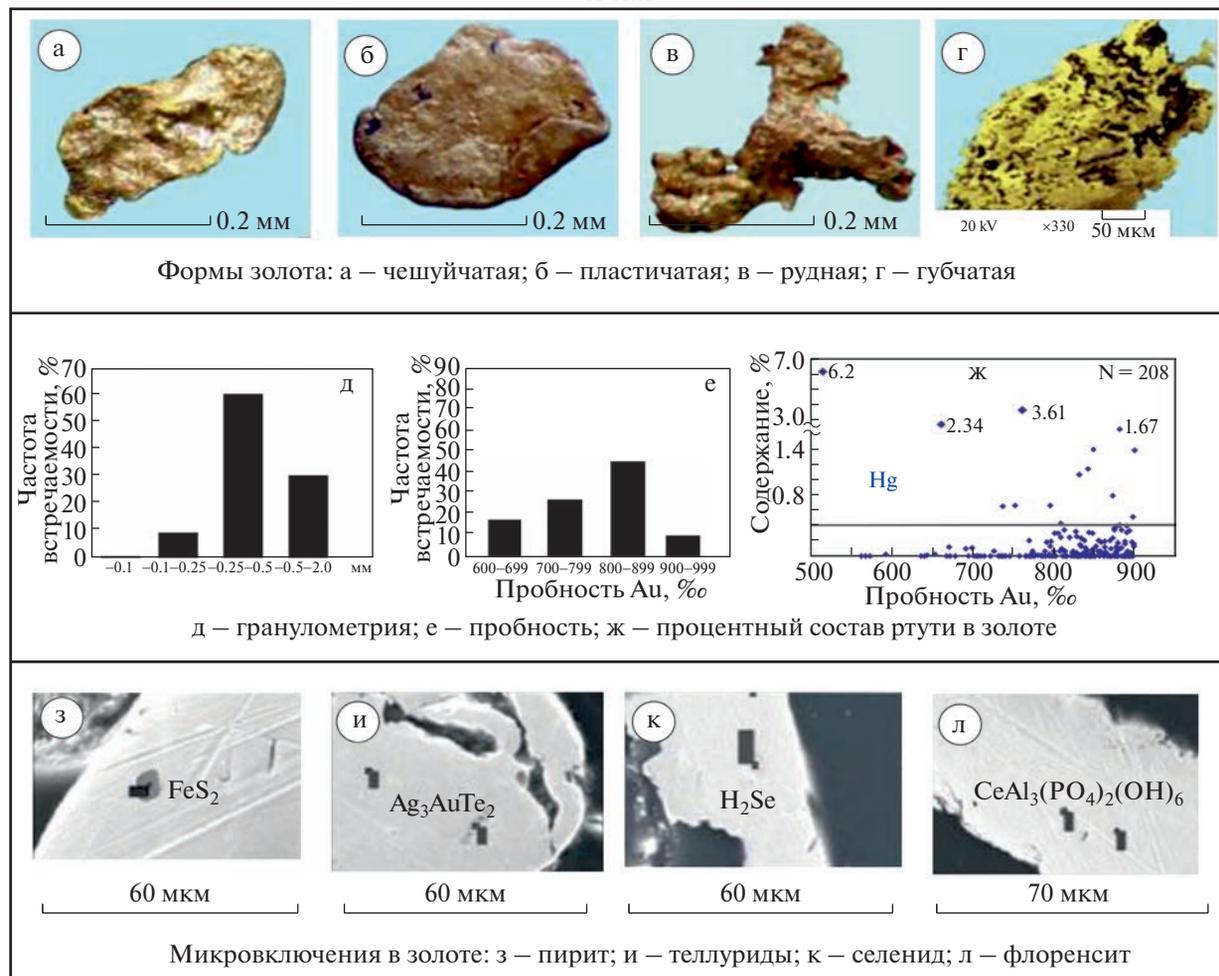


Рис. 3. Минералого-геохимические особенности россыпного золота II типа.

структуре [Матвеева, Риндзюнская, 2000; Шилов, 2000]. Они отличались большой мощностью и покрывали плащеобразно материнские породы выступов фундамента щитов, поднятий и других положительных структур, хотя впоследствии они практически полностью были уничтожены, а их продукты претерпели многократное переотложение из древних уровней в более молодые. В упрощенном виде особенности эволюции золотоносных продуктов выветривания в реликтовом, аккумулятивном и эрозионном режимах приведены на рис. 4.

Изначально в корках выветривания золото представлено в основном мелкими и тонкими частицами (размером 0.1–0.25 мм и менее), часто в сростках с сульфидами, также дисперсных размеров [Жмодик и др., 2012]. Крупные золоторудные месторождения докембрийского этапа рудообразования находятся в зеленокаменных трогах древнего щита. Золоторудные тела в этих трогах представлены зоной вкрапленности пирита и тел-

луридов. Золото в них мелкое до субмикроскопического, встречается оно иногда в пирите или в составе теллуридов [Рудные формации ..., 1976]. В связи с этим, данные месторождения не образуют промышленные золотоносные *пластовые россыпи*, а формируют лишь широкий ореол рассеяния мелкого и тонкого золота (*косовые россыпи с мелким тонким золотом, с небольшими запасами*). Поэтому элювиальные россыпи докембрийского этапа не образовывали промышленных концентраций, а формировали лишь широкий ореол рассеяния вблизи выходов фундамента. Этим и объясняется широкое распространение мелкого и тонкого золота в отложениях от докембрия до кайнозоя, которое отмечается на всех платформенных областях.

Кроме этого, на платформах обычны линейные коры выветривания, чаще наблюдаемые в терригенно-карбонатных толщах и пространственно связанные с глубинными разломами (рис. 5). Эти коры более молодые, образовались в

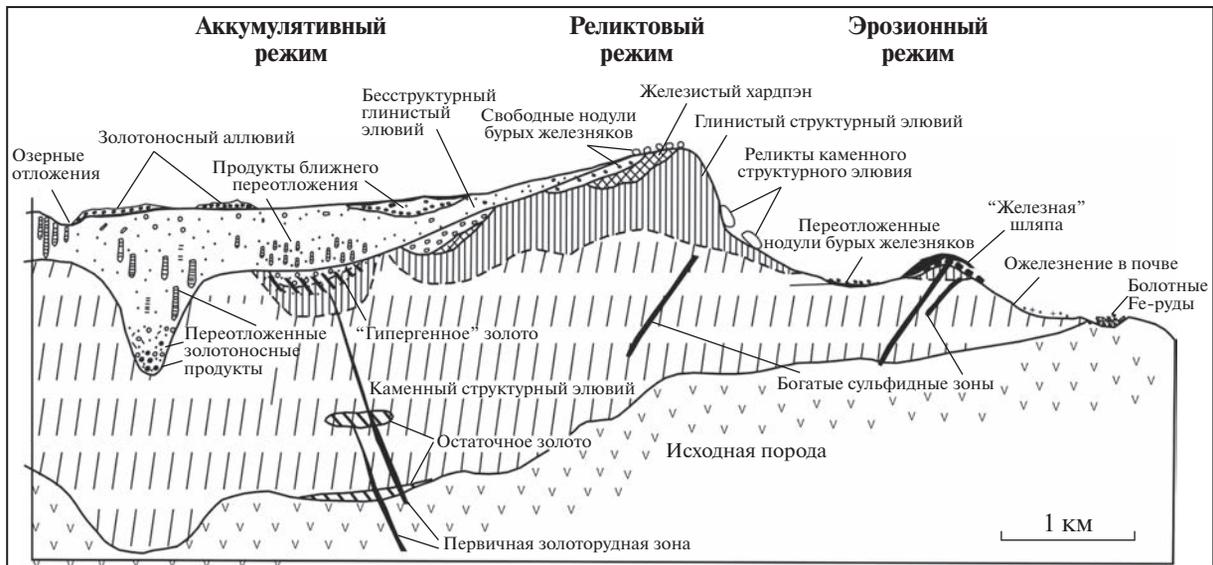


Рис. 4. Схема строения и эволюции золотоносной коры выветривания.

поздний тектоно-магматический этап (чаще, мезозойского возраста) и связаны с инфильтрационно-метасоматическими процессами, которые были проявлены в терригенно-карбонатных породах, приводящими часто к образованию карстовых россыпей, в районах Южной Сибири называемых “ямами”. Как правило, это *очень богатые* золотоносные образования [Калинин, Росляков, 2012]. Их минеральный состав существенно отличается как от древних кор выветривания, так и от более молодых, развитых в складчатых областях. Золото таких линейных кор выветривания представлено разнообразно — от пылевидного до крупного, чешуйчатой, пластинчатой формы, иногда губчатого строения, часто подвергнутое интенсивным гипергенным преобразованиям. Оно характеризуется широким диапазоном пробыности (от низкопробного до 1000‰), большим набором элементов-примесей (Hg, Pb, As, Sb, Sn, Zn, Mn, Fe, Cu), а также наличием различных микровключений (сульфидов, теллуридов, селенидов, редкоземельных минералов и др.). Характерной особенностью является присутствие в золоте Hg от 0.5 до 6%.

Россыпеобразование на востоке Сибирской платформы

Эталоном россыпной золотоносности, сформированной за счет докембрийских коренных источников и, частично, мезозойских, является территория Оленекского поднятия (бассейн р. Эекит, восток Сибирской платформы) (см. рис. 1а). Здесь нами установлено, что золото из раннепротерозойских кварц-карбонатных жил и кварцевых конгломератов раннерифейского и ранне-

пермского возраста и, частично, из современных аллювиальных россыпей (20% золота) имеет схожие типоморфные признаки (рис. 6).

Это дает основание утверждать о неоднократном переотложении россыпного золота из древних уровней в более молодые. Золото из древних уровней (кварц-карбонатные жилы PR, рифейские конгломераты R_{sg} сагыньяхтачской свиты и пермские конгломераты P), характеризуется одинаковыми типоморфными признаками (по морфологии, гранулометрии, пробности) и представлено в основном размером 0.1–0.16 мм, чешуйчатыми и пластинчатыми формами с признаками вдавливания минералов на поверхности и комковидными золотиными псевдорудного облика, высокой пробностью 900–1000‰, отсутствием элементов-примесей и глубоко преобразованной внутренней структурой. По типоморфным признакам изученное золото относится к золоту I типа (см. рис. 2). Выявленные особенности в золоте свидетельствуют о том, что золотоносность конгломератов сыгынахтачской свиты рифейского и пурской свиты пермского возраста сформировалась за счет поступления золота из раннепротерозойских коренных источников, сложенных кварцевыми и кварц-карбонатными жилами.

Это предположение подтверждается не только обнаружением в разновозрастных отложениях россыпного золота с аналогичными признаками, но и историей геологического развития исследуемой территории. Так, по данным Б.И. Прокопчука и др. [1973], пермские конгломераты образовались в результате разрушения и переотложения древних отложений, о чем свидетельствует сходный состав обломочного материала рифейских и пермских конгломератов. Конгломераты представлены уна-

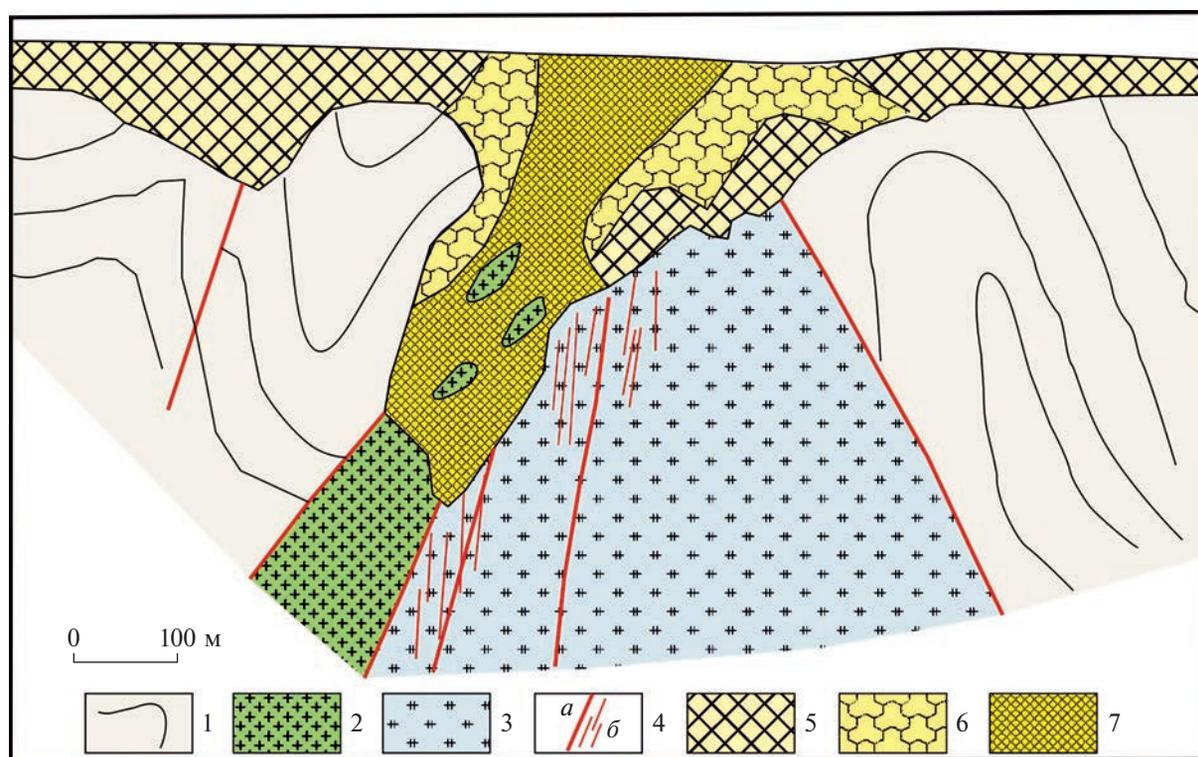


Рис. 5. Схематический геологический разрез золотоносной коры выветривания линейного типа ([Синяков, 1994] с изменениями).

1 – смятые в складки кварц-мусковитовые сланцы; 2 – золотосодержащие карбонат-кварцевые метасоматиты; 3 – мусковит-кварц-карбонатные породы; 4 – тектонические разрывы (а) и трещинные зоны (б); 5–7 – продукты коры выветривания: 5 – зона дезинтеграции; 6 – зона начального выщелачивания и гидролиза; 7 – зона гидролиза.

следованными обломками местных докембрийских метаморфизованных пород, кварцитами, кварцито-песчаниками и т.д.

Однако, наряду с золотом I типа в современных аллювиальных россыпях бассейна р. Экикт обнаружено россыпное золото, которое по типоморфным признакам существенно отличается от золота из разновозрастных золотоносных коллекторов (см. рис. 6). В четвертичных отложениях, наряду с переотложенным золотом I типа дальнего сноса, преобладает (до 80%) относительно крупное золото размером 0.2–0.25 мм и более. Только в этих отложениях обнаружено низкопробное золото (от 5 до 18%) и отмечаются золотины проволоковидной формы (см. рис. 3). Выявленные типоморфные особенности россыпного золота (форма, размер, химический состав, внутренняя структура) соответствуют золоту II типа (см. рис. 3). В целом, более крупное золото из отложений кайнозойского возраста по совокупности типоморфных признаков резко отличается от золота древних отложений. В связи с чем обосновано, что современная россыпь р. Экикт сформировалась при поступлении золота не только из древних коллекторов, но и из близлежащих коренных источников более молодого возраста, что дает основание

сделать вывод о формировании россыпи, связанном с двумя этапами рудообразования (докембрийским и мезозойским).

На основании изучения закономерности распределения золота I типа на востоке Сибирской платформы установлено, что образование обширной знаковой россыпной золотоносности на Лено-Анабарском (реки Анабар, Большая Куонамка, Эбелях, Оленек, Уджа и др.), Лено-Виллюйском (истоки рек Намана, Кемпендяй, Чебыда и др.) междуречьях и в бассейне Средней Лены (устье рек Большой Патом, Каменка, реки Токко, Торго и др.) также происходило за счет многократного переотложения золота из древних уровней в более молодые, и, лишь локально, за счет близлежащих коренных источников мезозойского возраста (см. рис. 1). Переотложенное золото из докембрийских источников представлено в основном чешуйчатými формами размером 0.1–0.25 мм с признаками вдавливания минералов на поверхности, свидетельствующими о поступлении золота из промежуточных коллекторов различного возраста. Кроме этого, обнаружено, что в аллювиальных отложениях Лено-Анабарского, Лено-Виллюйского междуречий и бассейна Средней Лены, наряду с золотом I типа дальнего сно-

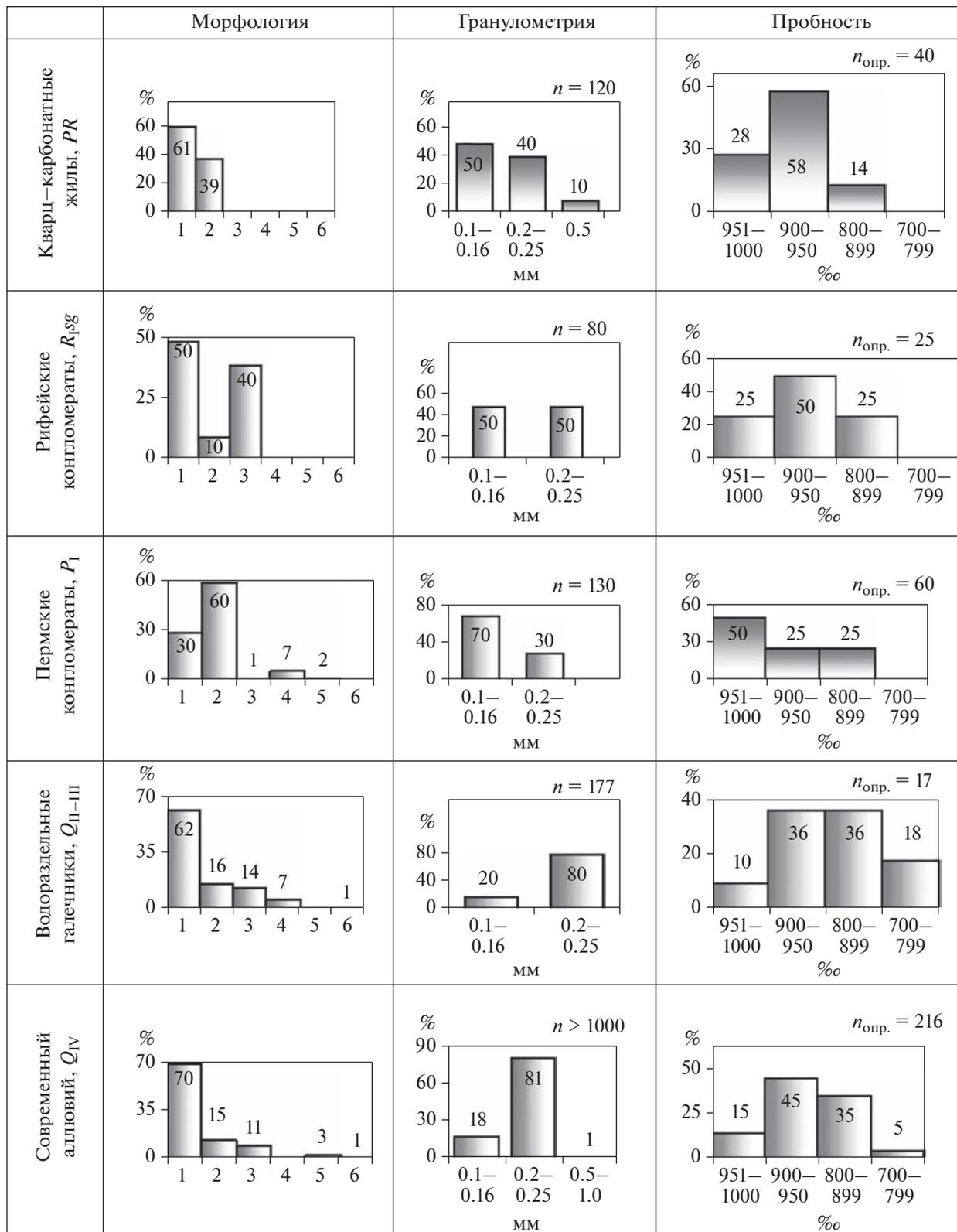


Рис. 6. Типоморфные особенности россыпного золота из разновозрастных отложений бассейна р. Экит.

са, присутствует золото II типа ближнего сноса (до 50% и более). Это золото от пылевидного до крупного (2 мм и более), низкой и средней пробы (600–800‰), с широким набором элементов-примесей, неизменным внутренним строением (моно-, крупнозернистое, неясно-зональное строение и др.) (см. табл. 1).

Примером формирования россыпей на северо-востоке Сибирской платформы за счет близлежащего коренного источника мезозойского этапа рудообразования, пространственно приуроченного к зоне разлома, служит россыпь реки Моргогор, правый приток р. Эбелях [Никифорова и др., 2006, Никифорова, 2017]. Исследуемая территория находится в зоне сочленения северо-восточного склона Анабарского щита, западного окончания Лено-Попигайского вала и северо-западной части Суханского прогиба. Заложение рек в данном районе происходило в мезозойское время по тектоническим нарушениям (Молодо-Попигайская система разломов) [Рубенчик и др., 1980]. Последующая активизация тектонических движений повлекла перестройку гидросети. Разрывные нарушения фиксируются в долине реки Моргогор по зонам брекчирования, ожелезнения и окварцевания, ширина которых составляет от 3 до 50 м. При изучении типоморфных признаков россыпного золота р. Моргогор, наряду с переотложенным золотом из докембрийских источников дальнего сноса, впервые на северо-востоке Сибирской платформы было обнаружено слабообработанное рудное золото. Судя по особенностям распределения слабообработанного золота рудного облика в россыпи (присутствие его как в истоке, так и в устье), поступление металла из рудного источника происходило на всем протяжении р. Моргогор (25 км). Обнаружение совершенно необработанного рудного золота размером 1–2 и >2 мм свидетельствует о том, что оно не переносилось на большие расстояния, а рудные источники золота находятся в самом русле речки. Следовательно, выявление слабообработанного золота рудного облика в долине р. Моргогор позволяет предполагать, что россыпная золотоносность сформирована в две эпохи россыпеобразования, связанные с докембрийским и мезозойским этапами рудообразования.

Золото II типа рудного облика (комковидное, таблитчатое, кристалловидное), наряду с золотом I типа, также обнаружено в россыпепроявлениях северо-востока Сибирской платформы в бассейнах р. Эбелях в руч. Каменистый, в среднем течении р. Анабар (правые притоки – р. Уджа, р. Маят, руч. Курурунг-Юрях) (см. рис. 1а) [Герасимов, Никифорова, 2009, 2012]. Золото характеризуется широким диапазоном вариации пробы от 600 до 900‰, содержание Ag составляет от 10 до 50%, а Hg – до 3.6%, выявлены устойчивые содержания Fe, а в единичных пробах примеси Sb и As.

В золоте обнаружены микровключения кварца, пирита и арсенопирита. Происхождение золота II типа связано, вероятно, с золотоносными гидротермами, которые мигрировали по зонам разломов (Молодо-Попигайская зона разломов). Данное предположение хорошо согласуется с тем, что все водотоки в исследуемом районе заложены по тектоническим нарушениям, неоднократно подновленным в мезозойское время [Милашев, 1979]. Выявленные минералого-геохимические особенности россыпного золота соответствуют близповерхностным золоторудным источникам и позволяют предположить, что россыпи бассейнов рек Эбелях, Анабар и других сформированы не только за счет поступления золота из докембрийских, но и, частично, из мезозойских источников.

Образование россыпной золотоносности в центральной части востока Сибирской платформы происходило в две эпохи россыпеобразования, связанные с двумя этапами рудообразования. Наличие в аллювиальных россыпях Лено-Вилуйского междуречья россыпного золота II типа позволяет предположить формирование россыпей за счет его поступления из близлежащих источников мезозойского этапа рудообразования, которые находятся в зоне Вилуйского палеорифта (см. рис. 1б) [Никифорова, Каженкина, 2012]. Максимальные концентрации золота II типа пространственно совпадают с полями развития вулканических образований андезит-дацитового состава, залегающих на нижнемеловых отложениях, впервые выявленных в зоне Кемпендяйских дислокаций Вилуйского палеорифта [Nikiforova et al., 2007]. В результате спектрального анализа вулканитов обнаружено, что как в вулканитах, так и в низко-среднепробном золоте отчетливо прослеживается устойчивая Ag–Pb–Zn–Cu геохимическая ассоциация. Это позволило впервые предположить парагенетическую связь эпitherмального золотосеребряного оруденения с вулканизмом [Никифорова, Ивенсен, 2008; Никифорова, Каженкина, 2012].

Свидетельством проявления мезозойской тектоно-магматической активизации служат также данные предшественников. В.И. Тимофеевым [1965], на основании анализа геологической истории развития Вилуйской синеклизы и центральной части Алданского щита, впервые обоснована синхронность тектонического режима и магматизма в мезозойское время. В связи с этим он высказал предположение о том, что формирование рудной золотоносности, а затем россыпей в активизированных зонах Вилуйской синеклизы (Кемпендяйские дислокации) пространственно связано с верхнеюрским-нижнемеловым магматизмом. Позднее В.А. Михайлов [1990], Н.Н. Гаврильев и др. [1985], анализируя минеральные ассоциации шлихового ореола рассеяния и петрографический состав галечно-гравийного мате-

риала в россыпях Лено-Вилойского междуречья, пришли к выводу, что образование россыпей связано с мезозойским этапом рудообразования. Потенциальным источником рудоносных гидротерм, по их мнению, являлись флюидно-эксплозивные структуры в виде трубчатых тел, а также минерализованные зоны разрывных нарушений, гидротермальные аргиллизиты и тела дайкового типа. По мнению В.А. Михайлова и Ю.Х. Протопопова [1994], такие рудопроявления формировались в обрамлении блоковых выступов фундамента (Сунтарский и др.) и в зоне Кемпендяйских дислокаций, которые послужили формированию россыпей с небольшими запасами золота от 500 кг до 2 т.

Образование обширной знаковой россыпной золотоносности в бассейне Средней Лены юго-востока Сибирской платформы также происходило за счет многократного переотложения золота из древних уровней в более молодые и лишь локально за счет близлежащих коренных источников мезозойского возраста [Трушков и др., 1975; Избеков, 1985]. Переотложенное золото из докембрийских источников представлено золотишками высокой пробности, размером 0.1–0.25 мм, чешуйчатыми формами с признаками вдавливания минералов на поверхности, рваными краями, что свидетельствует о поступлении золота из древних коренных источников различного возраста докембрийского этапа образования. На локальных участках бассейна реки Средняя Лена (устье рек Большой Патом, Каменка, реки Токко, Торго и др.) некоторые россыпи образованы не только за счет коренных источников докембрийского возраста, но и за счет источников мезозойского этапа рудообразования (см. рис. 1в).

К примеру, в бассейне Средней Лены в устьях рек Большой Патом и Каменка (Уринский антиклинорий) выявлено золото II типа, представленное как пластинчатыми и комковидными формами, так и губчатыми хрупкими агрегатами (до 40%), состоящими из сростков мелких частиц золота (до 0.01 мм) с гидроксидами железа [Глушкова, Никифорова, 2013]. Размер золотишек II типа от пылевидного до >0.25 мм, пробность 600–900‰, содержание Hg от 0.12 до 6.2%. Губчатые разновидности имеют пробность 664–727‰, содержание Hg – 2.34%. Золото характеризуется крупно-среднезернистыми, неяснозональными и межблоковыми структурами, монозернами и пористым строением. В нем установлены микровключения кварца, кальцита, пирита, арсенопирита, теллуридов, селенидов и редкоземельных фосфатов, аналогичных комплексу минералов Куранахского месторождения. Реки Большой Патом и Каменка (устья) пространственно связаны с зоной Баппагайского разлома, неоднократно подновляемого в мезозойское время. Присутствие в аллювии до 40% хрупкого губчатого золота свидетельствует

о формировании россыпи за счет близлежащего коренного источника мезозойского этапа образования, пространственно приуроченного к глубинному Баппагайскому разлому (см. рис. 1) [Глушкова, Никифорова, 2010].

В бассейне р. Торго (северо-запад Алданского щита), расположенном в зоне глубинного Сеньского разлома субширотного простирания, на основании обнаружения в россыпи до 50% золота II типа рудного облика доказано, что россыпь сформирована за счет близлежащего коренного источника мезозойского возраста. Ранее здесь были установлены мезозойские золотоносные проявления с содержанием Au до 1 г/т [Петров, 1978]. Пространственную связь золотого оруденения с глубинными разломами подтверждают также данные предшественников. На юго-востоке Сибирской платформы в бассейне Средней Лены (реки Пеледуй, Нюя, Намана, Джерба, Куболах, Чара и др.) к разрывным нарушениям, неоднократно подновленным в мезозойское время, приурочены многочисленные золотоносные образования, за счет которых образовались небольшие россыпные проявления с содержанием золота от 200 мг/м³ до 1.5 г/м³ и более (см. рис. 1). По данным М.В. Михайлова, В.Ф. Филатова (1966 г.), Б.В. Огиенко и др. (1969 г.), А.Ф. Петрова (1978), коренными источниками россыпного золота являлись рудопроявления мезозойского этапа рудообразования, пространственно связанные с глубинными разломами (Кемпендяйский, Баппагайский, Сеньский), неоднократно подновляемыми в мезозойское время.

Таким образом, установлено, что на востоке Сибирской платформы россыпная золотоносность сформирована за счет коренных источников золота I типа докембрийского этапа образования и приурочена к выходам фундамента – Анабарскому, Алданскому щитам (поднятиям – Билירו-Уджинскому, Сунтарскому и Якутскому сводам и др.). Коренные источники россыпей мезозойского этапа образования расположены в зонах внутриконтинентальных палеорифтов, в бассейнах рек Эекит, Анабар (Лено-Анабарское междуречье), в истоках рек Кемпендяйских дислокаций (Лено-Вилойское междуречье), а также в бассейне Средней Лены (Большой Патом, Каменка, Торго и др.) (см. рис. 1). В связи с этим, впервые для востока Сибирской платформы, доказан унаследованный путь (рис. 7) развития россыпей от древних золотоносных коллекторов к молодым четвертичным образованиям. Установлено, что некоторые аллювиальные россыпи сформированы при непосредственном поступлении рудного золота из близлежащих коренных источников мезозойского возраста.

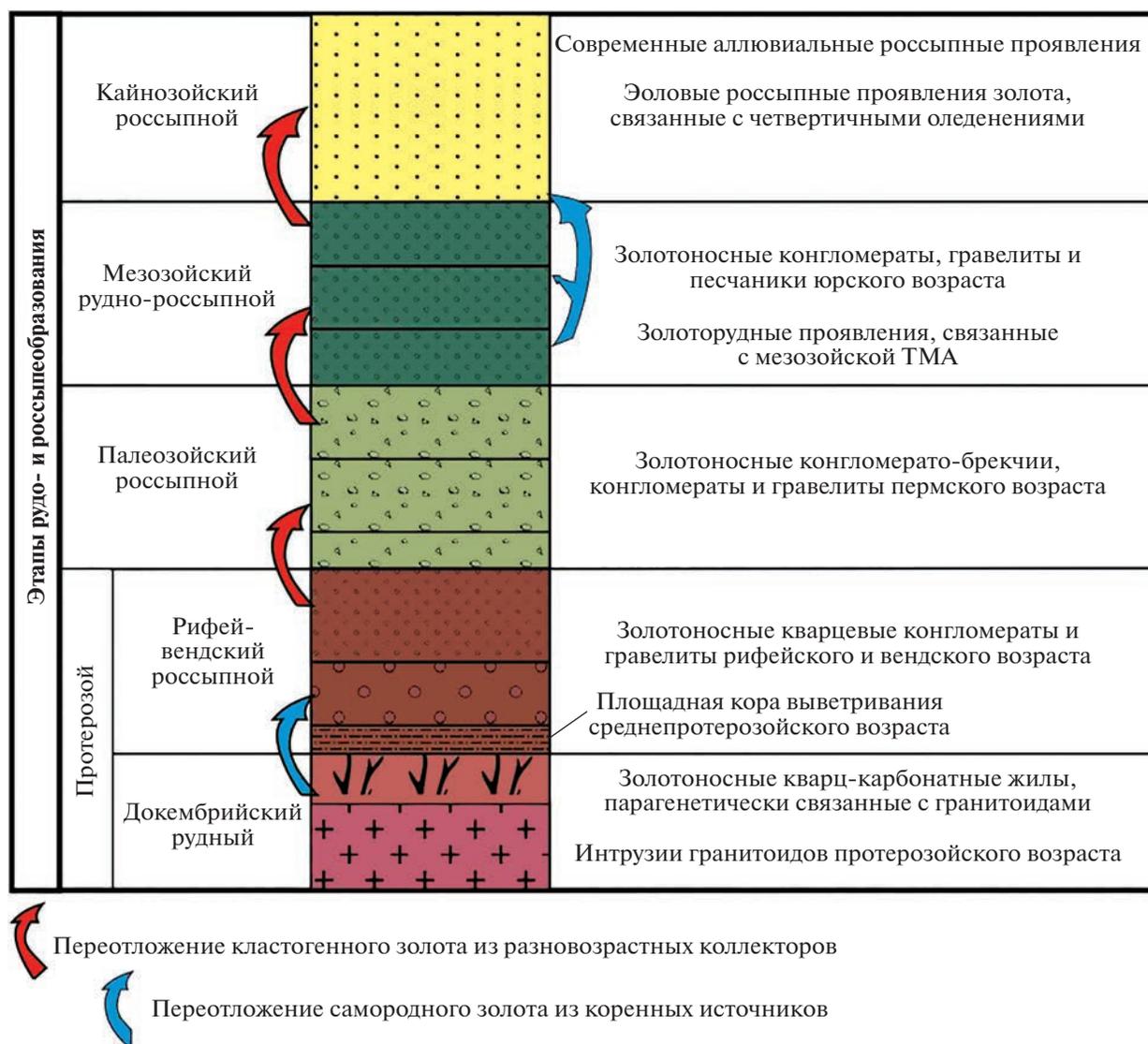


Рис. 7. Модель формирования россыпной золотоносности востока Сибирской платформы (на примере Лено-Анабарского междуречья).

Образование золотоносных россыпей на Восточно-Европейской платформе

На Восточно-Европейской (ВЕП), как и на Сибирской платформе, можно проследить общие черты и похожий характер формирования золотоносных россыпей и россыпепроявлений [Наумов и др., 2003; Наумов, 2011]. Обширная знаковая золотоносность осадочного чехла ВЕП отмечена многими исследователями [Мигачев и др., 1995; Россыпные ..., 1997; Патык-Кара, 2008] и установлена в разновозрастных отложениях в обрамлении Украинского и Балтийского щитов на территории Воронежской антеклизы [Савко и др., 2001; Лоскутов, 2002; Евзеров, 2004], Волго-Камской антеклизы (Верхнекамская впадина), песчано-гравийном аллювии восточной окраины ВЕП

[Наумов и др., 2003; Наумов, 2011], Московской синеклизы на территории Сысольской и Мезенской впадин [Глухов и др., 2008], ее юго-западной части в районе Подмосковья [Генералов, Казаков, 2015] и на других участках ВЕП.

На ВЕП россыпеобразование также связано с двумя основными этапами рудообразования – докембрийским и мезозойским. Каждому этапу соответствует распространение двух типов золота с характерными типоморфными особенностями.

Наибольшее распространение (Воронежская, Горьковская, Смоленская и др. области) имеет золото, связанное с докембрийским этапом рудообразования. По типоморфным признакам и условиям формирования концентрации частицы золота аналогичны I типу золота докембрийского

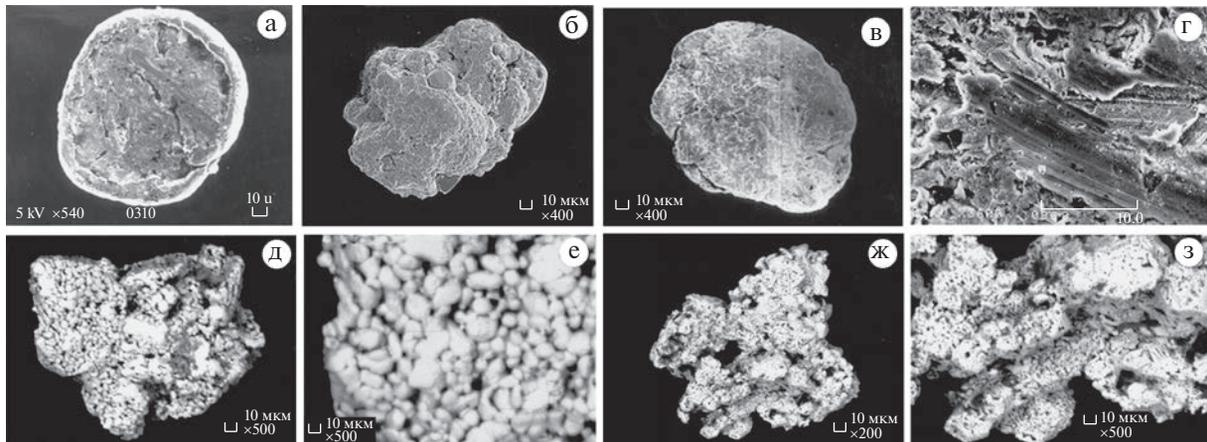


Рис. 8. Общий вид частиц золота дальнего сноса из голоценового аллювия верхнего течения р. Камы. а – с закатанными краями и со следами скольжения; б – комковидная; в, г – из верхнепермских конгломератов: (в – общий вид, г – фрагмент зерна со следами скольжения); д – агрегат глобулярного строения; е – крупные глобулы пористого строения; ж, з – агрегат многофазного золота.

этапа образования Сибирской платформы [Никифорова и др., 2013]. Это чешуйчатые золотины размером 0.1–0.25 мм, высокой пробностью, образующие широкий ореол рассеяния в разновозрастных отложениях от протерозоя до кайнозоя и в современных ледниковых четвертичных отложениях вблизи выходов фундамента [Кальниченко и др., 1995; Лукьяненко, Колпаков, 1995]. Присутствие золота рассматривается как результат переотложения из древних уровней в более молодые. Типичным представителем является золото дальнего сноса древнего и современного песчано-гравийно-галечного аллювия ВЕП. Установлено, что содержание золота в аллювиальных песчано-гравийных смесях (ПГС), исследованное на сотнях объектов разновозрастного аллювия ВЕП в бассейнах рек Кама, Белая, Вятка с их основными притоками, низкое 1–6 мг/м³ на уровне кларкового. Однако на восточной окраине ВЕП, в центральной части в районе Клинско-Дмитровской гряды, в бассейне р. Ока и других площадях ледниковых отложений, связанных с размывом золотоносных коренных пород Балтийского щита, обнаружены участки с содержанием золота 10–100 мг/м³ и линзы с содержанием золота более 1 г/м³ в пределах россыпей [Наумов, 2011]. К золоту I типа относятся частицы золота дальнего сноса (рис. 8) размером 0.01–1 мм при преобладающем размере 0.1–0.25 мм, которые образуют невысокие концентрации золота в галечно-гравийных месторождениях [Наумов и др., 2003; Наумов, 2011]. Золото I типа в четвертичных отложениях Восточно-Европейской платформы преимущественно связано с ледниковыми отложениями [Матвеева и др., 2005; Глухов, 2010].

Золото представлено размером 1–0.01 мм (средний размер 0.25–0.03 мм). Средний вес зна-

ка золота составляет 0.005–0.009 мг. Основными формами частиц золота являются пластинчатая и чешуйчатая с рваными краями. В восточной окраине ВЕП такие формы характерны как для промежуточных коллекторов золота — верхнепермских конгломератов (см. рис. 8в), так и голоценового аллювия, формирующегося за счет их разрушения (см. рис. 8а, 8б).

Процессы переотложения способствуют формированию широкого ореола рассеяния золота I типа дальнего сноса в обрамлении поднятий (рис. 9).

Такое золото образует косовые россыпи в четвертичных галечно-гравийных отложениях многих водотоков с содержанием золота от 5–20 до 300–400 мг/м³. К примеру, на Балтийском щите и его обрамлении в четвертичных отложениях водотоков выявлены россыпные проявления с содержанием мелкого и тонкого золота до 300 мг/м³, а на некоторых объектах до 1 г/м³ [Константиновский, 2005]. Повышенные содержания золота до нескольких сотен мг/м³ установлены в галечно-гравийных горизонтах с. Усть-Березовка, д. Верх-Коса на территории Верхнекамской впадины [Наумов и др., 2003].

Золото II типа встречается в аллювии наряду с мелким тонким чешуйчатым золотом I типа. Это золото представлено как крупными золотинами пластинчатой, комковидной формы размером более 1 мм, так и очень мелкими образованиями — золотом агрегатного строения, образующим повышенные концентрации золота в месторождениях ПГС и россыпных проявлениях ВЕП. Данное золото относится по типоморфным признакам ко II типу золота мезозойского этапа рудообразования.

Агрегатные частицы глобулярного (см. рис. 8д, 8е) и многофазного (см. рис. 8ж, 8з) строения

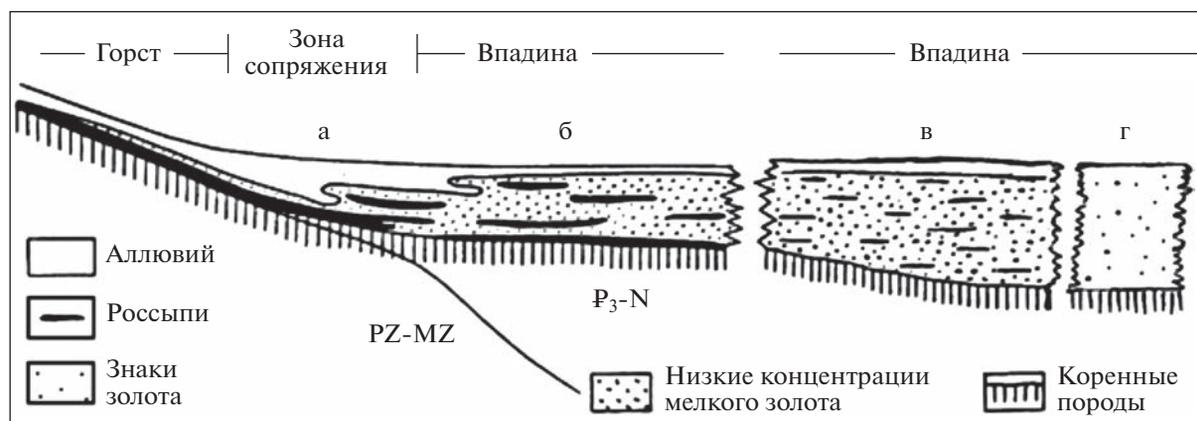


Рис. 9. Распределение типов концентрации мелкого тонкого золота в песчано-гравийном аллювии в дальних ореолах на участках тектонического прогиба земной коры [Наумов, 2010]. а – маломощные приплотиковые концентрации золота; б – линзы россыпепроявлений золота; в – линзовидные ко-совые концентрации; г – рассеянное (знаковое) распределение частиц золота.

образуют структуры непрочных микро- и нано-размерных зерен (агрегатов) размером 0.1–0.5 мм округлой формы и широким диапазоном элементов-примесей с включениями интерметаллидов. Крупные глобулы (см. рис. 8е) сцементированы более темным золотом, в составе агрегата наблюдается повышенное содержание ртути (свыше 8%), а также элементов платиновой группы (Ir, Pt) и никеля [Наумов и др., 2003]. Многофазное золото представлено золотинами удлиненной формы размером до 20–30 мкм, образующие пористые комковидные выделения размером до 100 мкм и цементирующиеся более темным золотом (см. рис. 8ж, 8з). Размеры агрегатного золота могут превышать 1 мм. Это золото отличается повышенным содержанием ртути (свыше 7%). Структура агрегата и его размеры свидетельствуют о длительном росте и прохождении ряда стадий [Наумов и др., 2003]. Они обнаружены среди раннетриасовых, юрских и четвертичных отложений. Частицы достаточно неустойчивы к гипергенным преобразованиям в процессе аллювиального литогенеза.

Формирование агрегатного золота и его концентраций связано с проявлениями мезозой-кайнозойского этапа тектоно-магматической активизации в зонах развития полихронных глубинных разломов и авлакогенов. По мнению А.Д. Савко и В.Л. Шевырева [1999, 2001], их наличие отражает глубинные эманации по ослабленным зонам разломов золотосодержащих флюидов и связано с золоторудными процессами в осадочном чехле. Тектоническая активность территории распространения агрегатного золота подтверждается материалами космической съемки, геофизическими исследованиями, бурением Северо-Мыйской параметрической скважины [Проворов и др., 2005, 2007; Неганов и др., 2009]. В осадочном чехле

установлены разломы, уходящие своими корнями в фундамент. Выявлены приподнятые и опущенные блоки с относительным смещением до 200 м, линейные зоны разуплотнения пород осадочного чехла, кольцевые и спиралеобразные структуры, выраженные в современном рельефе поднятиями, ограниченными речной сетью рек Коса, Кужва. Отмечены литогеохимические аномалии, размещение которых согласуется с направлениями рудоконтролирующих разломов в складчатых структурах фундамента ВЕП и характеризуется соответствующим элементным спектром.

Обнаружено, что россыпные проявления с золотом II типа пространственно связаны с положительными неотектоническими структурами. Это локальные зоны современного поднятия земной коры в верхнем течении р. Кама: Афанасьевская, Бисеровская, Лойнинская и Порышская, где отмечаются выходы коренных пород в русле, уменьшение мощности аллювия, укрупнение галечно-гравийного материала (размер более 5 мм составляет до 60–90% против 30% на смежных участках) и установлено повышенное содержание золота в 5–10 раз выше фонового. Выявлено, что с разломами связано проникновение в верхние части осадочного чехла низкотемпературных золотосодержащих флюидов. На отдельных участках (поселок Керосс), находящихся вблизи крупных разломов земной коры, содержание золота в россыпях достигает 300 мг/м³. Здесь резко повышается доля “рудного” металла. Агрегатное золото составляет в общей массе до 50% и более. Повышенные концентрации золота (до 2.6 г/т) отмечены в глинах осадочного чехла. Рудогенез золота обеспечивается миграцией низкотемпературных флюидов, циркулирующих по глубинным разломам. Атомы золота переносятся в виде истинных

или коллоидных растворов. Близ поверхности Земли золото отлагается в самородном виде, образуя шарообразные частички микронных размеров. В местах большого скопления этих частиц ртуть, содержащаяся в низкотемпературных золотоносных флюидах, образует амальгамы, последние постепенно растут подобно аутигенным новообразованиям. Минеральная ассоциация с агрегатным золотом включает киноварь, барит, интерметаллиды, что характерно для низкотемпературных гидротерм. Агрегатное золото неустойчиво в аллювии, при механическом воздействии агрегаты распадаются на первичные глобулы. Типоморфные признаки агрегатного золота, общность процессов, времени и механизмов формирования позволяют сопоставлять его с золотом II типа мезозойского этапа рудообразования, проявленного при тектоно-магматической активизации и установленным на востоке Сибирской платформы [Никифорова и др., 2013].

В пределах Восточно-Европейской платформы попутная золотоносность выявлена на россыпных редкометалльно-титановых (“титано-циркониевых”) месторождениях Центральном (Тамбовская обл.) [Бондаренко, Золотарева, 2018] и Бешпагиском (Ставрополье) [Веремеева и др., 2014]. На Западно-Сибирской платформе установлена незначительная золотоносность Тарской, Ордынской и Туганской редкометалльно-титановых россыпей [Нестеренко и др., 2013].

По типоморфным признакам россыпное золото, выделенное ранее на востоке Сибирской платформы [Никифорова и др., 2013], в редкометалльно-титановых россыпях подразделяется также на два типа: окатанные чешуйчатые золотины высокой пробыности (I тип золота дальнего переноса) и мельчайшее золото (II тип) сферической формы, размером в несколько микрон, связанное с низкотемпературной гидротермальной деятельностью, проявленное в зонах тектоно-магматической активизации. Золото I типа, встречающееся в пределах платформенных областей и локализованное в прибрежно-морских отложениях мелководных мезозой-кайнозойских бассейнов, характеризуется в основном хорошо окатанными уплощенными, пластинчато-таблитчатыми и чешуйчатыми золотинами. Золото преимущественно мелкое и тонкое, представлено размером от 0.05 до 0.25 мм, редко до 0.5 мм, с преобладанием класса 0.1–0.15 мм. Содержания золота достигают 235 мг/м³ (месторождение Центральное), но чаще варьируют на уровне 20–80 мг/м³. Для самородного золота рассматриваемых россыпей типична большая вариация пробыности (585–1000‰), отражающая множественность источников его поступления. Часто встречаются высокопробные каймы в золоте (более 990‰), образующиеся в условиях гипергенных преобразований [Левчен-

ко, Григорьева, 2021]. Золото, в основном, высокопробное. Окатанность частиц различается по классам крупности: более тонкое золото, по-видимому, транспортировалось преимущественно во взвешенном состоянии, и, в связи с этим, оно окатано несравненно слабее, чем крупное.

Помимо хорошо окатанных форм, в россыпях встречаются скелетные кристаллы без признаков окатывания и истирания, по-видимому, это золото поступало в морской бассейн в нераскрытом состоянии в виде сростков с вмещающими породами и дезинтегрировалось уже в зоне осаждения. На некоторых золотилах наблюдаются многочисленные наросты ультрамелких частиц золота почти сферической формы, типичных для золота II типа и наблюдаемых в аллювиальных россыпях. Можно предположить, что в данном случае они являются свидетельством осаждения золота в постседиментационных условиях, при совпадении редкометалльно-титановых россыпей с зонами тектоно-магматической активизации, где была проявлена наложенная низкотемпературная гидротермальная деятельность, и, в связи с этим, на классических частицах золота I типа произошло осаждение золота II типа.

Образование золотоносных комплексных россыпей (циркон, ильменит) на других платформах мира происходило также в основном за счет докембрийского и мезозойского этапа рудообразования. К примеру, в редкометалльно-титановых россыпях Австралийской платформы, в частности, в россыпях южно-австралийских провинций Мюррей-Бэйсин и Эукла-Бэйсин встречается мелкое и тонкое золото [Roy, 2003; Rowncsey et al., 2008]. Это золото, по-нашему мнению, относится к золоту I типа и свидетельствует о поступлении золота в россыпи из источников, связанных с докембрийским этапом рудообразования.

В провинции Шаньдун (Китайская платформа) выявлено более 100 месторождений и перспективных комплексных россыпей тяжелых минералов, включающих циркон, ильменит, рутил, монацит, магнетит, ксенотим и золото, источником которых являются породы докембрийского метаморфического фундамента и мезозойские интрузии. Содержание россыпного золота колеблется от 0.1 до 1.907 г/м³ [Bradley et al., 2019]. Присутствие в этих россыпях, наряду с мелким чешуйчатым золотом I типа, золота II типа пластинчатой, комковидной и дедритовидной формы, позволяет предполагать о наличии двух источников золота, соответствующих докембрийскому и мезозойскому этапам рудообразования.

Рассмотрим в качестве примера образования россыпей в обрамлении широко известных золоторудных месторождений в гранит-зеленокаменных поясах на всех древних щитах Мира: Канадском (месторождения Поркьюпайн, Керк-

ленд-Лейк, Керр-Эдисон, Джиант-Йеллоунайф, Дисковери, Тундра Голд-Майн и др.); Западно-Австралийском (месторождения Калгурли, Кулгарли, Норсмен, Маунт-Магнет и др.); Индийском (месторождения Колар, Хетти); Гвианском (месторождения Амамури и Контакт) [Паленова и др., 2019]; в пределах щитов Африканской платформы (Туарегском — месторождения Амесмеса, Тирек; Гвинейском — Вараварабе и др.). Большинство этих месторождений относится к разряду крупных, однако, образование значимых золотоносных россыпей (продуктов эрозии древних кор выветривания, аллювиальных россыпей и т.д.) в обрамлении этих месторождений не известно или они очень мелкие. Главная причина, как нам представляется, заключается в том, что в подавляющей массе коренных источников золото ассоциировано с рассеянной сульфидной минерализацией. Золотосодержащие сульфиды контролируются микротрещинами, встречаются в виде неравномерной мелкой вкрапленности в кварце, в породах, непосредственно примыкающих к жильным телам, или как рассеянные или замещающие в сильно измененных и деформированных породах. Для всех месторождений характерно, что золото представлено в свободном состоянии в весьма мелкодисперсном виде. Самородное золото (пробность обычно около 900‰) ассоциировано с малым количеством рассеянных сульфидов (пирита или пирротина, реже теллуридов) в хорошо сформированных кварцевых жилах или штокверках с устойчивыми серицит-карбонатными ореолами сильно дислоцированных архейских пород ранней или средней стадии регионального метаморфизма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель россыпеобразования в платформенных областях. На примере образования россыпей бассейна р. Эекит (Оленекское поднятие) выявлен преобладающий путь переотложения россыпного золота из древних докембрийских источников, а на отдельных территориях из мезозойских, в связи с этим выделяются две основные эпохи россыпеобразования (докембрийская и мезозойская).

Установлено, что процессы кор выветривания на платформах наиболее ярко проявлены, поскольку они протекали длительное время в устойчивых тектонических структурах. Древние коры выветривания, покрывая материнские породы, характеризуются большой мощностью, плащеобразным строением, но практически полностью эродированы. Более молодые коры выветривания формировались в мезозойский тектономагматический этап, пространственно связаны с глубинными разломами и наблюдаются в терригенно-карбонатных толщах палеозойского возраста.

Они имеют линейное строение и определенный минеральный состав.

Выявлено, что неоднократное переотложение мелкого и тонкого золота из докембрийских источников приводит к разубоживанию металла, а не к его промышленной концентрации (рассеяние преобладает над процессами концентрации).

Обосновано, что формирование золотоносных россыпей на платформах отличается тем, что они образованы в основном за счет источников не россыпеобразующих формаций и в связи с этим характеризуются мелким и тонким золотом, образуя широкой ореол рассеяния, иногда они формируют небольшие по запасам (0.5–2 т) россыпи. Золото этих россыпей в основном мелкое 0.1–0.25 мм и относится к трудно извлекаемому классу металла.

Результаты изучения минералого-геохимических особенностей двух типов золота и закономерности его распределения на востоке Сибирской и Восточно-Европейской платформ позволили впервые обосновать, что формирование россыпей связано, в основном, с докембрийским и мезозойским этапами рудообразования. Выявленная закономерность прослеживается и на других платформах Мира.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по госзаданиям ИГАБМ СО РАН, ИГМ СО РАН (№ 122041400237-8), ИГГ УрО РАН (№ 123011800011-2), ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бондаренко С.В., Золотарева Г.С.* Распределение попутного золота в титан-циркониевых песках россыпи “Центральная” (Тамбовская область) // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2018. № 3. С. 66–73.
- Веремеева Л.И., Соленикова Е.О., Акименко М.И., Копьева Т.В.* Попутное золото в титан-циркониевых россыпях Ставропольского россыпного района — фактор повышения их инвестиционной привлекательности // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 35–41.
- Гаврильев Н.Н., Михайлов В.А., Алексеев Н.Н.* О распределении терригенных аксессуаров мезозойских отложений Вилуйской синеклизы. Новосибирск // Геология и геофизика. 1985. № 3301–85. 16 с.
- Герасимов Б.Б., Никифорова З.С.* Крупное ртутьсодержащее россыпное золото бассейна среднего течения р. Анабар // Отечественная геология. 2009. № 5. С. 11–17.
- Герасимов Б.Б., Никифорова З.С.* Особенности россыпного золота бассейна р. Уджа (Билиро-Уджинское поднятие) // Отечественная геология. 2012. № 5. С. 27–31.
- Генералов М.Е., Казаков А.В.* Золотоносные россыпи Подмосковья: страницы истории и новые данные по минералогии золота // Россыпи и месторождения кор

- выветривания: изучение, освоение, экология // Материалы XV Международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. Пермь: Пермский гос. нац. исслед. университет, 2015. С. 40–42.
- Глухов Ю.В., Филиппов В.Н., Исаенко С.И., Макеев Б.А.* Мелкое золото северо-востока Восточно-Европейской платформы (Сысольская и Мезенская впадины) // Минералы и минералообразование, структура, разнообразие и эволюция минерального мира, роль минералов в происхождении и развитии жизни, биоминеральные взаимодействия. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 350–385.
- Глухов Ю.В.* Связь состава мелкого золота Восточно-Европейской платформы с ледниковыми событиями плейстоцена // Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований // Материалы Всероссийской конференции. М.: ИГЕМ РАН, 2010. С. 138–140.
- Глушкова Е.Г., Никифорова З.С.* Сравнительная характеристика типоморфных особенностей самородного золота бассейна средней Лены (юго-восток Сибирской платформы) // Тихоокеанская геология. 2010. № 3. С. 34–44.
- Глушкова Е.Г., Никифорова З.С.* О коренных источниках россыпного золота Уринского антиклинория (юго-восток Сибирской платформы) // Тихоокеанская геология. 2013. Т. 32. № 3. С. 118–123.
- Евзеров В.Я.* Минерагения четвертичных отложений северо-восточной части Балтийского щита / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. Воронеж: ВГУ, 2004. 56 с.
- Жмодик С.М., Калинин Ю.А., Росляков Н.А., Миронов А.Г. и др.* Наночастицы благородных металлов в зоне гипергенеза // Геология рудных месторождений. 2012. Т. 54. № 2. С. 168–183.
- Избеков Э.Д.* Образование и эволюция россыпей. Новосибирск: Наука, 1985. 190 с.
- Калинин Ю.А., Росляков Н.А., Прудников С.Г.* Золотоносные коры выветривания юга Сибири. Новосибирск: Академическое издательство “Гео”, 2006. 339 с.
- Калинин Ю.А., Росляков Н.А.* Прогнозно-поисковые критерии золотоносных кор выветривания (районы юга Сибири, Россия) // Геология рудных месторождений. 2012. Т. 54. № 2. С. 157–167.
- Кальниченко С.С., Иванов Н.М., Каримова Н.А. и др.* Основные типы золотосодержащих месторождений осадочного чехла центральной части Восточно-Европейской платформы // Руды и металлы. 1995. № 6. С. 5–15.
- Константиновский А.А.* Перспективы обнаружения комплексных (золото, платиноиды) палеороссыпей на востоке Балтийского щита // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 1. С. 12–24.
- Лукьяненко Н.П., Колпаков В.В.* Открытие россыпного золота в Белоруссии // Золото России. 1995. № 1–4. С. 35–40.
- Лоскутов В.В.* Золото и интерметаллиды в осадочном чехле Воронежской антеклизы / Дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Воронеж: ВГУ, 2002. 195 с.
- Левченко Е.Н., Григорьева А.В.* Типоморфные и технологические особенности попутного золота в комплексных россыпных месторождениях // Обогащение руд. 2021. № 3. С. 24–32.
<https://doi.org/10.17580/or.2021.03.05>
- Милашев В.А.* Структуры кимберлитовых полей. Л.: Недра, 1979. 183 с.
- Матвеева Е.В., Риндзюнская Н.М.* Эрозионно-структурные депрессии, коры выветривания восточного склона Приполярного Урала и перспективы их золотоносности // Тезисы докладов XII Международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. М.: Изд-во ИГЕМ РАН, 2000. С. 228–229.
- Матвеева Е.В., Филиппов В.П., Иванов Н.П. и др.* Комплексные титано-циркониевые россыпи центральной части Русской платформы – резерв минерально-сырьевой базы золота // Отечественная геология. 2005. № 2. С. 33–38.
- Мигачев И.Ф., Кальниченко С.С., Романчук А.И.* Перспективы золотоносности Восточно-Европейской платформы // Отечественная геология. 1995. № 3. С. 53–57.
- Михайлов В.А.* Источники питания металлоносных отложений Вилуйской синеклизы / Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Томск: ТГУ, 1990. 20 с.
- Михайлов В.А., Протопопов Ю.Х.* Основные предпосылки рудоносности и комплексные россыпи Вилуйской активизированной области древней платформы // Россыпи и месторождения кор выветривания – объект инвестиций на современном этапе. Международное совещание. М.: Наука, 1994. С. 216–217.
- Наумов В.А.* Минерагения, техногенез и перспективы комплексного освоения золотоносного аллювия / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. Пермь: Пермский гос. нац. исслед. университет, 2010. 42 с.
- Наумов В.А.* Минерагения и перспективы комплексного освоения золотоносного аллювия Урала и Приуралья. Пермь: Пермский гос. нац. исслед. университет, 2011. 162 с.
- Наумов В.А., Илалтдинов И.Я., Осовецкий Б.М. и др.* Золото Верхнекамской впадины. Кудымкар, Пермь: Пермский гос. нац. исслед. университет, 2003. 218 с.
- Неганов В.М.* Новые данные по геологии и нефтегазоносности Пермского края по результатам региональных и детальных геолого-геофизических работ // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2009. № 2. С. 11–19.
- Нестеренко Г.В., Колпаков В.В., Бобошко Л.П.* Самородное золото в комплексных Ti–Zr россыпях юга Западно-Сибирской равнины // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 12. С. 1905–1922.
- Никифорова З.С.* О возможности формирования крупных золоторудных месторождений мезозойского этапа рудообразования (восток Сибирской платформы) //

- Журнал СФУ. Техника и технологии. 2017. № 10(7). С. 908–921.
- Никифорова З.С., Базилевская Р.В., Герасимов Б.Б. О находках рудного золота в бассейне р. Эбелях, северо-востока Сибирской платформы // Отечественная геология. 2006. № 5. С. 48–52.
- Никифорова З.С., Герасимов Б.Б., Тулаева Е.Г. Генезис золотоносных россыпей и их возможные источники (восток Сибирской платформы) // Литология и полезные ископаемые. 2011. №1. С. 21–35.
- Никифорова З.С., Герасимов Б.Б., Глушкова Е.Г. и др. Золотоносность востока Сибирской платформы (россыпи – коренные источники) // Геология рудных месторождений. 2013. Т. 55. № 4. С. 305–319.
- Никифорова З.С., Калинин Ю.А., Макаров В.А. Эволюция самородного золота в экзогенных условиях // Геология и геофизика. 2020. № 11. С. 1514–1534. <https://doi.org/10.15372/GIG2020109>
- Никифорова З.С., Ивенсен Г.В. К вопросу формирования эпitherмальных месторождений золота на территории Лено-Виллюйского междуречья // Рудогенез. Материалы международной конференции. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 203–206.
- Никифорова З.С., Каженкина А.Г. Минералого-геохимические особенности россыпного золота юго-западной части Виллюйской синеклизы (Кемпендяйские дислокации) и их возможная связь с источниками золотосеребряной формации // Отечественная геология. 2012. № 5. С. 32–36.
- Паленова Е.Е., Новоселов К.А., Белогуб Е.В. Золото в коррах выветривания Гвианского щита (Южная Америка) // Минералогия. 2019. Т. 5(2). С. 83–100.
- Патык-Кара Н.Г. Минерагения россыпей: типы россыпных провинций. М.: ИГЕМ РАН, 2008. 528 с.
- Петров А.Ф. Объяснительная записка к государственной геологической карте СССР масштаба 1 : 200000 (лист О-50-ХVIII – Серия Бодайбинская). М.: Госгеолтехиздат, 1978. 116 с.
- Проворов В.М., Неганов В.М., Вилесова Л.А. Строение и перспективы нефтегазоносности северных и западных земель Коми-Пермяцкого округа в свете новых данных // Геология и полезные ископаемые Западного Урала. Материалы научно-практической конференции. Пермь: Пермский гос. университет, 2007. С. 58–64.
- Проворов В.М. Приоритетные направления дальнейшего освоения природных ресурсов нефти и газа в северных и западных районах Урало-Поволжья на ближайшую и дальнюю перспективу // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2005. № 3–4. С. 15–21.
- Прокопчук Б.И., Сочнева Э.Г., Кривонос В.Ф. Минеральный состав тяжелой фракции и источники сноса пермских отложений Лено-Анабарского междуречья (северо-восток Сибирской платформы) // Известия АН СССР. 1973. № 5. С. 82–92.
- Россыпные месторождения России и других стран СНГ (Минерагения. Промышленные типы, стратегия развития минерально-сырьевой базы) / Под ред. Н.П. Лаверова, Н.Г. Патык-Кара. М.: Научный мир, 1997. 497 с.
- Рубенчик И.Б., Борщева Н.А., Зарецкий Л.М. Объяснительная записка к геологической карте масштаба 1 : 200000 (лист R-50-VII, VIII). М.: Госгеолтехиздат, 1980. 107 с.
- Рудные формации эндогенных месторождений (Формации эндогенных месторождений золота, свинца, колчеданов, свинца, цинка и ртути) / Под ред. Г.А. Соколова. Т. 2. М.: Наука, 1976. 395 с.
- Савко А.Д., Шевырев Л.Т., Лоскутов В.В. Эксгалиационно-осадочная металлоносность Воронежской антеклизы — новые горизонты поисков рудных месторождений в осадочном чехле. Статья 1. Интерметаллиды: локализация, типы, состав // Вестник ВГУ. Сер. Геол. 1999. № 7. С. 139–155.
- Савко А.Д., Шевырев Л.Т. Ультратонкое золото // Труды НИИ Воронежского университета. Вып. 6. Воронеж, 2001. 151 с.
- Синяков В.И. Геолого-промышленные типы рудных месторождений. СПб.: Недра, 1994. 248 с.
- Тимофеев В.И. О россыпной золотоносности р. Виллюй // Разведка и охрана недр. 1965. № 6. С. 1–5.
- Трушков Ю.Н., Избеков Э.Д., Томская А.И., Тимофеев В.И. Золотоносность Виллюйской синеклизы и ее обрамления. Новосибирск: Наука, 1975. 149 с.
- Шило Н.А. Учение о россыпях. М.: Изд-во Академии горных наук, 2000. 632 с.
- Bradley S. Van Gosen, Baohong Hou, Tianrui Song. Heavy Mineral Sands Resources in China // Society of Economic Geologists, Inc. SEG Special Publications, 2019. V. 22. P. 581–595.
- Nikiforova Z.S., Ivensen G.V., Filippov V.Ye. Manifestations of volcanic activity in the Lena-Vilyui interfluvium and its association with gold mineralization // International Symposium Large igneous provinces of Asia, mantle plumes and metallogeny. Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2007. P. 182–184.
- Pownceby M.I., Sparrow G.J., Fisher-White M.J. Mineralogical characterisation of Eucla Basin ilmenite concentrates — First results from a new global resource // Minerals Engineering. 2008. V. 21. P. 587–597.
- Roy P.S. Changing Pliocene Sea Levels and the Formation of Heavy Minerals Beach Placers in the Murray Basin, Southeastern Australia // Economic Geology. 2003. V. 98(5). P. 975–983. <https://doi.org/10.2113/98.5.975>

Model of Formation of Gold-Bearing Placers in Platform Areas (East of the Siberian Platform)

Z. S. Nikiforova^{1, *}, Y. A. Kalinin^{1, 2, **}, V. A. Naumov^{3, 4, ***}, A. V. Lalomov^{5, ****}

¹*Diamond and Precious Metal Geology Institute SB RAS, Lenin str., 39, Yakutsk, 677000 Russia*

²*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, acad. Koptuyug ave., 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, acad. Vonsovsky str., 15, Ekaterinburg, 620110 Russia*

⁴*Institute of Natural Science of Perm State National Research University, Genkel str., 4, Perm, 614990 Russia*

⁵*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS,
Staromonetny lane, 35, Moscow, 119017 Russia*

**e-mail: znikiforova@yandex.ru*

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

****e-mail: naumov@psu.ru*

*****e-mail: lalomov@mail.ru*

A model of the formation of gold-bearing placers for platform areas is proposed for the first time. Placers on the platforms are formed mainly due to the Precambrian ore sources spatially confined to the basement outcrops, and, locally, Mesozoic, formed when tectonic-magmatic activation occurs in the zones of paleorifts and deep faults. Placers formed due to the Precambrian sources are characterized by the presence of fine and thin gold with a size of 0.1–0.25 mm and, as a rule, are not of commercial interest. They bear alluvial and coastal-marine allochthonous placers and are considered as complex, with associated mining of titanium, zirconium and other useful components. Placers formed due to the sources of the Mesozoic stage of ore formation belong to the class of small and medium reserves, the size of gold in them ranges from dust-like to 0.2–0.25 mm or more and they are usually mined by prospectors' team. Placers on the platforms do not form sheet deposits, since they are formed mainly due to sources of non-placer-generating formations. The presence of such placers indicates the proximity of the ore occurrence, which the type and location can be determined based on the study of the mineralogical and geochemical features of the placer gold itself.

Keywords: Siberian and East European platform, placers, weathering crusts, distribution mechanisms, typomorphic signs of placer gold.

УДК 552.578.3:550.41

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ С ЦЕЛЬЮ РЕКОНСТРУКЦИИ ПАЛЕОКЛИМАТА И СОСТАВА ИСТОЧНИКОВ СНОСА В ЗАПАДНО-СИБИРСКОМ ПОЗДНЕЮРСКО-НИЖНЕМЕЛОВОМ ОСАДОЧНОМ БАССЕЙНЕ

© 2023 г. В. Г. Эдер^а, *, А. Г. Замирайлова^б, **, П. А. Ян^б, ***

^аГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

^бИнститут нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, просп. акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: edervika@gmail.com

**e-mail: zamirailovaag@ipgg.sbras.ru

***e-mail: yanpa@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

Для пород верхнеюрско-нижнемеловой баженовской свиты выявлена значимая положительная линейная зависимость содержания Th, Hf, Sc, La от содержания Al_2O_3 , подтвержден их терригенный генезис. Определено, что образцы, в которых распределение значений отношений Sc/Al_2O_3 и La/Al_2O_3 не удовлетворяет линейной зависимости, это смешанные глинисто-кремнистые породы с содержанием $P_2O_5 > 1$ мас. % или существенно пиритизированные (в которых содержание пирита превышает содержание $ОВ$ и $C/S \leq 1$), а также силициты с содержанием $SiO_2 > 70$ мас. %. Сделаны выводы, что перед анализом геохимических индикаторов для реконструкций условий образования баженовской свиты, кроме карбонатизированных пород, должны быть удалены из выборки породы перечисленных выше типов, а также породы, претерпевшие катагенетическую каолинитизацию. Проведена реконструкция условий образования изучаемых отложений на основе анализа значений ряда геохимических модулей и индикаторов. В результате исследования вариаций CIA, CIW подтверждено, что климат в позднеюрско-раннемеловой период в Западно-Сибирском осадочном бассейне был теплым, семиаридным. Выявлено, что на протяжении всего рассматриваемого периода он существенно не менялся. Для отложений баженовской свиты ряд таких индикаторов, как $(La/Yb)_N$, Eu/Eu^* , а также распределение значений содержания микроэлементов на треугольной диаграмме Th–La–Sc, дают основание предполагать, что накопление баженовской свиты в центральных и юго-восточных районах происходило при преимущественном воздействии областей сноса осадочного состава.

Ключевые слова: баженовская свита, верхняя юра, черные сланцы, микроэлементы, условия образования.

DOI: 10.31857/S0024497X2370026X, **EDN:** MVIUNE

Широко известный факт, что обогащенные аквагенным органическим веществом породы и “черные сланцы”, в том числе баженовская свита позднеюрско-раннемелового Западно-Сибирского осадочного бассейна (ЗСБ), являются аномальными геохимическими объектами, обогащенными P, U, V, Mo, Re, Se, Zn, Cu, Hg и рядом других элементов–примесей [Конторович, 1965; Ушатинский, 1982; Юдович, Кетрис, 1988, 1994 и др.]. Изучением закономерностей элементного и микроэлементного состава пород баженовской свиты ранее занимались А.Э. Конторович [1967], И.И. Плуман [1971], В.В. Хабаров с соавторами

[1980], И.Н. Ушатинский [1982, 1984, 1988], В.М. Гавшин и В.А. Бобров [Доманикиты ..., 1982], С.В. Сараев [1987], Е.А. Предтеченская и Л.Д. Малюшко [Гурари и др., 1988; Предтеченская, Малюшко, 2016], В.М. Гавшин и В.А. Захаров [Gavshin, Zakharov, 1996], М.Ю. Зубков [2001], Г.А. Калмыков и др. [2009], Ю.Н. Занин с соавторами [Zanin et al., 2010, Занин, 2011, 2016a, 2016b], А.Ю. Бычков с соавторами [2016] и другие.

Согласно А.Э. Конторовичу [1967] чрезвычайно высокая обогащенность верхнеюрских отложений органическим веществом сказалась на особенностях накопления в осадках некоторых

химических элементов, в частности V, Ni, Mn, Fe и S; значительная часть V, и в меньшей степени Ni и Fe входит в состав битумоидов порфириновых комплексов. По данным И.Н. Ушатинского [1980], В.М. Гавшина, В.А. Боброва [Доманикиты ..., 1982] по сравнению с подстилающими и перекрывающими глинистыми породами высокоуглеродистые отложения баженовской свиты в среднем значительно обогащены Mo (в 60 раз), U (в 10 раз), V (в 5 раз), Ni, Cu, Ba (в 3–4 раза) Cr, Co, иногда B, Pb, обеднены (до 2 раз) Li, Ga, Sr, Zr. Согласно этим авторам по количеству микроэлементов, приходящемуся на единицу органического углерода, породы баженовской свиты сопоставимы с другими доманикитами и планктоногенными отложениями современных морей, отличаясь несколько повышенными содержаниями Zn и As. И.Н. Плуманом [1971] установлено сходство геохимических особенностей, в частности содержания U, отношения U/Th, содержания S, повышенные содержания Mo, V, Ni, Cu, P современных отложений морей с сероводородным заражением (Черное море и др.) и пород баженовской свиты, в результате чего был сделан вывод о том, что геохимическая среда осадконакопления последних аналогична черноморским, т.е. сероводородная в наддонной части бассейна седиментации. Большинство публикаций, касающиеся изучения микроэлементов баженовской свиты, посвящены поиску их связей с основными породообразующими компонентами пород для уточнения генезиса [Нефтегазоносные ..., 1987; Условия формирования ..., 1988; Рихванов и др., 2015]. В то же время результаты исследований, направленные на реконструкцию условий образования баженовских отложений посредством анализа геохимических модулей, включающих микроэлементы и редкоземельные элементы (РЗЭ), в литературе практически отсутствуют. Исключение представляют работы по реконструкции окислительно-восстановительных условий седиментации и диагенеза отложений баженовской свиты, на основе анализа степени пиритизации железа ($SP = Fe_{\text{пир}} / (Fe_{\text{пир}} + F_{\text{реакц}})$), урана аутигенного ($U_{\text{аут}} = U_{\text{общ}} - Th/3$) и отношения Mn/Al, Mo/Mn [Zanin et al., 2008; Эдер и др., 2019, 2022]. А также работа А.В. Маслова с соавторами [2007], в которой проведена оценка ряда показателей ($(La/Yb)_N$, $(Fe + Mn)/Ti$, цериевая аномалия) для возрастных аналогов баженовской свиты и подстилающих их отложений – существенно глинистых абалакской и мулымьинской свит Шаимского района.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей распространения микроэлементов, включая РЗЭ, в баженовской свите, с целью реконструкций условий ее образования: климата, состава источников сноса.

Для исследования использовались результаты литолого-геохимических исследований 9 вертикальных разрезов. С целью систематизации полученных данных и сопоставления результатов территория исследований условно разделена на Центральный, Юго-Восточный и Южный районы (рис. 1). Центральный район включает Мансийскую синеклизу, Хантейскую гемиянтеклизу, Сургутский свод, южную часть Южно–Надымской мегамоноклизы. К Юго–Восточному району принадлежат Колтогорско–Нюрольский жолоб и примыкающие к нему положительные структуры: Александровский свод и Каймысовский своды, Средневазюганский мегавал, Усть–Тымская и Нюрольская мегавпадины. Южный район охватывает Северо–Межовскую мегамоноклинал, Межовский мегамыс. Название тектонических элементов дано в соответствии с тектонической картой юрского структурного яруса [Конторович и др., 2001].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Баженовская свита по возрастному диапазону соответствует верхам нижеволжского подъяруса – низам рязанского яруса [Решение ..., 2004; Постановление ..., 2006]. В Центральном районе в составе свиты выделяются 6 пачек, представленных преимущественно (кроме пачки 6) биогенными тонкозернистыми высокоуглеродистыми породами (силицитами, глинисто-кремнистыми и карбонатно-кремнистыми породами) [Панченко и др., 2016; Эдер и др., 2022], которые имеют свои литолого-геохимические особенности, а также палеонтологические и геофизические характеристики. В Юго-Восточном и Южном районах свита представлена только нижними пачками 1–4. Отсутствие пачек 5 и 6 в составе баженовской свиты интерпретируется как результат фациального замещения [Эдер и др., 2022]. Существенных изменений состава пород по разрезам баженовской свиты в изученных районах не выявлено, содержание кремнистого вещества изменяется в диапазоне 30–60 мас. %, редко до 70–80 мас. %, глинистого материала – 10–35 мас. %, редко до 40–45 мас. %, органического вещества – 2–25 мас. %. Содержание карбонатов (кальцита и доломита), в рассматриваемых отложениях не превышает 5 мас. %, за исключением “кокколитовой” пачки 5, где оно изменяется от 10–40 мас. %, и прослоев карбонатизированных радиоляритов или конкреций. Более подробно состав пород баженовской свиты описан в публикациях Ю.Н. Занина с соавторами [Zanin et al., 2008], А.Э. Конторовича и др. [2016], В.Г. Эдер и др. [2016].

Определение основных породообразующих оксидов (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, MgO, MnO, K_2O , Na_2O , P_2O_5 , BaO) выполнялось методом РФА на спектрометре ARL–9900–XP в Институ-

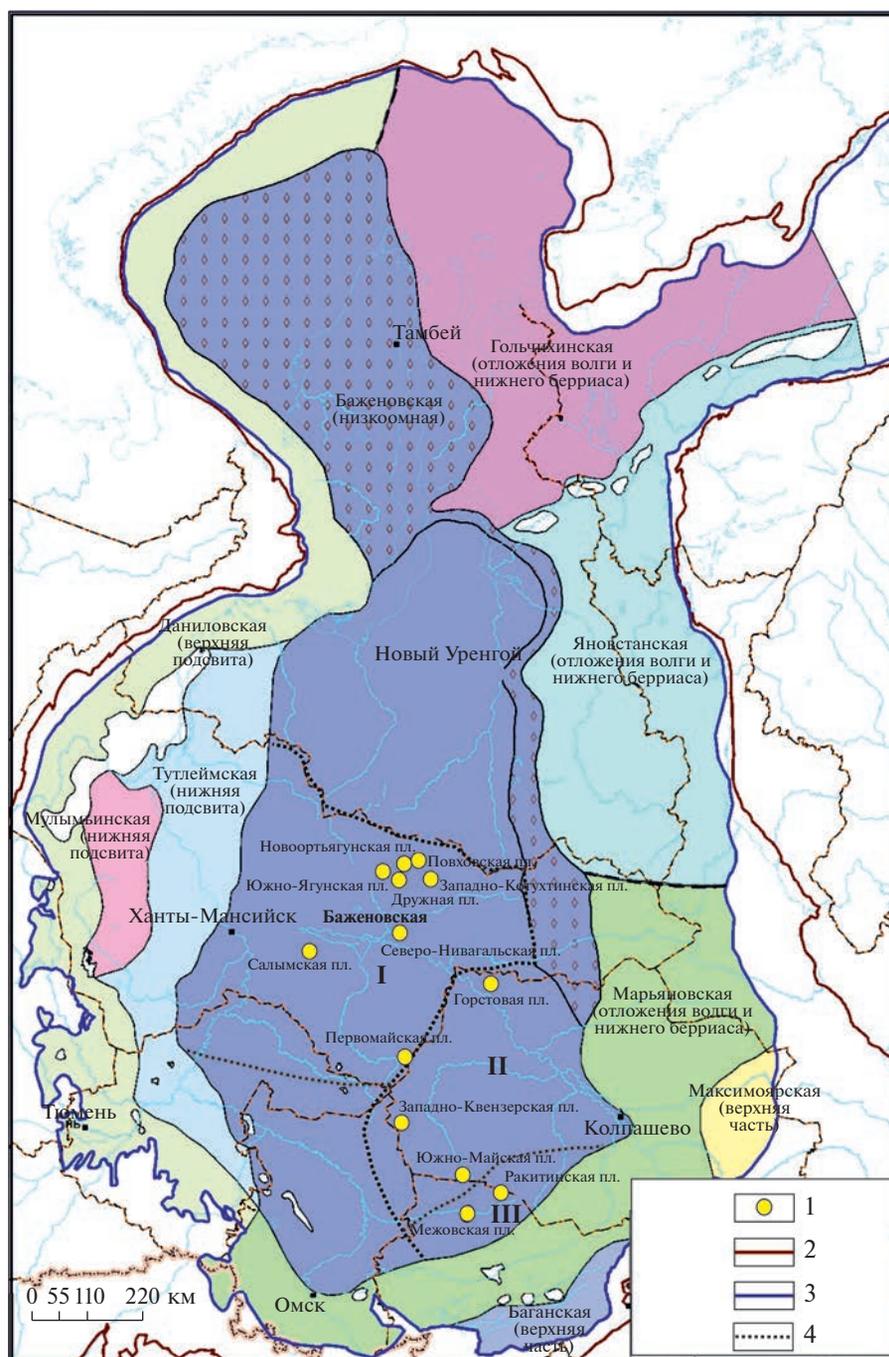


Рис. 1. Карта расположения изученных разрезов на схеме фациально-стратиграфического районирования баженовского горизонта [Рыжкова и др., 2018].

1 – местоположение изученных разрезов, 2 – граница отложений мезозоя, 3 – граница отложений баженовского горизонта, 4 – границы между условно выделенными районами исследования: I – Центральный, II – Юго-Восточный, III – Южный.

те геологии и минералогии (ИГМ) СО РАН (аналитик Н.Г. Карманова). Этим видом анализа исследовано 457 образцов пород. Для уточнения вещественного состава пород дополнительно определялись содержания: 1) органического углерода (весовым полумикрометодом с помощью

экспресс-анализатора (АН-7529) на углерод и в некоторых разрезах методом пиролиза (SR Analyzer – POPI) (аналитики Е.А. Костырева, Г.П. Туркова, Н.В. Аксенова, ИНГГ СО РАН); 2) серы сульфидной, сульфатной и форм железа – химическими методами анализа (аналитик Л.А. Горчу-

кова, ИГМ СО РАН). Минеральный состав пород определялся согласно методической схеме, описанной в работе [Эдер и др., 2022].

Определения редкоземельных и высокозарядных элементов (Hf, Nb, Ta, Zr), а также Ba, Rb, Sr, Th, U, Y выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в ИГМ СО РАН (аналитики И.В. Николаева, С.В. Палесский) по методикам, изложенным в статьях [Николаева и др., 2008, 2012]. Все измерения выполнены на ИСП масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT фирмы Finnigan Mat (Germany) в ИГМ СО РАН (аналитик А.В. Николаева). Всего этим видом исследования изучено 418 образцов. Определение содержания Sc произведено только в 87 образцах (Салымская, Западно-Котухтинская, Северо-Нивагальская, Первомайская площадь).

Известно, что РЗЭ элементы являются в большинстве геологических процессов одними из наименее подвижных [Taylor, McLennan, 1985]. На них слабо влияют процессы гидротермального изменения и низкотемпературного метаморфизма, а также постседиментационные трансформации, поэтому их содержания наиболее корректно отражают ряд принципиальных особенностей, влияющих на формирования состава большинства осадочных пород, например, состав магматических пород в источниках сноса [Маслов, 2005]. Этот факт предопределяет важность использования РЗЭ для восстановления условий образования отложений.

В рамках настоящей работы проанализированы следующие геохимические модули, индексы и индикаторные отношения для баженовской свиты:

1) для уточнения климатических особенностей использованы: индекс химического изменения ($CIA = 100 \times Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)$) [Nesbitt, Young, 1982] и химический индекс выветривания ($CIW = 100 \times Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O)$) [Harnois, 1988];

2) для оценки состава пород в источниках сноса использовались следующие геохимические индикаторы:

– отношение нормализованных по хондриту или стандартным составам глинистых сланцев (NASC, PAAS и др.) значений La к Yb ($(La/Yb)_N$) [Taylor, McLennan, 1985];

– распределение Hf, Th, Co, La и Sc на треугольных диаграммах [Wronkiewicz, Condie, 1987];

– европиевая аномалия [Taylor, McLennan, 1985; McLennan, Taylor, 1991], рассчитываемая как $Eu/Eu^* = Eu_N / (0.5 \times (Sm_N + Gd_N))$, где N обозначает нормированные значения по хондриту или стандартным составам глинистых сланцев (NASC, PAAS и др.).

Результаты анализов существенно измененных в диа- и катагенезе пород при расчете геохимических показателей не учитывались, что более подробно будет обсуждено ниже по тексту.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Климатические особенности

По данным А.В. Гольберта [Гольберт, 1968; Бладучан и др., 1986] климат в северной части позднеюрско-нижнемелового осадочного бассейна Западной Сибири был теплый, равномерно влажный, среднегодовая температура составляла 18–19°C, тип химического выветривания подзолистый, интенсивно проявлявшийся, что привело к высвобождению и массовой миграции железистых растворов. В южной половине ЗСБ климат был субтропический семиаридный, тип выветривания красноземный, среднегодовая температура 22–24°C. Теплый влажный климат благоприятствовал высокой биопродуктивности морских ландшафтов [Гурова, Казаринов, 1962; Бладучан и др., 1986; Конторович и др., 1975, 1994, 2013].

Известно, что интенсивность химического выветривания в областях размыва напрямую коррелируется с климатом. Для осадочных образований гумидных климатических обстановок характерен вынос из полевых шпатов Ca, Na и K, что ведет к увеличению соотношения алюминия и щелочей в продуктах выветривания. В аридных и гляциальных обстановках в область аккумуляции, напротив, поступает слабо переработанный процессами выветривания на палеоводосборах материал, представленный в основном глинистыми минералами [Nesbitt, Young, 1982; Visser, Young, 1990; Маслов, 2005]. С этими процессами и связана информативность индексов CIA и CIW для реконструкций палеоклиматических обстановок.

Необходимо отметить, что породы баженовской свиты погружены на глубину 2500–3500 м, в связи с чем претерпели существенные изменения (окремнение, карбонатизацию, пиритизацию). Во избежание ошибки интерпретации геохимических данных, используемая в настоящем исследовании база данных, была проанализирована на присутствие в ней существенно измененных пород. В связи с этим первоначально из выборки были удалены известняки, карбонат-содержащие породы (карбоната более 5 мас. %). За исключением карбонат-содержащих пород кокколитовой пачки 5, где карбонатный материал является седиментационным [Панченко и др., 2016; Эдер и др., 2022]. В качестве дополнительного признака для выявления существенно измененных пород использовалось отношение C/S [Эдер и др., 2021]. Далее анализировался состав пород, для которых

Таблица 1. Средние значения CIA, CIW в породах баженовской свиты

Район	Площадь	CIA (среднее значение/ стандартное отклонение)	CIW (среднее значение/ стандартное отклонение)
Южный	Межовская пл.	76 ± 4	89 ± 3
	Ракитинская пл.	72 ± 2	85 ± 2
Юго-Восточный	Горстовая пл.	75 ± 4	87 ± 4
	Западно-Квензерская пл.	76 ± 0.3	87 ± 4
	Южно-Майская пл.	76 ± 3	88 ± 3
Центральный	Дружная пл.	74 ± 5	88 ± 4
	Новортьягунская пл.	76 ± 6	88 ± 5
	Повховская пл.	77 ± 4	89 ± 5
	Южно-Ягунская пл.	76 ± 2	89 ± 3

значения рассматриваемых в работе модулей выветривания оказались существенно повышенными или пониженными относительно основной массы пород. Более детально выявлялись их петрографические особенности, информация о которых была получена в ходе изучения шлифов, а также образцов при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Так, например, оказалось, что каолинитизированные породы, которые по химическому составу не отличаются от основной массы пород баженовской свиты, характеризуются повышенными значениями CIW и CIA, а существенно окремненные породы с $\text{SiO}_2 > 70$ мас. % – пониженными значениями этих показателей. Таким образом, было подтверждено, что корректная интерпретация геохимических модулей для реконструкций условий образования невозможна без тщательного изучения особенностей вещественного состава пород и выявления свидетельств их вторичных преобразований. Некоторые такие особенности состава, в частности в высокоуглеродистых тонкозернистых породах, выявляются только на стадии ультрамикроскопических исследований, как, например, в СЭМ.

В результате исследования выявлено, что для пород баженовской свиты характерны средние значения CIA = 72–76, CIW = 85–89 (табл. 1). Известно, что CIA > 70 характеризует теплый климат, < 70 – холодный или аридный [Nesbitt, Young, 1982]; CIW > 80 – теплый климат, < 80 – холодный [Harnois, 1988]). Таким образом, согласно этим показателям, климат в позднеюрско-раннемеловой период на территории Западной Сибири был теплым, семиаридным, что в целом подтверждает выводы предыдущих исследователей. Существенной разницы в величинах этих показателей в породах баженовской свиты разрезов Центрального (Дружная, Новортьягунская, Повховская, Южно-Ягунская площади), Юго-Восточного (Горстовая, Западно-Квензерская,

Южно-Майская площади) и Южного районов (Ракитинская, Межовская площади) не наблюдается. Интересным фактом является то, что все образцы от подошвы до кровли баженовской свиты существенно по этим показателям не отличаются, что говорит об относительно стабильных климатических условиях на протяжении всего периода ее седиментации. В то же время ранее нами [Эдер и др., 2022], по результатам детального анализа трендов изменения состава пород и особенностей распространения фауны по вертикали в баженовской свите, а также сопоставления изученных разрезов с кривыми глобальных климатических изменений в этот период, было высказано предположение о том, что во время накопления “кокколитовой” пачки 5 (поздневолжское время – начало рязанского века) произошло изменение геохимической обстановки в результате похолодания. По-видимому, порог изменения климата с теплого на холодный не был достигнут в этот период, но для смены фауны с преимущественно кремнистой на кремнисто-карбонатную некоторого похолодания (сопровождаемого развитием аридизации) было достаточно в совокупности с другими возможными факторами изменения палеообстановок.

Состав пород источников сноса

По данным ряда исследователей [Гольберт и др., 1968; Бладучан и др., 1986; Конторович и др., 2013 и др.] главными формами рельефа складчатого обрамления в волжско-раннерязанское время были холмогорья Палео-Урала, низменная денудационная равнина Казахской складчатой страны, холмогорья и низкогорья Алтае-Саянской складчатой области и Енисейского кряжа, а также возвышенное плато запада Сибирской платформы. Вдоль обрамления Западно-Сибирской плиты многими авторами [Гурова, Казаринов, 1962; Бладучан и др., 1986; Решения ..., 1991

и др.] выявлен закономерный фациальный ряд от прибрежно-морских песчано-алевритовых (местами с гравием и галькой) осадков верхней-средней сублиторали, распространенных исключительно во внешней зоне бассейна, до морских алеврито-глинистых (в том числе местами относительно низкоуглеродистых аргиллитов) осадков глубокой части шельфа (нижняя сублитораль) в зоне, прилегающей к псевдоабиссальной впадине.

По мнению А.Н. Стафеева и соавторов [2019], верхневолжский палеобассейн постоянно снабжался питательными веществами: 1) из Арктического океана по цепочке проточных бассейнов следовало проливное течение, во время трансгрессий оно смещалось к Таймырскому острову и заливало Южно-Таймырский холмистый бассейн, из которого, кроме терригенного материала выносились биофильные элементы, из Вилюйского бассейна сток был минимальным; 2) во время регрессий – сток питательных веществ усиливался из Вилюйского бассейна.

А.Э. Конторович с соавторами [2019] предположили существование маргинального фильтра в восточном обрамлении ЗСБ во время осадконакопления баженовской свиты. Согласно А.П. Лилицыну [1994], маргинальный фильтр представляет собой узкий пояс, протягивающийся на сотни километров вдоль берегов континентов, в пределах которого происходит смешивание речных и морских вод, на этих участках происходит удаление наиболее значительной части взвешенных в воде веществ, а также многих металлов, присутствующих не только во взвешенной, но и в растворенных формах, террагенного органического вещества и др. По подсчетам А.Э. Конторовича и соавторов [2019], масса осадков баженовской свиты на завершающих этапах диагенеза (пересчитанная на сухое вещество) составляла порядка 228 трлн т, из них масса осадков в области восточного маргинального фильтра, занимающего лишь 21% общей площади бассейна – 122 трлн т (53% всех осадков) и на остальной акватории морского бассейна – 107 трлн т. Таким образом, основная часть терригенного материала в позднеюрско-раннемеловом морском бассейне Западной Сибири, отлагаясь в восточной его части, формируя марьяновскую и яновстанскую свиты. В целом, по мнению многих исследователей, основной источник сноса терригенного материала, поступающего в верхневолжский бассейн, находился на северо-востоке от ЗСБ [Конторович и др., 2013, 2019]. На его западном обрамлении суша была пенепленизирована, терригенный снос был заметно пониженным и преобладало химическое выветривание [Гурова, Казаринов, 1962; Занин и др., 2003].

Для разграничения состава пород областей питания часто используются диаграммы Th–Hf–Co

и La–Th–Sc [Wronkiewicz, Condie, 1987], а также отношение $(La/Yb)_N$ [Taylor, McLennan, 1985; Yang et al., 1998]. Для выявления приуроченности элементов, используемых в настоящей работе, к биогенной или терригенной компонентам пород проведен анализ корреляционных связей Th, Hf, Sc, Co, La, Yb с Al_2O_3 и $C_{орг}$. В результате установлено, что высокая положительная зависимость наблюдается для Th ($R = 0.96$), Hf ($R = 0.95$), с Al_2O_3 (рис. 2). Для La и Sc при первой итерации корреляционная зависимость с Al_2O_3 оказалась низкой. В то же время, судя по полученному графику, очевидно, что для большей части образцов (около 90%) распределение отношения La/Al_2O_3 и Sc/Al_2O_3 подчиняется линейной положительной зависимости. При более детальном анализе состава образцов, в которых распределение этого отношения не удовлетворяет линейной зависимости, определено, что это породы: а) с содержанием $P_2O_5 > 1$ мас. %; б) кремнистые породы с содержанием $SiO_2 > 70$ мас. %; в) существенно пиритизированные породы (содержание пирита превышает содержание ОВ и $C/S \leq 1$), расположенные у границы баженовской и георгиевской свит. Так как вышеперечисленные характеристики пород подтверждают их особый состав, связанный с наличием фосфатного материала остатков костей скелетов рыб, который мог сорбировать La и Sc, или со значительными постседиментационными изменениями, эти образцы были удалены из выборки и не использованы при построении треугольной диаграммы Th–La–Sc. После описанной выше коррекции базы данных коэффициент корреляции La/Al_2O_3 повысился до 0.75, Sc/Al_2O_3 – до 0.71, что указывает на значимую положительную линейную зависимость между этими величинами. При корреляции Th, Hf, La и Sc выявлено, что зависимость от содержания $C_{орг}$ у этих элементов отсутствует ($R < 0.1$) (см. рис. 2). Что касается Co и Yb, то выявлено, что зависимости их содержания от содержания $C_{орг}$ ($R = 0.32–0.39$) и Al_2O_3 низкие ($R = 0.25–0.31$) (см. рис. 2). Однако, для Yb наблюдается положительная значимая зависимость с содержанием La ($R = 0.79$) (рис. 3), что косвенно подтверждает его связь с терригенной составляющей пород.

Таким образом, сделаны выводы, что Th, Hf, La и Sc в породах баженовской свиты имеют терригенный генезис и могут быть использованы для реконструкций состава пород источников сноса. То же касается и Yb. Co, для которого зависимость с содержаниями $C_{орг}$ и Al_2O_3 оказалась низкой, для подобного исследования не пригоден. В связи с этим из двух треугольных диаграмм Th–Hf–Co и La–Th–Sc [Wronkiewicz, Condie, 1987] для баженовской свиты использовалась лишь первая.

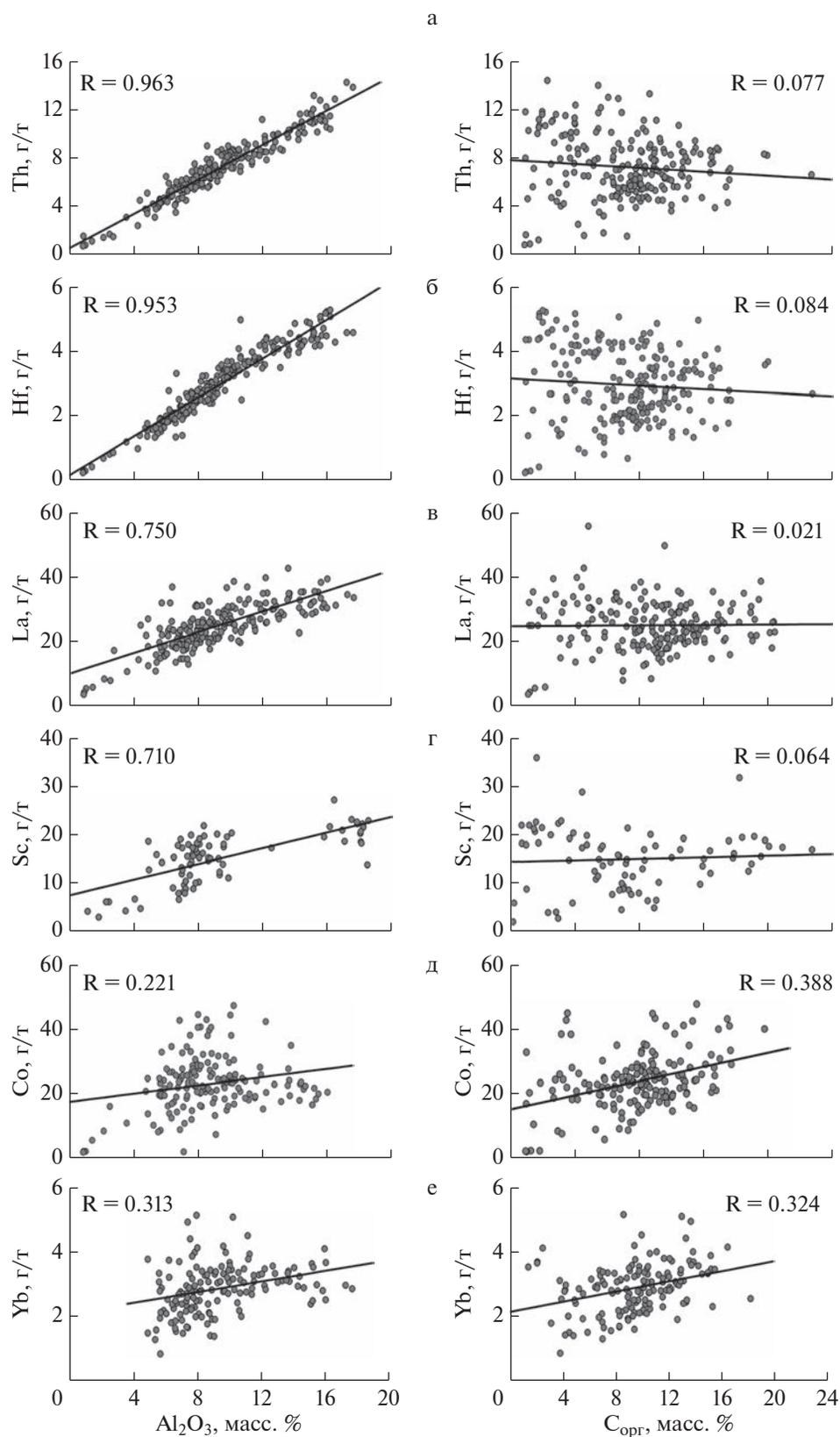


Рис. 2. Зависимость содержаний Th (а), Hf (б), La (в), Sc (г), Co (д), Yb (е) (г/т) от Al_2O_3 (мас. %) и C_{org} (мас. %) в породах баженовской свиты изученных разрезов. R – коэффициент корреляции.

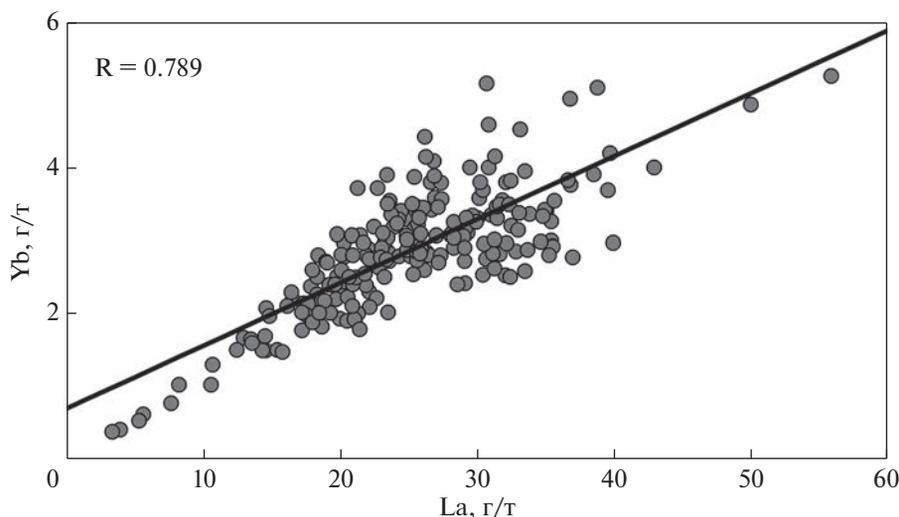


Рис. 3. Зависимость содержаний La и Yb в породах баженовской свиты изученных разрезов.

В результате анализа закономерностей распределения величин $(La/Yb)_N$ (табл. 2) выявлено, что для пород баженовской свиты значения этого показателя изменяются от 4.9 до 7. Согласно С. Тейлору, С. МакЛеннану [Taylor, McLennan, 1985] $(La/Yb)_N > 8$ указывают на кислый состав источников сноса, < 4 – основной, от 4 до 8 – промежуточный. Таким образом, значения $(La/Yb)_N$, выявленные для пород баженовской свиты характеризуют промежуточный (между основным и кислым) состав пород в областях питания или несут признаки смешения материала источников кислого и основного состава, что по нашему мнению является наиболее вероятным в случае баженовской свиты. Имея ввиду, что по предположениям большинства исследователей основной источник сноса в рассматриваемый период времени

находился на северо-востоке ЗСБ и был представлен траппами.

По данным [Wronkiewicz, Condie, 1987] кислые породы характеризуются повышенными содержаниями La и Th и пониженными Co, Sc, Cr, Th по сравнению с основными. Согласно расположению значений содержаний Th, La и Sc на треугольной диаграмме Th–La–Sc [Wronkiewicz, Condie, 1987] области сноса терригенного материала были представлены породами кислого и основного состава, предположительно при преобладании последних (рис. 4).

В рамках настоящей работы выявлено, что в баженовской свите значения европиевой аномалии изменяются в пределах 0.9–1.2. В то же время известно, что для кислых магматических пород характерны значения $Eu/Eu^* < 0.85$, в отличие от базальтоидов ($Eu/Eu^* > 0.85$) [Taylor, McLennan,

Таблица 2. Средние значения $(La/Yb)_N$ в глинисто-кремнистых породах баженовской свиты

Район	Площадь	$(La/Yb)_N$
Южный	Межовская пл.	6.6 ± 0.7
	Ракитинская пл.	6.7 ± 0.3
Юго-Восточный	Горстовая пл.	6.5 ± 1.0
	Западно-Квензерская пл.	5.8 ± 0.9
	Южно-Майская пл.	6.1 ± 1.2
Центральный	Дружная пл.	4.9 ± 0.6
	Новоортгягунская пл.	5.8 ± 1.0
	Повховская пл.	6.0 ± 1.1
	Южно-Ягунская пл.	7.0 ± 1.3
Шаимский [Маслов, Алексеев, 2007]	Мульминская свита	4.2
	Абалакская свита	5.8

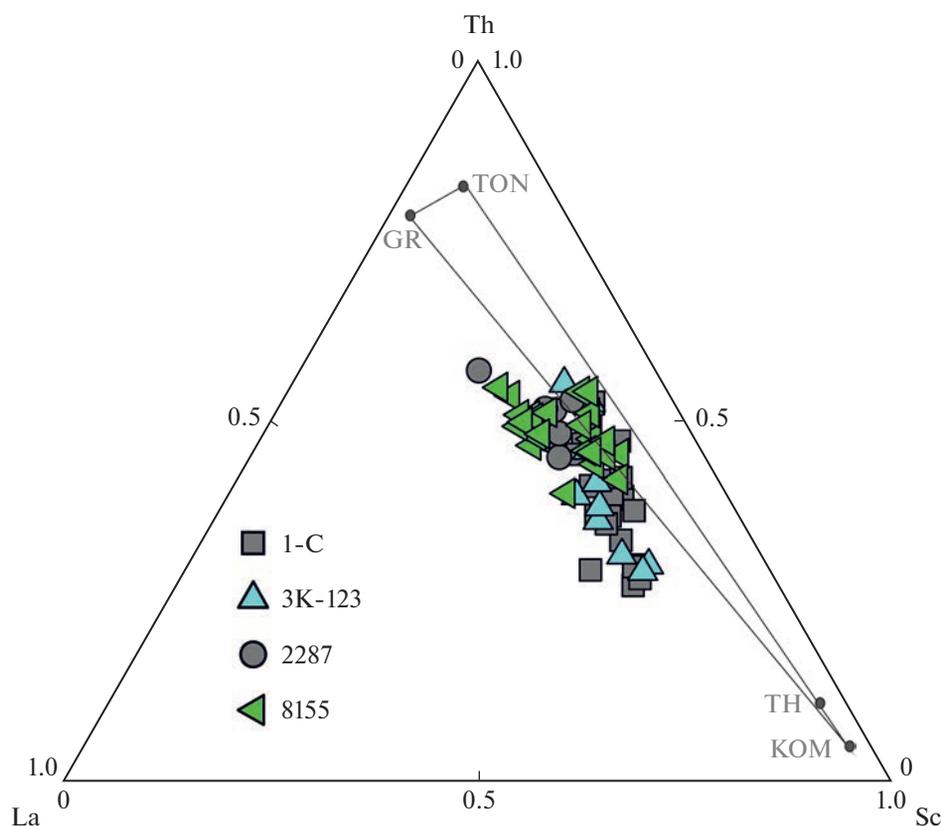


Рис. 4. Диаграмма Th–La–Sc [Wronkiewicz, Condie, 1987], характеризующая породы области сноса для отложений баженовской свиты в разрезах скважин на Салымской (1-С), Западно-Котухтинской (ЗК-123), Первомайской (2287), Северо-Нивагальской (8155) площадях. GR – граниты, TON – тоналиты, TH – толеиты, КОМ – коматииты.

1985; McLennan, Taylor, 1991]. Соответственно, значения европиевой аномалии в породах баженовской свиты указывают на преимущественно основной состав областей сноса. Таким образом, анализ комплекса геохимических показателей, основанных на соотношении ряда микроэлементов, включая РЗЭ, позволяет предполагать, что при седиментации изучаемых отложений преобладали источники сноса преимущественно основного состава. Эти выводы коррелируются с полученными ранее данными А.В. Масловым и соавторами [2007] для алевроаргиллитов мультимынской и абалакской свит Шаимского района (см. табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для пород верхнеюрско-нижнемеловой баженовской свиты выявлена значимая положительная линейная зависимость Th, Hf, Sc, La от содержания Al_2O_3 , подтвержден их терригенный генезис. Определено, что образцы, в которых распределение значений отношений Sc/Al_2O_3 и La/Al_2O_3 не удовлетворяет линейной зависимости, это смешанные глинисто-кремнистые породы с содер-

жанием $P_2O_5 > 1$ мас. % или существенно пиритизированные (в которых содержание пирита превышает содержание OB и $C/S \leq 1$), а также силициты с содержанием $SiO_2 > 70$ мас. %. Сделаны выводы, что перед анализом геохимических индикаторов для реконструкций условий образования баженовской свиты, кроме карбонатизированных пород, должны быть удалены из выборки породы с перечисленными выше особенностями вещественного состава, а также породы, претерпевшие катагенетическую каолинитизацию. Таким образом подтверждено, что для корректности выводов по реконструкциям условий образования отложений на основе анализа значений ряда геохимических модулей и индикаторов необходимо тщательное изучение минерального состава и вторичных преобразований пород.

Согласно анализу показателей климата (CIA, CIW) подтверждено, что в волжское – раннеберриасское время мобилизация осадочного вещества происходила в стабильных условиях теплого семиаридного климата.

По комплексу геохимических признаков $(La/Yb)_N$, Eu/Eu^* , анализу распределения значе-

ний на треугольной диаграмме Th–La–Sc определено, что в Центральный и Юго-Восточный районы поступали продукты размыва преимущественно пород основного состава, при некотором поступлении материала пород кислого состава.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают особую благодарность С.В. Са- раеву за идею и обсуждение результатов настоящего исследования, А.В. Маслову – за ценные советы по улучшению текста статьи.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов Минобрнауки России (госзадание) FMMG-2023-0008, FWZZ-2022-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брадучан Ю.В., Гольберт А.В., Гурари Ф.Г., Захаров В.А., Булыникова С.П., Климова И.Г., Месежников М.С., Вя- чиковева Н.П., Козлова Г.Э., Лебедев А.И., Нальняева Т.И., Турбина А.С.* Баженовский горизонт Западной Сибири (стратиграфия, палеогеография, экосистема, нефте- носность). Новосибирск: Наука, 1986. 217 с.
- Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Балушкина Н.А., Калмыков А.Г.* Геохимические особенности пород ба- женовской и абалакской свит (Западная Сибирь) // Вестник МГУ. Серия 4. Геология. 2016. № 6. С. 86–93.
- Гавшин В.М., Бобров В.А.* Закономерности распределе- ния микроэлементов в баженовской свите // Домани- киты Сибири и их роль в нефтегазоносности. Новоси- бирск: СНИИГГиМС, 1982. С. 76–91.
- Гольберт А.В., Маркова Л.Г., Полякова И.Д., Сакс В.Н., Тесленко Ю.В., Сакс В.Н.* Палеоландшафты Западной Сибири в юре, мелу и палеогене / Под ред. В.Н. Сакса. М.: Наука, 1968. 152 с.
- Гурова Т.И., Казаринов В.П.* Литология и палеогеогра- фия Западно–Сибирской низменности в связи с неф- тегазоносностью. М.: Гостоптехиздат, 1962. 350 с.
- Доманикиты Сибири и их роль в нефтегазоносности // Сборник научных трудов / Под ред. Ф.Г. Гурари. Но- восибирск: Изд-во СНИИГГиМС, 1982. 138 с.
- Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г., Красавчиков В.О.* Редкоземельные элементы в баженовской свите За- падно-Сибирского осадочного бассейна // Литосфера. 2011. № 6. С. 38–54.
- Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г.* Роль верхне- юрского-нижнемелового выветривания Урала в фор- мировании отложений георгиевского и баженовского горизонтов Западно-Сибирской плиты // Вестник ТГУ. Сер. Науки о Земле (геология, география, метеороло- гия, геодезия). Приложение: Материалы научных кон- ференций, симпозиумов, школ, проводимых в ТГУ. 2003. Т. II. № 3. С. 257–259.
- Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г.* Уран, торий и калий в черных сланцах баженовской свиты Западно– Сибирского морского бассейна // Литология и полез. ископаемые. 2016а. № 1. С. 82–94.
- Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г.* Халькофиль- ные элементы в черных сланцах баженовской свиты Западно-Сибирского морского бассейна // Геология и геофизика. 2016б. Т. 57. № 4. С. 771–781.
- Зубков М.Ю.* Анализ распределения К, U, Th и В в верхнеюрских отложениях центральной части Крас- ноленинского свода (Западная Сибирь) с целью их стратификации, корреляции и выделения в них по- тенциально продуктивных пластов // Геохимия. 2001. № 1. С. 51–70.
- Калмыков Г.А., Балушкина Н.С., Алешин А.П., Глебо- чева Н.К.* Об особенностях распределения радиоактив- ности в породах баженовской свиты на западном скло- не Сургутского свода Западной Сибири // Вестник МГУ. Серия 4. Геология. 2009. № 1. С. 38–46.
- Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К. и др.* Геология нефти и газа Западной Сибири. М.: Недра, 1975. 680 с.
- Конторович А.Э.* Геохимия верхнеюрских отложений Западно-Сибирской плиты // Литология и полез. ископаемые. 1967. № 3. С. 90–102.
- Конторович В.А., Беляев С.Ю., Конторович А.Э., Кра- савчиков В.О., Конторович А.А., Супруненко О.И.* Текто- ническое строение и история развития Западно-Си- бирской геосинеклизы в мезозое и кайнозое // Геоло- гия и геофизика. 2001. Т. 42. № 11–12. С. 1832–184.
- Конторович А.Э., Сурков В.С., Трофимук А.А. и др.* Неф- тегазоносные бассейны и регионы Сибири. Западно– Сибирский бассейн. Новосибирск, 1994. Вып. 2. 201 с.
- Конторович А.Э., Конторович В.А., Рыжкова С.В., Шу- рыгин Б.Н., Вакуленко Л.Г., Гайдебурова Е.А., Данило- ва В.П., Казаненков В.А., Ким Н.С., Костырева Е.А., Москвин В.И., Ян П.А.* Палеогеография Западно-Си- бирского осадочного бассейна в юрском периоде // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 8. С. 972–1012.
- Конторович А.Э., Буриштейн Л.М., Никитенко Б.Л., Рыжкова С.В., Борисов Е.В., Еришов С.В., Костырева Е.А., Конторович В.А., Нехаев А.Ю., Пономарева Е.В., Фо- мин М.А., Ян П.А.* Маргинальный фильтр волжско–ран- неберриасского Западно-Сибирского морского бас- сейна и его влияние на распределение осадков // Ли- тология и полез. ископаемые. 2019. № 3. С. 199–210.
- Конторович А.Э., Ян П.А., Замирайлова А.Г., Косты- рева Е.А., Эдер В.Г.* Классификация пород баженов- ской свиты // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 11. С. 2034–2043.
- Конторович А.Э.* Химический состав осадочных пород Западно-Сибирской плиты // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163. № 4. С. 984–987.
- Лисицын А.П.* Маргинальный фильтр океанов // Океа- нология. 1994. Т. 34. № 25. С. 735–743.
- Маслов А.В., Алексеев В.П.* Особенности химического состава РЗЭ–Th–Sc-систематика тонкозернистых по- род нижнего мезозоя Шаимского нефтегазоносного района (Западная Сибирь) // Известия вузов. Геоло- гия и разведка. 2007. № 2. С. 21–29.
- Маслов А.В.* Осадочные породы: методы изучения и интерпретация полученных данных // Учебное посо- бие по разделам дисциплин “Литология” и “Лаборато- рные методы изучения полез. ископаемых” для сту- дентов специальности 080100 – “Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископае-”

- ных". Екатеринбург: Федеральное агентство по образованию ГОУ ВПО "Уральский гос. горный ун-т", Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2005. 289 с.
- Николаева И.В., Палесский С.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н.* Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИПС-МС) // Геохимия. 2008. № 10. С. 1085–1091.
- Николаева И.В., Палесский С.В., Чирко О.С., Черноножкин С.М.* Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с LiBO_2 // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 134–142.
- Панченко И.В., Немова В.Д., Смирнова М.Е., Ильина М.В., Барабошкин Е.Ю., Ильин В.С.* Стратификация и детальная корреляция баженовского горизонта в центральной части Западной Сибири по данным литолого-палеонтологического изучения керны и ГИС // Геология нефти и газа. 2016. № 6. С. 22–34.
- Плуман И.И.* Ураноносность черных аргиллитов волжского яруса Западно-Сибирской плиты, как критерий геохимических условий осадконакопления // Геохимия. 1971. № 9. С. 1138–1143.
- Постановления Межведомственного стратиграфического комитета и его постоянных комиссий. Вып. 36. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. 64 с.
- Предтеченская Е.А., Малюшко Л.Д.* Геохимические особенности и факторы модели баженовской свиты в центральных и юго-восточных районах Западно-Сибирской плиты // Известия вузов. Геология и разведка. 2016. № 4. С. 23–36.
- Решения V Межведомственного регионального стратиграфического совещания по мезозойским отложениям Западно-Сибирской равнины (Тюмень, 1990 г.) Тюмень, 1991. 54 с.
- Решение 6-го Межведомственного стратиграфического совещания по рассмотрению и принятию уточненных стратиграфических схем мезозойских отложений Западной Сибири (Новосибирск, 2003 г.). Новосибирск: СНИИГГиМС, 2004. 114 с.
- Рихванов Л.П., Усольцев Д.Г., Ильенок С.С., Ежова А.В.* Минералого-геохимические особенности баженовской свиты Западной Сибири по данным ядерно-физических и электронно-микроскопических методов исследований // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326. № 1. С. 50–63.
- Рыжкова С.В., Бурштейн Л.М., Ершов С.В., Казаненков В.А., Конторович А.Э., Конторович В.А., Нехаев А.Ю., Никитенко Б.Л., Фомин М.А., Шурыгин Б.Н., Бейзель А.Л., Борисов Е.В., Золотова О.В., Калинина Л.М., Пономарева Е.В.* Баженовский горизонт Западной Сибири: строение, корреляция и толщины // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 7. С. 1053–1074.
- Сараев С.В.* Петрохимический метод в изучении минерального состава пород баженовской свиты Западной Сибири // Геология и геофизика. 1987. № 10. С. 33–38.
- Стафеев А.Н., Ступакова А.В., Сулова А.А., Гиляев Р.М., Шелков Е.С., Книппер А.А.* Баженовский горизонт Сибири (титон—нижний берриас): тектонические и гидродинамические условия осадконакопления // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 2. С. 117–128.
- Гурари Ф.Г., Вайц Э.Я., Меленевский В.Н., Москвин В.И., Перезио Г.Н., Предтеченская Е.А., Рудницкая Д.И., Стасова О.Ф., Фролов В.Х., Фролова Л.А.* Условия формирования и методика поисков залежей нефти в аргиллитах баженовской свиты / Под ред. Ф.Г. Гурари. М.: Недра, 1988. 199 с.
- Ушатинский И.Н., Харин В.С., Гаврилова Л.М.* Геохимические критерии оценки нефтегазоносности мезозойских отложений Западной Сибири // Геохимические критерии оценки нефтегазоносности мезозойских отложений Западной Сибири. Вып. 157. Тюмень, 1980. С. 48–50.
- Ушатинский И.Н., Гаврилова Л.М., Волкова Л.Я.* Геохимия породобразующих и малых элементов баженовской свиты Среднего Приобья // Геохимия сложенно-построенных месторождений нефти и газа. Тюмень: ЗапСибНИГНИ, 1988. С. 44–61.
- Ушатинский И.Н., Ибрагимова Т.А.* Особенности литологического строения баженовской свиты (месторождения Большой Салым) // Нефтегазовая геология и геофизика. 1982. № 11. С. 12–13.
- Ушатинский И.Н.* Состав и микроэлементы пород баженовской свиты и вмещающих глин // Ассоциация микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири. Новосибирск: ИГиГ СО РАН СССР, 1984. С. 21–31.
- Хабаров В.В., Нелепченко О.М., Волков Е.Н. и др.* Уран, калий и торий в битуминозных породах баженовской свиты Западной Сибири // Советская геология. М.: Недра, 1980. С. 94–105.
- Эдер В.Г., Рыжкова С.В., Дзюба О.С., Замирайлова А.Г.* Литостратиграфия и обстановки седиментации баженовской свиты (Западная Сибирь) в центральном, юго-восточном и северном районах ее распространения // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2022. Т. 30. № 5. С. 46–74.
- Эдер В.Г., Замирайлова А.Г., Жигульский И.А.* Литология баженовской свиты в районах Хантейской гемиянтеклизы и Межовского мегамыса Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна // Геология нефти и газа. 2016. № 6. С. 87–96.
- Эдер В.Г., Замирайлова А.Г., Калмыков Г.А.* Свидетельства образования карбонатных пород на геохимических барьерах в черных сланцах на примере баженовской свиты Западной Сибири // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 2. С. 2–10.
- Эдер В.Г., Балущикина Н.С., Замирайлова А.Г., Фомин А.Н.* Литолого-геохимические свидетельства катагенетических преобразований черных сланцев на примере баженовской свиты Западной Сибири // Вестник МГУ. Серия 4. Геология. 2021. № 1. С. 58–70.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 210 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 303 с.
- Gavshin V.M., Zakharov V.A.* Geochemistry of the Upper Jurassic–Lower Cretaceous Bazhenov Formation, West Siberia // Economic Geology. 1996. V. 91. P. 122–133.

- Harnois L.* The CIW index: A new chemical index of weathering // *Sedimentary Geology*. 1988. V. 55. № 3–4. P. 319–322.
- McLennan L.C., Taylor S.R.* Sedimentary rocks and crustal evolution: tectonic setting and secular trends // *The Journal of Geology*. 1991. V. 99. P. 1–21.
- Nesbitt H.W., Young G.M.* Early Proterozoic climate and plate motions inferred from major element chemistry of lutites // *Nature*. 1982. V. 299. P. 715–717.
- Taylor S.R., McLennan S.M.* The Continental Crust: Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
- Visser J.N.J., Young G.M.* Major element geochemistry and paleoclimatology of the Permo-Carboniferous glaciogenic Dwyka Formation and post-glacial mudrocks in Southern Africa // *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.* 1990. V. 81. P. 49–57.
- Wronkiewicz D.J., Condie K.C.* Geochemistry of shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: source-area weathering and provenance // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51. P. 2401–2416.
- Yang H., Kyser K., Ansdell K.* Geochemical La and Nd isotopic compositions of the metasedimentary rocks in the La Ronge Domain, Trans-Hudson Orogen, Canada: implications for evolution of the domain // *Prec. Res.* 1998. V. 92. P. 37–64.
- Zanin Y.N., Eder V.G., Zamirailova A.G., Krasavchikov V.O.* Models of the REE distribution in the black shale Bazhenov Formation of the West Siberian marine basin, Russia // *Chemie der Erde – Geochemistry*. 2010. V. 70. № 4. P. 363–376.
- Zanin Y.N., Eder V.G., Zamirailova A.G.* Composition and formation environments of the Upper Jurassic–Lower Cretaceous black shale Bazhenov Formation (the central part of the West Siberian Basin) // *Marine and Petroleum Geology*. 2008. V. 25. P. 289–306.

Features of Using the Lithochemical Indicators for the Reconstruction of Paleoclimate and Composition of Demolition Sources in the Late Jurassic-Lower Cretaceous West Siberian Sedimentary Basin

V. G. Eder^{1, *}, A. G. Zamirailova^{2, **}, P. A. Yan^{2, ***}

¹*Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

²*Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, akad. Koptyuga avenue, 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: edervika@gmail.com

**e-mail: zamirailovaag@ipgg.sbras.ru

***e-mail: yanpa@ipgg.sbras.ru

For the rocks of the Upper Jurassic-Lower Cretaceous Bazhenov formation, a significant positive linear dependence of the Th, Hf, Sc, La content on the Al₂O₃ content was revealed, and their terrigenous genesis was confirmed. It has been determined that the samples in which the distribution of the values of the Sc/Al₂O₃ and La/Al₂O₃ ratios does not satisfy the linear dependence are mixed clayey-siliceous rocks with a P₂O₅ content >1 mas. % or substantially pyritized (in which the content of pyrite exceeds the content of S and C/S ≤ 1), as well as siliceous mudstones with a SiO₂ content >70 mas. % by weight. It is concluded that before analyzing geochemical indicators for reconstructing the conditions of formation of the Bazhenov formation, in addition to carbonated rocks, rocks of the above types, as well as rocks that have undergone late diagenetic kaolinization, should be excluded from the analysis. The conditions of formation of the studied deposits were reconstructed based on the analysis of the values of a number of geochemical modules and indicators. As a result of the study of CIA, CIW variations, it was confirmed that the climate in the Late Jurassic-Early Cretaceous period in the West Siberian sedimentary basin was warm, semiarid. It was revealed that during the entire period under review, it did not change significantly. For the deposits of the Bazhenov formation, a number of indicators such as (La/Yb)_N, Eu/Eu*, as well as the distribution of trace element content values on the triangular diagram Th–La–Sc, suggest that in the central and southeastern regions of the formation distribution area, the sources of demolition of the mafic composition prevailed.

Keywords: Bazhenov formation, Upper Jurassic, black shales, trace elements, conditions of formation.

УДК 551.332(470.1/2)

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСНОВНЫХ МОРЕН НЕОПЛЕЙСТОЦЕНА НА КРАЙНЕМ СЕВЕРО-ВОСТОКЕ РУССКОЙ РАВНИНЫ

© 2023 г. Л. Н. Андреичева*

*Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия*

**e-mail: andreicheva@geo.komisc.ru*

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

Проведено обобщение результатов гранулометрических анализов основных морен неоплейстоцена из разрезов береговых обнажений и скважин на обширной территории Европейской Субарктики России и в более южных районах Тимано-Печоро-Вычегодского региона. Оно показало, что морены представляют собой типичные смешанные, практически несортированные породы с близкими содержаниями гравийно-песчаной, алевритовой и глинистой фракций, что является одним из аргументов в пользу их ледникового генезиса. Гранулометрический состав основных морен обусловлен особенностями пород ледникового ложа и формируется в процессе дробления, истирания и смешивания ассимилированного и переносимого ледником материала при транспортировке и отложении, что определяет его изменчивость. В итоге гранулометрический состав морен в комплексе с другими литологическими данными отражает пройденный путь ледника и динамику его движения.

Ключевые слова: неоплейстоцен, основная морена, гранулометрический состав, коэффициент сортированности мелкозема, средний диаметр зерен, суммарная карбонатность.

DOI: 10.31857/S0024497X23700258, **EDN:** TOMMIC

Одна из наиболее важных характеристик основных морен — их гранулометрический состав. Формирование его происходит в процессе экзарационно-аккумулятивной деятельности покровного ледника, и определяющим фактором при этом является смешивание местного и дальнеприносного материала в процессе ледниковой транспортировки. В итоге, мелкозем морены по гранулометрическому составу образует усредненную пробу пород на всем пути движения ледника. Однако, наиболее значительно на образование структурных особенностей основных морен, особенно нижних горизонтов, влияет гранулометрический состав местных подстилающих отложений, что отчетливо и закономерно проявляется в территориальной изменчивости их гранулометрического состава. В региональном плане в направлении с севера на юг средний диаметр зерен возрастает, что обусловлено составом пород субстрата.

Обобщение результатов гранулометрических исследований более 7000 образцов основных морен неоплейстоцена на обширной территории Европейского Северо-Востока России (рис. 1) показало, что морены представлены валунными

суглинками, реже супесями и глинами с очень низкой степенью сортированности мелкозема. По гранулометрическому составу морены региона характеризуются существенным сходством с основными моренами центральных районов Русской равнины [Андреичева и др., 2017] и Западной Сибири [Шумилова, Бузулуцков, 1971].

На территории Большеземельской тундры подстилающие дочетвертичные отложения представлены преимущественно морскими глинистыми породами нижнего мела: глинистыми алевритами серой и зеленовато-серой окраски и темными (до черных) глинами, отложениями верхней юры: алевритами, глинистыми песчаниками с подчиненными прослоями известково-кремнистых опоковидных глин и горючих сланцев, а также четвертичными межледниковыми (озерными, аллювиальными и морскими) осадками.

На широтном отрезке нижней Печоры четвертичные отложения перекрывают мелко-среднезернистые нижнемеловые баррем-аптские желтые пески, переходящие в светлые зеленовато-серые (ржаво-бурые с поверхности) известковистые песчаники, иногда образующие крупные (до 1.5 м в



Рис. 1. Схема расположения изученных разрезов на крайнем северо-востоке Русской равнины. 1 – обнажения, 2 – скважины.

поперечнике) конкреционные тела караваяобразной формы.

В бассейне средней Печоры (южнее г. Печора) неоплейстоценовые осадки подстилаются преимущественно отложениями перми и триаса – песчаниками, часто крупно- и грубозернистыми с прослоями и линзами конгломератов и гравели-

тов при резко подчиненном значении глинисто-алевритовых пород.

В долине р. Адзвы четвертичные осадки залегают на дочетвертичных разновозрастных породах гряды Чернышева, в различной степени литифицированных и сложенных всеми известными гранулометрическими разностями. В долинах рек

Большая Роговая и Сейда отложения неоплейстоцена подстилаются верхнепермскими песчаниками, алевролитами и аргиллитами, глинистыми и углисто-глинисто-кремнистыми сланцами. В бассейне р. Вычегда дочетвертичные породы представлены песчаниками перми и триаса.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения структурной характеристики отложений (размеров слагающих частиц и степени их сортированности) был изучен гранулометрический состав отложений основных морен. Гранулометрический анализ выполнялся по методике Н.А. Качинского [1958] с применением ситового метода для разделения на фракции материала гравийно-песчаной размерности ($>0.1-0.1$ мм) и пипеточного — для алевро-пелитовой составляющей морены (<0.1 мм). Карбонаты удалялись во время предварительной обработки образцов растворением в 10%-ной соляной кислоте (HCl). Оставшийся после обработки материал разделялся на 10 фракций. Полученные результаты интерпретировались с помощью гистограмм, кумулятивных кривых, треугольных и парных диаграмм, для всех образцов вычислялись средние диаметры зерен (d_{cp}) и коэффициенты сортировки (S_c). Степень сортированности отложений выражалась через нормированную энтропию, зависящую от веса фракций и не зависящую от их размера. Согласно В.И. Белкину и И.В. Рязанову [1972], предпочтительнее использовать именно нормированную энтропию. Коэффициент сортировки изменяется от нуля до единицы и растет в направлении увеличения сортированности: при наилучшей сортировке $S_c = 0$, для однофракционных отложений $S_c = 1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вопрос о количестве оледенений в четвертичном периоде остается дискуссионным. В течение длительного времени считалось, что в квартере было не менее четырех крупных покровных оледенений, оставивших следы в отложениях и в рельефе северного полушария, иногда достаточно условно число оледенений доводили до пяти. Позже, в работах Н.И. Кригера [1967] и литовских исследователей появились факты для выделения в нижнем плейстоцене трех самостоятельных оледенений. В соответствии с нашими материалами [Андреичева, 2002; Андреичева и др., 2015], в сводном разрезе неоплейстоцена на Европейском Северо-Востоке России выделяются шесть горизонтов морен и разделяющие их межморенные отложения различного генезиса. На крайнем севере региона рельефообразующей является полярная (верхневалдайская, осташковская) морена.

Полярное оледенение не перекрывало центральные и южные районы региона. По-видимому, полярный ледник небольшими языками заходил в долину р. Шапкина в ее верхнем и среднем течениях, а также перекрывал верхнее течение р. Колва. Долина р. Лая оставалась за пределами его распространения. В долине р. Адзья граница полярного оледенения проходила севернее устья ручья Пымва-Шор.

Стратиграфически ниже залегают два средне-неоплейстоценовых горизонта морен: вычегодский (московский) и печорский (днепровский), плащеобразно покрывающие всю территорию Тимано-Печоро-Вычегодского региона. Почти повсеместно они выступают в береговых обнажениях и вскрываются скважинами в отличие от нижне-неоплейстоценового помусовского (окского) горизонта, выходящего на дневную поверхность лишь изредка. Наиболее древние в регионе морены — предположительно камская (покровская) и березовская (донская, дзукийская) отчетливо выражены лишь в стратотипических разрезах Печоро-Камского междуречья. Поэтому провести четкое расчленение нижне-неоплейстоценовых отложений в регионе не представляется возможным, и характеристика гранулометрического состава морен начинается с помусовского ледникового горизонта.

Помусовская (окская) основная морена (Q_{Ipm}^6)

Помусовская морена в регионе (см. рис. 1) вскрыта рядом скважин на побережье Хайпудырской губы (скв. 702), на Пай-Хое (скв. КС-18), на побережье Печорской губы (скв. 502 и 1-Я), в бассейне р. Шапкина (скв. 8-У), на правом берегу р. Лая (скв. 3-У), на р. Колва (скв. 71 и 611), на нижней Печоре в скважинах близ д. Гаревое Г-101, 24, 35 и 43, в скв. К-105 около с. Кипиево, на средней Печоре (скв. 301-Кушшор), на междуречье Пинеги и Илеши (скв. 21) и др. Максимальные мощности помусовской морены установлены на севере региона: в скважинах Хайпудырской губы — 100 м, Колвы — до 90 м, нижней Печоры — до 55 м. В основании береговых разрезов этот горизонт выступает лишь изредка: на реках Унья и Елма в верховье р. Печора и в единственном береговом обрыве нижней Печоры — в обн. 250-Опытное поле около станции Журавского. Видимая мощность морены в береговых обнажениях не превышает 10–12 м. В южной части Тимано-Печоро-Вычегодского региона помусовский горизонт мощностью 19 м вскрыт скв. 32 в погребенной долине р. Кочмас, где мощность его достигает 45 м. Ранне-неоплейстоценовый возраст морены определяется залеганием ее между вишерскими (Q_{IV}^5) и чирвинскими (Q_{I1}^1) отложениями, время формирования которых в ряде скважин установлено

Таблица 1. Средний гранулометрический состав помусовской морены на Европейском Северо-Востоке России

Местонахождение скважин	Карбонатность, %	Среднее содержание фракций, %, размер, мм			d_{cp} , мм	S_c
		>0.1	0.1–0.01	<0.01		
Скв. КС-18, Силоваяха	4.48	33.5	35.2	31.3	0.029	0.07
Скв. Г-24, нижняя Печора	3.75	31.7	31.6	36.8	0.031	0.11
Скв. Г-35, нижняя Печора	3.44	26.5	32.3	41.2	0.015	0.14
Скв. Г-43, нижняя Печора	4.01	29.3	33.6	37.1	0.017	0.14
Скв. Г-101, нижняя Печора	2.38	25.7	53.2	21.1	0.036	0.16
Скв. К-105, Кипиево	5.60	25.5	28.1	46.4	0.012	0.15
Скв.3-У, Лая	2.81	24.8	37.2	38	0.020	0.17
Скв. 8-У, Шапкина	7.80	23.8	39.6	36.6	0.020	0.17
Скв. 71, Колва	3.27	28.7	45.2	26.1	0.031	0.16
Скв. 611, Колва	5.91	36.5	35	28.5	0.028	0.12
Скв. 301, средняя Печора	2.80	33.3	34.2	32.5	0.025	0.15
Скв. 21, Илеша	8.92	24.8	33	42.2	0.017	0.09

результатами палинологического анализа. Кроме того, выявлены вполне определенные литологические особенности морены [Андреичева и др., 2015], что указывает на ее принадлежность к помусовскому горизонту.

Морена представлена слабо сортированными, иногда практически несортированными темно-серыми, часто с сизым оттенком, валунными суглинками, либо супесями с включениями мелких, преимущественно неокатанных обломков пород. Результаты гранулометрического состава помусовской морены приведены в табл. 1. Процентные соотношения гранулометрических фракций мелкозема (гравийно-песчаной, алевритовой и глинистой) определяется следующими средними показателями: в скважинах Пай-Хоя – 33.3 : 35.4 : 31.3 ($d_{cp} = 0.029$ мм, $S_c = 0.07$); в скважинах Гаревое – 27.8 : 37.6 : 34.6 ($d_{cp} = 0.025$ мм, $S_c = 0.14$); в скв. К-105 – 25.8 : 28.2 : 46 ($d_{cp} = 0.012$ мм, $S_c = 0.15$); в долинах рек Лая и Шапкина – 24.3 : 38.9 : 36.8 ($d_{cp} = 0.020$ мм, $S_c = 0.17$); в скважинах Колвы – 33 : 39.8 : 27.2 ($d_{cp} = 0.030$ мм, $S_c = 0.14$); на средней Печоре – 33.3 : 34.2 : 32.5 ($d_{cp} = 0.025$ мм, $S_c = 0.15$) и в скв. 21 на междуречье Пинеги и Илеша – 24.8 : 33 : 42.2 ($d_{cp} = 0.017$ мм, $S_c = 0.09$).

Печорская (днепровская) основная морена (Q_{II}^{2p})

Печорская морена наиболее детально изучена в разрезах рек Печора, Лая, Ижма, Сейда и Вычегда, где она выступает в цоколях береговых обнажений. На крайнем севере региона в бассейнах рек Черная, Шапкина, Адзья выходы печорского горизонта лишь изредка фиксируются в береговых обнажениях, обычно он залегает ниже урез рек. Видимая мощность печорской морены в

регионе не превышает 5–10 м. К югу она увеличивается и на широтном отрезке р. Печора составляет 10–20 м, в отдельных случаях достигает 40 м. Кроме того, эта морена вскрыта также многочисленными скважинами в долинах рек Печора, Шапкина, Лая и Колва. В скважинах мощность ее изменяется от 10 до 75 м, а подошва находится на абс. отметках +15...–60 м.

Нижние контакты печорской морены экзарационные, часто осложнены гляциодинамическими текстурами захвата пород субстрата в толщу морены и внедрением ее в породы ледникового ложа. Гранулометрический состав основных морен, как уже отмечалось, зависит от структурных особенностей пород центров оледенений областей транзита и местных подстилающих пород. Состав последних при этом является определяющим, что обусловлено закономерностями ледникового литогенеза [Судакова, 1990]. Для печорской морены Тимано-Печоро-Вычегодского региона характерны изменчивость среднего диаметра мелкозема ($d_{cp} = 0.008–0.070$ мм) и низкая степень сортированности его ($S_c = 0.10–0.21$), что обусловлено четкой унаследованностью гранулометрического состава морены от подстилающих пород, различных по структуре и степени карбонатности.

На крайнем севере региона – в нижнем течении р. Черная, где печорская морена вскрыта лишь в одном береговом обнажении (Ч-21), она сложена плохо сортированной ($S_c = 0.20$) глиной с тонким средним диаметром зерен (d_{cp}), равным 0.009 мм. В морене очень высоко содержание глинистой фракции – 55.1%, алевритовая и гравийно-песчаная фракции представлены в равных соотношениях: 22.4 и 22.5%. Количество материала,

растворимого в 10%-ной HCl, довольно существенно и составляет 6%.

К юго-западу от долины р. Черная – в долине р. Шапкина (скв. 8-У и обн. 6), печорская морена также представлена алевро-глинистыми отложениями ($d_{cp} = 0.013$ мм) с низким коэффициентом сортировки мелкозема ($S_c = 0.17$). Содержание карбонатного материала составляет 5.58%. В гранулометрическом составе морены доминирует глинистая фракция – 43.5%, чуть меньше содержание алевритовой фракции – 37.6%, суммарное количество гравия и песка невелико – 18.9% [Андреичева, 2007].

В центре Печорской низменности: в долинах рек Лая и Серчейю, на широтном отрезке р. Печора, на междуречье Колвы и Усы, печорская морена имеет широко распространение, вскрываясь в ряде береговых обнажений и скважин. Ее гранулометрический состав в пределах этого участка несколько изменяется. В бассейне р. Лая она представлена суглинком, на 38.5% сложенным глинистой фракцией, на 34.6% – алевритовой, количество гравийно-песчаной фракции ниже – 26.8%. Среднее значение коэффициента сортировки (S_c) невысоко и составляет 0.16, а $d_{cp} = 0.018$ мм.

На широтном отрезке нижней Печоры печорская морена с $d_{cp} = 0.025$ мм еще менее сортирована ($S_c = 0.14$), сложена суглинком валунным с близкими средними содержаниями гравийно-песчаной (30.3%), алевритовой (36.3%) и глинистой (33.4%) фракций, представляющими классическую поликомпонентную “оптимальную смесь”, что является одним из характерных признаков отложений ледникового ряда.

Северо-восточнее (в скважинах на реках Колва и Уса) печорская морена сложена алевритом глинистым с невысоким содержанием гравия и песка – 15.4%. Средние содержания алевритовой и пелитовой фракций близки и составляют соответственно 42.7% и 41.9%. Морена слабо сортирована – $S_c = 0.17$, $d_{cp} = 0.016$ мм. Суммарная карбонатность ее в центральной части Печорской низменности варьирует от 2.20 до 6.06%.

На юге Печорской низменности – в береговых обнажениях р. Ижма, гранулометрический состав печорской морены, представленной слабо сортированным суглинком ($S_c = 0.18$), также изменчив: d_{cp} от разреза к разрезу меняется в пределах 0.013–0.039 мм, составляя в среднем 0.019 мм. Средние содержания гравийно-песчаной, алевритовой и глинистой фракций соответственно равны 26.9, 35.1 и 38%. Выявленная изменчивость структуры морены зависит от состава подстилающих пород мезозоя широкого гранулометрического спектра: от глин и алевролитов до песчаников и конгломератов. Содержание материала, растворимого в 10%-ной HCl, значительно и составляет 7.44%.

Еще западнее – на междуречье Мезени и Вашки (Удорский район Республики Коми), морена сложена слабо сортированной валунной супесью ($S_c = 0.19$) грубого гранулометрического состава с d_{cp} , равным 0.070 мм, что связано с ассимиляцией материала песчаников и гравелитов перми и триаса, за счет которых здесь формировалась печорская морена. Гравийно-песчаная, алевритовая и глинистая фракции составляют 63.1, 23.5 и 13.4%. Суммарная карбонатность невысока – 4.30%.

На северо-востоке региона – в бассейне р. Адзьва, печорская морена выступает в основании береговых обнажений лишь на нижнем 80-километровом отрезке реки. Гранулометрический состав ее отличается довольно высокой глинистостью: содержание фракции менее 0.01 мм составляет 43.7%, алевритовой – 32.8%, гравийно-песчаной – 23.5%. Средний диаметр мелкозема равен 0.014 мм, коэффициент сортировки $S_c = 0.16$. Содержание карбонатного материала низкое и составляет в среднем 2.85%. Повышенная глинистость морены связана с ассимиляцией печорским ледником верхнеюрских (келловейских) глин, подстилающих четвертичные отложения в нижнем течении р. Адзьва. На это указывает и унаследованная от келловейских глин чрезвычайно темная, почти черная окраска печорской морены в изученных разрезах. Активная эрозионная деятельность печорского ледника, кроме того, подтверждается и наличием многочисленных отторженцев песчано-глинистых мезозойских пород в основаниях береговых обнажений в низовье реки. С другой стороны, высокое содержание глинистой составляющей в морене, возможно, связано и с влиянием на ее формирование пород близкого транзита – песчано-глинистых образований мезозоя, широко развитых на территории Большеземельской тундры.

Восточнее – на р. Сейда, печорская морена сложена очень плотной, несортированной ($S_c = 0.10$) супесью с d_{cp} , равным 0.038 мм, наиболее грубой в регионе по гранулометрическому составу [Андреичева, Дурягина, 1999]. В пределах горизонта соотношение гранулометрических фракций практически не меняется: песчаная фракция составляет 22.8%, алевритовая – 38.4%, на глинистую фракцию приходится 27.3%. При этом высоко содержание обломков гравийно-мелкогалечной размерности – 11.5%. Повышенная плотность морены связана, скорее всего, с аномально высокой суммарной карбонатностью, составляющей в среднем 12.68%, а в отдельных образцах достигающей 17.50%. Отложения неоплейстоцена в бассейне р. Сейда подстилаются грубозернистыми известковистыми песчаниками и гравелитами нижней перми, что, видимо, определяет здесь гранулометрический состав печорской морены и

высокое содержание в ней материала, растворимого в 10%-ной HCl.

В береговых обнажениях средней Печоры (на ее меридиональном отрезке) печорская морена, как и на Сейде, имеет грубозернистый гранулометрический состав и представлена слабо сортированными ($S_c = 0.14$) валунными супесями с d_{cp} , равным 0.036 мм, что указывает на четко выраженную связь морены с породами субстрата. В нижнем течении средней Печоры неоплейстоценовые отложения подстилаются песчаниками и алевритами средней юры, тогда как южнее — более крупнозернистыми пермо-триасовыми терригенными образованиями. В южном направлении закономерно возрастает значение d_{cp} мелкозема морены: в обнажениях 214 и 211 в нижнем течении средней Печоры у сел Акись и Родионово он равен 0.030 мм, в районе г. Печора и несколько южнее (в обнажениях у сел Усть-Шугор, Усть-Воя) — 0.040 мм, а в верхнем течении средней Печоры в обнажениях 231, 235, 236 у сел Дутово, Пашня и Покча увеличивается до 0.046 мм. Суммарная карбонатность невысока и составляет в среднем 2.84%.

На крайнем юге региона — в бассейне р. Вычегда, печорская морена характеризуется грубым гранулометрическим составом, перекрывая пески и песчаники триаса и юры. Представлена она валунной супесью с низкой степенью сортировки материала ($S_c = 0.14$). Средний диаметр зерен d_{cp} , равный 0.029 мм, обусловлен довольно высоким средним содержанием гравия и песка в составе мелкозема — 37%, алевритовая и глинистая фракции соответственно составляют 30.9% и 32.1%. А на междуречье Пинеги и Илеси в скв. 21 [Андреичева, Коноваленко, 1989] печорская морена сложена практически несортированными суглинками ($S_c = 0.08$, $d_{cp} = 0.019$ мм). Содержание карбонатного материала в разрезах р. Вычегда повышено и составляет 6.53%, а в скв. 21 еще выше — 7.65%.

Тесная связь гранулометрического состава основных морен с подстилающими породами очень четко наблюдается в большинстве разрезов региона. В качестве примера можно рассмотреть изменчивость структуры морены в обн. 424 на Адзье, где вычегодская морена мощностью 6 м залегает на нижнепермских (кунгурских) полимиктовых песчаниках. Здесь вверх по разрезу уменьшается содержание песчаной фракции с 31 до 20.1%, а глинистая составляющая в этом же направлении возрастает с 33.6 до 44%. Соответственно средний диаметр зерен (d_{cp}) уменьшается от 0.022 мм в нижней части моренной толщи до 0.014 мм в верхней.

Гранулометрические показатели основных морен печорского и вычегодского горизонтов всей территории Северо-Востока Европейской России — средние диаметры (d_{cp}) и коэффициенты сортиров-

ки мелкозема (S_c), приведены в табл. 2, где отчетливо видно, что в южном направлении гранулометрический состав основных морен становится крупнее.

Вычегодская (московская) основная морена (Q_{II}^4 вч)

Вычегодская морена в большинстве разрезов залегает на родионовских межледниковых отложениях, часто с экзарационным контактом. Иногда она перекрывает непосредственно печорскую, в этих случаях расчленение моренных горизонтов и их возрастная принадлежность устанавливаются с учетом критериев расчленения и корреляции неоплейстоценовых морен, выявленных на основе изучения их комплексом литологических методов [Андреичева и др., 2015]. Вычегодская морена чрезвычайно широко развита в регионе, обычно она выступает в средних и верхних частях разрезов береговых обнажений и вскрыта многочисленными скважинами, что обусловило высокую степень ее литологической изученности.

В долине р. Черная морена представлена преимущественно суглинками с довольно близкими средними содержаниями глинистой и алевритовой фракций — 38.2 и 44.2% при подчиненном значении гравийно-песчаной — 17.6%. Отложения слабо сортированы — $S_c = 0.19$, средний диаметр меняется в широких пределах — от 0.010 до 0.032 мм, составляя в среднем 0.018 мм. Содержание карбонатного материала повышено до 6.47%, варьируя в разных разрезах от 5 до 8.50%.

В бассейне р. Лая вычегодская морена сложена преимущественно суглинками с низкой степенью сортировки мелкозема ($S_c = 0.16$) и средним диаметром зерен $d_{cp} = 0.016$ мм. Гравийно-песчаная фракция составляет 26.1%, алевритовая — 33.8%, количество пелитовой фракции повышена до 40.1%. Средняя суммарная карбонатность морены низкая — 2.88%.

В долине р. Шапкина эта морена характеризуется слабой степенью сортировки материала ($S_c = 0.19$) и невыдержанным на площади гранулометрическим составом с d_{cp} , составляющим в среднем 0.019 мм, при вариациях значений от 0.011 до 0.031 мм. Но в большинстве изученных разрезов морена представляет собой тяжелый суглинок с высоким содержанием глины, часто она сложена глинами. Средние содержания гравийно-песчаной, алевритовой и глинистой фракций соответственно равны 19.8, 41.2 и 39%. Содержание карбонатного материала изменяется от 4.30 до 9.60%, в среднем составляя 6.04%.

На нижней Печоре вычегодская морена, сложена суглинками, глинами и супесями, вскрыта многочисленными скважинами и выступает в береговых обнажениях. Для нее также характерна изменчивость гранулометрического состава на

Таблица 2. Гранулометрические показатели средних размеров зерен (d_{cp}) и коэффициентов сортировки (S_c) неоплейстоценовых морен

Местонахождение изученных разрезов	Количество разрезов	Индекс горизонта	d_{cp} , мм	S_c
Побережье Баренцева моря	2	$Q_{III}^4 P$	0.010	0.22
р. Черная	1	$Q_{II}^2 PC$	0.009	0.20
	13	$Q_{II}^4 VC$	0.019	0.20
	6	$Q_{III}^4 P$	0.020	0.21
р. Куя	5	$Q_{III}^4 P$	0.036	0.19
Бассейн р. Лая	3	$Q_{I}^6 PM$	0.027	0.14
	8	$Q_{II}^2 PC$	0.019	0.16
	6	$Q_{II}^4 VC$	0.014	0.16
нижняя Печора	5	$Q_{I}^6 PM$	0.022	0.14
	10	$Q_{II}^2 PC$	0.024	0.15
	12	$Q_{II}^4 VC$	0.017	0.17
	10	$Q_{III}^4 P$	0.019	0.22
р. Шапкина	1	$Q_{I}^6 PM$	0.012	0.18
	1	$Q_{II}^2 PC$	0.012	0.18
	18	$Q_{II}^4 VC$	0.020	0.20
	9	$Q_{III}^4 P$	0.019	0.19
р. Колва	2	$Q_{I}^6 PM$	0.031	0.16
	3	$Q_{II}^2 PC$	0.008	0.21
	3	$Q_{II}^4 VC$	0.014	0.15
р. Ижма	5	$Q_{II}^2 PC$	0.019	0.18
	3	$Q_{II}^4 VC$	0.032	0.21
Междуречье Мезени и Вашки	2	$Q_{II}^2 PC$	0.070	0.19
	3	$Q_{II}^4 VC$	0.035	0.16
р. Адзъва	2	$Q_{II}^2 PC$	0.014	0.16
	5	$Q_{II}^4 VC$	0.021	0.11
	4	$Q_{III}^4 P$	0.015	0.12
р. Большая Роговая	12	$Q_{II}^4 VC$	0.023	0.16
	2	$Q_{III}^4 P$	0.019	0.16
р. Сейда	1	$Q_{II}^2 PC$	0.038	0.10
	1	$Q_{II}^4 VC$	0.021	0.10
средняя Печора	1	$Q_{I}^6 PM$	0.025	0.15
	11	$Q_{II}^2 PC$	0.036	0.14
	5	$Q_{II}^4 VC$	0.030	0.15
р. Вычегда	1	$Q_{I}^6 PM$	0.017	0.09
	5	$Q_{II}^2 PC$	0.031	0.13
	6	$Q_{II}^4 VC$	0.027	0.11
Междуречье Пинеги и Илешы (скв. 21)	1	$Q_{II}^2 PC$	0.019	0.08
	1	$Q_{II}^4 VC$	0.018	0.09

площади и в разрезе. В составе морены гравийно-песчаная, алевритовая и пелитовая фракции составляют 25.6, 37.8 и 36.5%. Средний диаметр частиц меняется в широких пределах — 0.011–0.032 мм (d_{cp} для горизонта — 0.019 мм), степень сортировки мелкозема низкая — $S_c = 0.17$, суммарная карбонатность тоже невысока — 3.47%.

В гранулометрическом составе вычегодской морены, вскрытой скважинами на междуречье Колвы и Усы, доминирует алевритовая фракция — 43.4%, содержание глинистой фракции составляет 38.1%, в подчиненном количестве содержится гравийно-песчаная фракция — 18.5%. Средний диаметр частиц равен 0.015 мм, среднее значение коэффициента сортировки — 0.19, количество карбонатного материала составляет 5.99%.

В береговых обнажениях р. Ижма морена представлена слабо сортированной супесью с $S_c = 0.18$ и $d_{cp} = 0.029$ мм. Содержания гравийно-песчаной, алевритовой и глинистой фракций близки — 34.2, 35.4 и 30.4%. Суммарная карбонатность в среднем составляет 4.15%.

На междуречье Мезени и Вашки вычегодская морена, как и печорская, сложена валунной супесью, в составе которой содержание гравийно-песчаной фракции повышено до 42%, алевритовая и пелитовая составляют 28.8 и 29.2%. Отложения сортированы в еще меньшей степени ($S_c = 0.14$), чем печорская морена, и по сравнению с ней имеют в два раза более тонкий средний диаметр зерен $d_{cp} = 0.035$ мм, который уменьшается с севера на юг. Так, более грубая по составу морена вскрывается в обнажениях на р. Уип, что, по-видимому, связано с гранулометрическим составом подстилающих пермских и триасовых пород. Содержание карбонатного материала составляет 4.80%.

На северо-востоке региона — в долине р. Адзъва, вычегодская морена сложена крайне несортированным ($S_c = 0.11$) валунным суглинком — “оптимальной смесью” гравийно-песчаной, алевритовой и глинистой фракций, соответственно составляющих 30.6, 33.5 и 35.9%. Средний диаметр равен 0.021 мм, карбонатность морены понижена до 2.32%.

В береговых разрезах р. Большая Роговая для вычегодской морены характерен изменчивый гранулометрический состав, представлена она плохо сортированными отложениями ($S_c = 0.16$) широкого диапазона — от тяжелых суглинков до супесей [Андреичева, 2009]. Средний диаметр зерен изменяется от 0.012 до 0.042 мм (среднее значение 0.023 мм). Суммарная карбонатность тоже существенно варьирует от 5.10 до 11%, среднее содержание ее повышено и составляет 7.90%. Алеврита и глины в составе морены содержится 44.2 и 34.4%, количество гравийно-песчаной фракции составляет 21.4%.

В долине р. Сейда карбонатного материала в вычегодской морене содержится меньше, чем в печорской: 6.91% против 12.68%, чем, вероятно, обусловлена ее меньшая плотность. Сложена она суглинками с очень низкой степенью сортировки материала ($S_c = 0.10$) и средним диаметром, равным 0.021 мм, то есть по сравнению с печорской мореной вычегодская имеет более тонкий гранулометрический состав. Гравийно-песчаная фракция составляет в среднем 23.2%, алевритовая — 40% и глинистая — 36.8%.

В разрезах средней Печоры гранулометрический состав слабо сортированной ($S_c = 0.15$) вычегодской морены также меняется от разреза к разрезу, средний диаметр мелкозема колеблется довольно существенно: от 0.015 до 0.044 мм, среднее его значение составляет 0.025 мм. Содержания гравийно-песчаной, алевритовой и глинистой фракций в морене составляют соответственно 33.3, 33.2 и 33.6%. Суммарная карбонатность ее незначительна и колеблется от 1.40 до 3.40% (среднее значение 2.58%).

В бассейне р. Вычегда морена вычегодского возраста тоже определяется близкими соотношениями гравийно-песчаной, алевритовой и глинистой фракций, равными 30.6, 32.4 и 37.1%, при очень низкой степени сортировки мелкозема ($S_c = 0.12$). Средний диаметр зерен равен 0.024 мм. Содержание карбонатного материала существенно и составляет 8.90%, а в отдельных образцах значение достигает 11.69 и 14.50%. Аномально высокая суммарная карбонатность морены, формирование которой здесь связано с Фенноскандинавской питающей ледниковой провинцией, вероятно, обусловлена асимметрия вычегодским ледником известняков карбона и перми на пути его следования через долину Северной Двины, где эти породы слагают ледниковое ложе в среднем и нижнем течении реки [Немцова, 1978] и Карбоновое плато на северо-западе Русской равнины.

Как отмечалось выше, гранулометрический состав морен грубеет в направлении с севера на юг, соответственно возрастает средний диаметр зерен, что находится в прямой зависимости от структурных особенностей местных подстилающих пород. Увеличение глинистости морен вверх по стратиграфическому разрезу, наблюдаемое практически повсеместно, может свидетельствовать о формировании более молодых моренных горизонтов преимущественно за счет залегающих стратиграфически ниже неоплейстоценовых межморенных отложений.

Тенденция укрупнения гранулометрического состава основных морен в южном направлении (см. табл. 2) иллюстрируется серией схематических карт, отражающих изменения содержаний гравийно-песчаной, алевритовой и глинистой

фракций в моренных горизонтах (рис. 2–4). Для построения карт использованы усредненные данные гранулометрического анализа печорской и вычегодской морен. К сожалению, построение аналогичных карт для основных морен помусовского и полярного возраста в настоящее время технически невозможно из-за незначительного числа гранулометрических анализов этих морен, что обусловлено редкой их встречаемостью по сравнению со среднеплейстоценовыми моренами, и весьма ограниченным количеством каменного материала для проведения гранулометрических исследований.

Полярная (осташковская) основная морена (Q_{III}^4)

На крайнем севере Тимано-Печоро-Вычегодского региона полярная морена изучена в береговых обнажениях рек Черная, Куя и Шапкина, в нижнем течении Печоры в обнажениях Хонгурей, Мархида и Вастьянский Конь, а также на северо-востоке региона в долинах рек Адзьва и Большая Роговая (табл. 3).

В долине р. Черная эта морена развита практически повсеместно. Мощность ее меняется от 4 до 15 м и представлена она темно-серым с бурым оттенком, иногда сизовато-серым неслоистым суглинком, ожелезненным по трещинам, с гравием, галькой, валунами, с обломками раковин моллюсков. Суммарная карбонатность составляет 5.91%. Содержание гравийно-песчаной фракции в среднем невелико – 17.6%, доминирует алевритовая фракция – 44.2%, чуть меньше количество глинистой – 38.2% при $S_c = 0.18$ и $d_{cp} = 0.018$ мм.

В изученных разрезах р. Куя полярная морена, залегающая на морских сулинских (микулинских) песках с $d_{cp} = 0.179$ мм, а в отдельных образцах достигая значения 0.343 мм, имеет более грубый гранулометрический состав и сложена валунной супесью со средним диаметром зерен, равным 0.033 мм, и содержаниями гравийно-песчаной, алевритовой и глинистой фракций 33.6, 38.9 и 27.5% соответственно. Карбонатного материала, почти как на р. Черная, содержится 5.74%.

Поздневалдайский покровный ледник перекрывал долину Шапкиной двумя языками: одним языком верхнее течение реки (устье р. Вэсию и окрестности), вторым – нижнее. По этой причине полярная морена здесь развита ограниченно. Мощность морены не превышает 5–10 м, представлена она суглинками, состоящими на 36.2% из пелитовой фракции, на 43.5% – из алевритовой, подчиненное значение имеет количество гравийно-песчаного материала – 20.4%. Средний диаметр мелкозема d_{cp} равен 0.019 мм, коэффициент сортировки $S_c = 0.19$, суммарная карбонатность повышена до 7.31%.

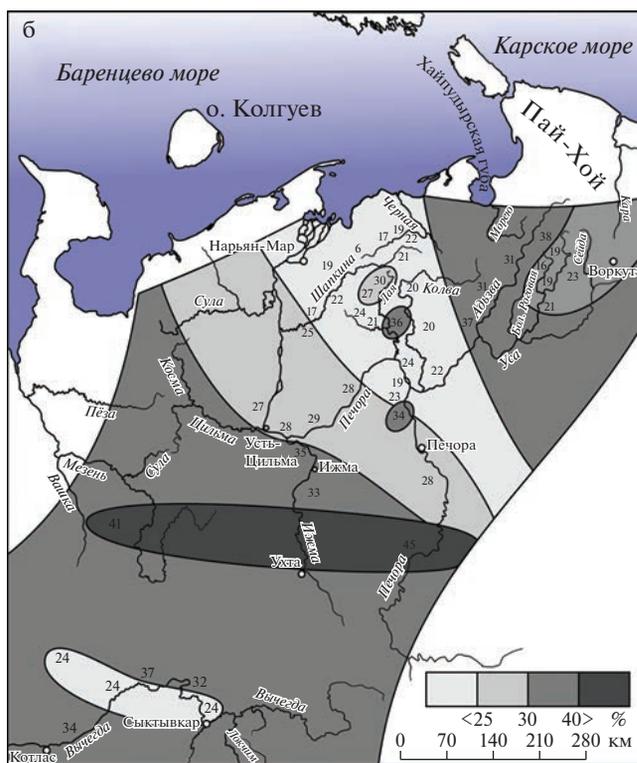
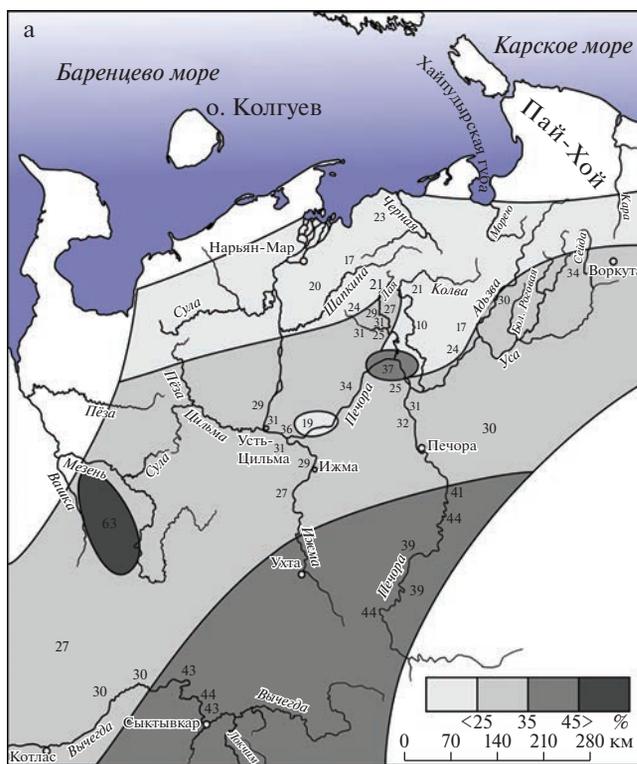


Рис. 2. Схематическая карта содержания гравия и песка в печорской (а) и вычегодской (б) моренах.

В береговых обнажениях низовья Печоры гранулометрический состав полярной морены отличается непостоянством как в разрезе, так и

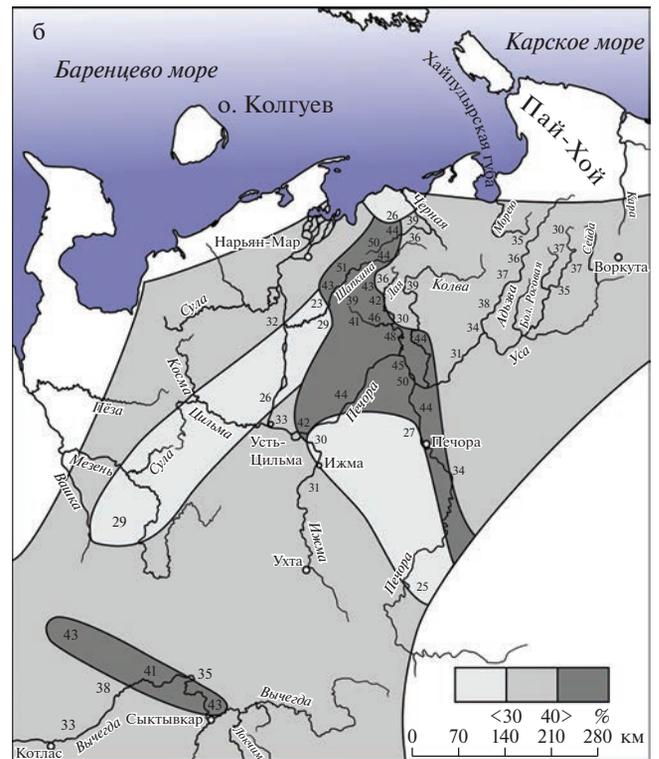
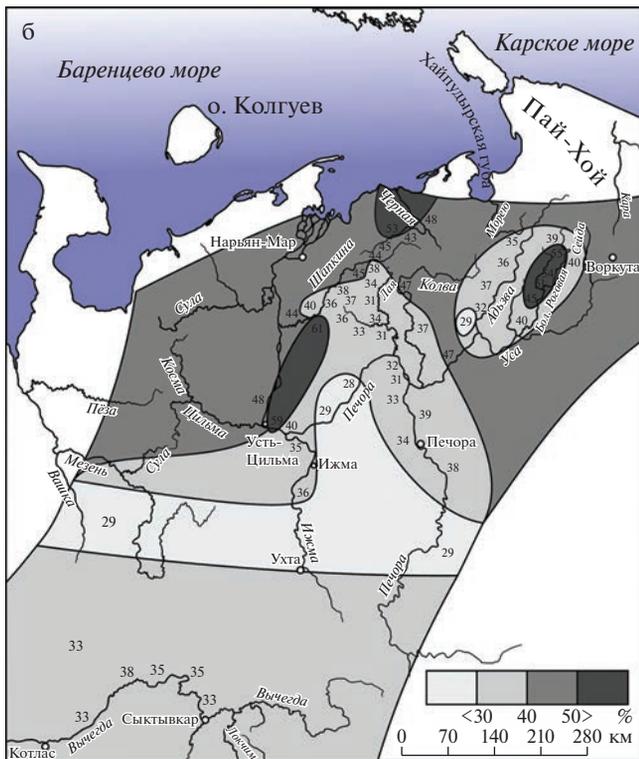
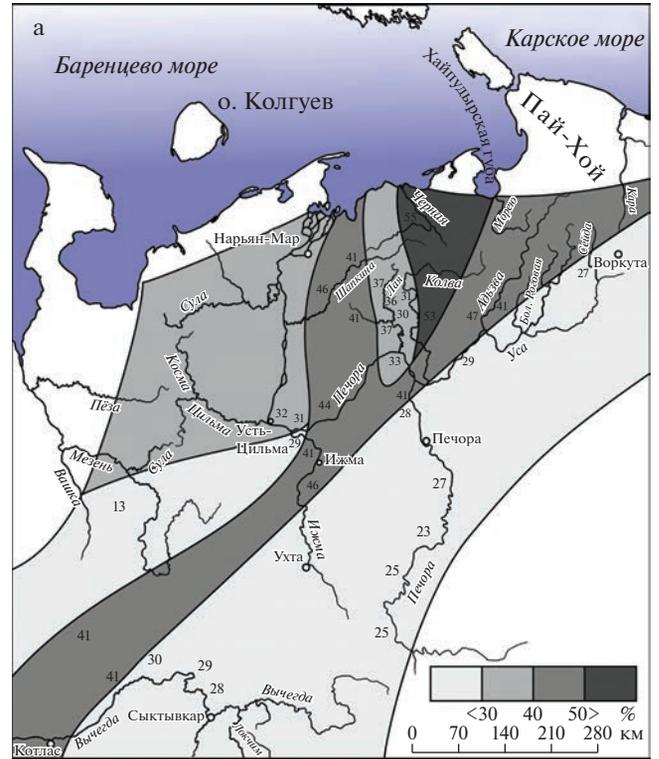
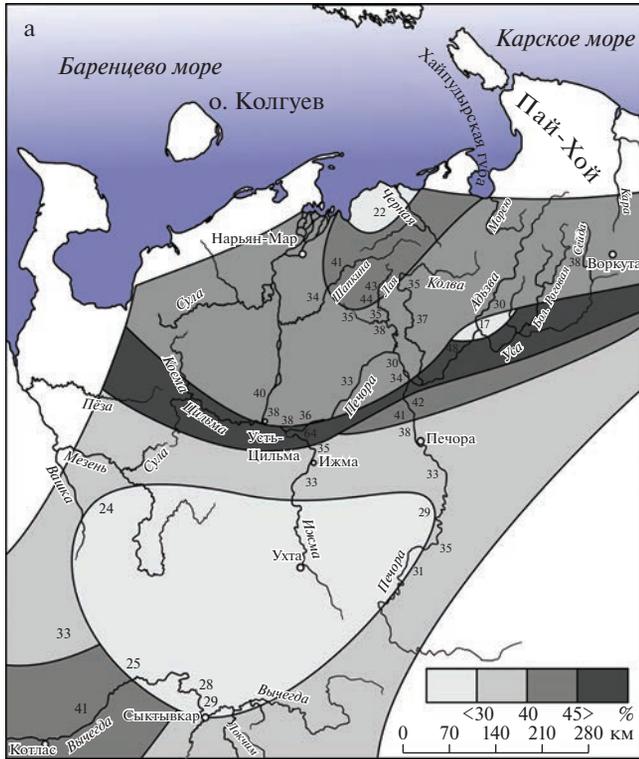


Рис. 3. Схематическая карта содержаний алевроита в печорской (а) и вычегодской (б) моренах.

Рис. 4. Схематическая карта содержаний глины в печорской (а) и вычегодской (б) моренах.

на площади – в разных расчистках в пределах обнажений, надо сказать, весьма протяженных (1–2.8 км). Морена представлена валунными су-

глинками, супесями и глинами с невысоким содержанием мелкогалечно-гравийного материала (0.2–2%), что также определяется составом под-

Таблица 3. Средний гранулометрический состав полярной морены на территории Субарктики России

Район (река)	Карбонатность, %	Содержание фракций, %, размер, мм			d_{cp} , мм	S_c
		>0.1	0.1–0.01	<0.01		
Черная	5.91	17.6	44.2	38.2	0.018	0.18
Куя	5.74	33.6	38.9	27.5	0.033	0.17
Шапкина, верховье	8.40	20.2	40.0	40	0.017	0.18
Шапкина, низовье	6.90	20.6	47.7	31.7	0.019	0.19
Хонгурей	6.54	24.3	41	34.7	0.020	0.19
Мархида	4.50	28.4	31.7	39.9	0.021	0.24
Вастьянский Конь	5.82	29.2	31.8	39	0.019	0.22
Адзъва	4.23	24.6	32	43.4	0.015	0.12
Большая Роговая	7.85	16.1	47.1	36.8	0.019	0.16

стилающих отложений квартера – аллювиальных, озерных, реже бореальных осадков сулинской (микулинской) бореальной трансгрессии. В обн. Хонгурей среднее содержание гравийно-песчаной фракции составляет 24.3%, алевритовой – 41%, глинистой – 34.7% при d_{cp} , равном 0.019 мм, и $S_c = 0.19$. Материала, растворимого в 10%-ной HCl, содержится 6.54%. В обнажениях Мархида и Вастьянский Конь гранулометрический состав морены чуть более опесчаненный: содержание гравийно-песчаной фракции составляет 28.8%, алевритовой – 31.7%, глинистой – 39.4%. Степень сортированности отложений низкая ($S_c = 0.15–0.29$), пределы колебаний d_{cp} – 0.009–0.030 мм. Суммарная карбонатность морены немного ниже, чем в обн. Хонгурей – 5.16%.

На северо-востоке региона – в долине р. Адзъва, гранулометрический состав полярной морены изменяется от разреза к разрезу. Так, содержание глинистой фракции колеблется от 37.2 до 48.6%, составляя в среднем 43.4%, количество гравийно-песчаной фракции изменяется в пределах 16.2–30.1% (среднее значение 24.6%), среднее содержание алевритовой фракции – 32%. Средний диаметр зерен варьирует от 0.011 до 0.021 мм ($d_{cp} = 0.015$ мм). Степень сортировки морены очень низкая ($S_c = 0.12$), карбонатного материала содержится немного – 4.23%.

Полярная морена в долине р. Большая Роговая представлена слабо сортированными суглинками ($S_c = 0.16$) с повышенным средним содержанием алевритовой фракции – 47.1%, что, возможно, определяет значение среднего диаметра зерен, равное 0.019 мм, пелитовая фракция составляет 36.8%, содержание гравийно-песчаной невысоко – 16.1%. Отчетливо проявляется унаследованность состава морены от подстилающих отложений.

Ее формирование происходило в значительной степени за счет сулинских морских осадков, представленных здесь отложениями литорально-сублиторальной и переходной зон. Сулинские морские осадки с повышенной до 17.90% суммарной карбонатностью подстилают морену, карбонатность которой также повышена до 7.85%. Особенно наглядно сходство морены с породами субстрата в нижних частях моренных горизонтов.

Таким образом, обзор результатов изучения гранулометрического состава полярной морены указывает на довольно тонкий ее состав в Тимано-Печоро-Вычегодском регионе. Повышенное содержание пелитовой фракции обусловлено, вероятно, тем, что полярный ледник ассимилировал на пути своего следования преимущественно глинистые морские и озерные отложения приледниковых бассейнов. Самый тонкий состав морена имеет на побережье Баренцева моря, что следует связывать с формированием ее за счет ленточнослоистых глинистых алевритов, которые она, как правило, перекрывает. Наиболее грубый гранулометрический состав характерен для полярной морены в разрезах р. Куя, что обусловлено залеганием ее на морских сулинских песках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены результаты более 7000 гранулометрических анализов основных морен неоплейстоцена четырех горизонтов (Q_{Ipm}^6 , $Q_{IIpс}^2$, $Q_{IIIvс}^4$ и Q_{IIIp}^4) из береговых обнажений и скважин на крайнем северо-востоке Русской равнины.

Выявлено, что основные морены сложены практически не сортированными валунными

суглинками, реже супесями и глинами, для которых характерны почти равные соотношения глинистой, алевритовой и гравийно-песчаной фракций, представляющие собой “оптимальную смесь”. Они имеют несомненное сходство с моренами различных регионов Европейской России и Западной Сибири, заключающееся в крайне низкой степени сортированности мелкозема, что, кроме того, является одним из фактов, свидетельствующем об их ледниковом генезисе.

Влияние гранулометрического состава пород субстрата отчетливо и закономерно проявляется в территориальной изменчивости структурных особенностей основных морен, особенно их нижних горизонтов, что обусловлено закономерностями ледникового литогенеза. На изученной территории в южном направлении гранулометрический состав морен становится более грубым, что находится в прямой зависимости от структурных особенностей местных подстилающих пород: мелко- и тонкозернистых пород юры и мела на севере региона и крупно- грубозернистых пермоязских песчаников и гравелитов на юге.

Установлена региональная тенденция утонения гранулометрического состава основных морен в стратиграфической последовательности за исключением долин рек Черная и Шапкина, где наиболее глинистой печорская является морена. Нижнеплейстоценовая помусовская морена имеет более грубый гранулометрический состав по сравнению с моренами, залегающими стратиграфически выше, а верхнеплейстоценовая — полярная, характеризуется наиболее тонкой структурой за счет ассимиляции ледником глинистых морских и озерных отложений, а также ленточно-слоистых глинистых алевритов приледниковых бассейнов.

Содержание карбонатного материала в основных моренах также связано с карбонатностью пород субстрата и близкого транзита. Морены с повышенной суммарной карбонатностью, как правило, унаследуют ее из подстилающих известковых песчаников и гравелитов перми и триаса. При формировании морен, связанных с Северо-Западной питающей ледниковой провинцией, повышенная карбонатность обусловлена ассимиляцией ледником известняков Карбонового плато и коренных пород карбона и перми, слагающих долину Северной Двины.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках темы НИР “Эволюция биоты и среды ее обитания как основа расчленения и геологической корреляции осадочного чехла Печорской плиты и ее складчатого обрамления” ГР № 122040600008-5.

Подраздел “Полярные (осташковские) ледниковые отложения (Q⁴_{IIIp})” в разделе “Результаты исследований и их обсуждение” выполнен при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-27-00281 “Верхний неоплейстоцен и голоцен на севере Печорской низменности: седиментогенез, стратиграфия, палеогеография”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреичева Л.Н.* Плейстоцен европейского Северо-Востока. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 323 с.
- Андреичева Л.Н.* Плейстоценовые отложения в бассейне р. Шапкиной (Большеземельская тундра) // Литология и полез. ископаемые. 2007. № 1. С. 93–110.
- Андреичева Л.Н.* Литологический состав плейстоценовых отложений в бассейне р. Б. Роговой // Материалы XV Геологического съезда Республики Коми “Геология и минеральные ресурсы Европейского северо-востока России”. Т. II. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 89–92.
- Андреичева Л.Н., Дурягина Д.А.* Новые данные по стратиграфии среднего плейстоцена Печорской низменности // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: новые результаты и новые перспективы // Материалы XIII геол. съезда Республики Коми. Т. II. Сыктывкар, 1999. С. 184–187.
- Андреичева Л.Н., Коноваленко Л.А.* Строение и условия формирования плейстоценовых отложений в юго-западном Притиманье // Биостратиграфия фанерозоя Тимано-Печорской провинции. Сыктывкар, 1989. С. 75–84. (Тр. Института геологии Коми НЦ УрО АН СССР. Вып. 73)
- Андреичева Л.Н., Марченко-Ваганова Т.И., Буравская М.Н., Голубева Ю.В.* Природная среда неоплейстоцена и голоцена на Европейском Северо-Востоке России. М.: ГЕОС, 2015. 224 с.
- Андреичева Л.Н., Карпунин С.С., Судакова Н.Г.* Диагностика и межрегиональная корреляция среднеплейстоценовых ледниковых горизонтов Центра и Северо-Востока Русской равнины // Бюлл. по изучению четвертичного периода. № 75. М., 2017. С. 81–99.
- Белкин В.И., Рязанов И.В.* Понятие и меры гранулометрической сортированности и однородности // Тезисы V Коми республиканской научной молодежной конференции. Сыктывкар, 1972. С. 184–185.
- Качинский Н.А.* Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М., 1958. 191 с.
- Кригер Н.И.* О стратиграфии нижнего плейстоцена ледниковых районов Русской равнины // Нижний плейстоцен ледниковых районов Русской равнины. М.: Наука, 1967. С. 8–16.
- Немцова Г.М.* Гранулометрический состав и карбонатность мелкозема основных морен Северной Двины и Вычегды // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 1978. Т. 55. Вып. 5. С. 132–136.
- Судакова Н.Г.* Палеогеографические закономерности ледникового литогенеза. М.: Изд-во МГУ, 1990. 160 с.
- Шумилова Е.В., Бузулуцков Ф.С.* Минералого-петрографические особенности четвертичных отложений Енисейской впадины в связи с проблемой их происхождения // Морской плейстоцен Сибирских равнин. М., 1971. С. 8–36.

Granulometric Composition of Neopleistocene Basal Morains in the Far Northeast of the Russian Plain

L. N. Andreicheva*

Yushkin Institute of Geology Komi Science Center Ural Branch of RAS, Pervomayskaya str., 54, Syktyvkar, 167982 Russia

**e-mail: andreicheva@geo.komisc.ru*

The results of granulometric analyzes of the basal Neopleistocene moraines from sections of coastal outcrops and boreholes in the vast territory of the European Subarctic of Russia and in the more southern regions of the Timan-Pechora-Vychegoda region have been summarized. It showed that moraines are typical mixed, practically unsorted rocks with similar contents of gravel-sand, silt, and clay fractions, which is one of arguments in favor of their glacial genesis. Their granulometric composition is due to the peculiarities of the rocks of the ice bed. It is formed in the process of crushing, abrasion, and mixing of material assimilated and transported by the glacier during its transportation and deposition, which determines the variability of the granulometric composition of moraines. As a result, the granulometric composition of the moraines in combination with other lithological data reflects the path of the glacier and the dynamics of its movement.

Keywords: Neopleistocene, basal moraine, granulometric composition, sorting coefficient of fine earth, average grain diameter, total carbonate content.

УДК 551.733.3:552.54(470.1)

ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В СИЛУРИЙСКИХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ГРЯДЫ ЧЕРНЫШЕВА (ТИМАНО-ПЕЧОРСКАЯ ПРОВИНЦИЯ)

© 2023 г. И. И. Даньщикова^а, *, Т. В. Майдль^а, **

^аИнститут геологии им. акад. Н.П. Юшкина Коми научного центра
Уральского отделения РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167000 Россия

*e-mail: iidanshikova@geo.komisc.ru

**e-mail: maydl@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 15.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

В статье приведены результаты исследований постседиментационных процессов в силурийских карбонатных породах центральной части гряды Чернышева. Показано сложное сочетание вторичных преобразований карбонатных пород-коллекторов. Осадочные толщи демонстрируют проявления фонового и наложенного литогенеза. Помимо стадияльно-катагенетических изменений, отложения подвергались также воздействию регрессивного инфильтрационного катагенеза (эпигенеза), сопровождавшегося выщелачиванием и доломитизацией известняков. Все это значительно повлияло на фильтрационно-емкостные свойства. Полученные данные могут способствовать выявлению новых объектов для поискового бурения и оптимизации геологоразведочных работ в сложнопостроенных территориях.

Ключевые слова: постседиментационные процессы, карбонатные породы, пустотное пространство, силур, гряда Чернышева.

DOI: 10.31857/S0024497X23700246, **EDN:** RXITMI

Карбонатные породы являются резервуарами для залежей углеводородного сырья во многих нефтегазоносных провинциях мира, среди которых могут быть названы Ближний Восток, Северная Америка, Ливия, Африка [Wayne, 2012; Lucia, 1999 и др.]. В России карбонатные коллекторы также распространены довольно широко. Одной из перспективных нефтегазоносных провинций является Тимано-Печорская, занимающая 3-е место по начальным суммарным топливно-энергетическим ресурсам (после Западно-Сибирской и Волго-Уральской нефтегазоносных провинций) [Прищепа и др., 2014, 2020; Sobornov, Danilov, 2015].

Активизация в последние годы геологоразведочных работ на гряде Чернышева позволила получить новые данные по стратиграфии, литологии, геохимии и петрофизике отложений и по-новому оценить перспективы среднеордовикско-нижнедевонского нефтегазоносного комплекса в пределах Предуральского прогиба [Богданов и др., 2016; Данилов, 2017; Данилов и др., 2011а, 2011б]. На ряде структур гряды Чернышева в скважинах при испытаниях были отмечены нефтепроявления, а в некоторых получены небольшие притоки легкой нефти. Выявленные месторождения при-

урочены к структурам со сложным геологическим строением и анизотропией, обусловленной замещением проницаемых интервалов плотными породами. Разрабатываемые резервуары обладают высокой неоднородностью, которая связана с изменчивыми условиями накопления слагающих их пород и влиянием вторичных изменений. Многообразие факторов, формировавших строение пустотного пространства и распространение коллекторов по разрезу, требует детальных седиментологических и литогенетических исследований. В связи с этим, изучение низкоемких силурийских карбонатных пород-коллекторов и обоснование влияния вторичных процессов на коллекторские свойства имеет практический интерес для сложнопостроенных территорий центральной части гряды Чернышева. Полученные результаты могут быть полезны для локального прогноза зон с улучшенными коллекторскими свойствами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые объекты располагаются в северной части Тимано-Печорской провинции в пределах центральной части гряды Чернышева (рис. 1).

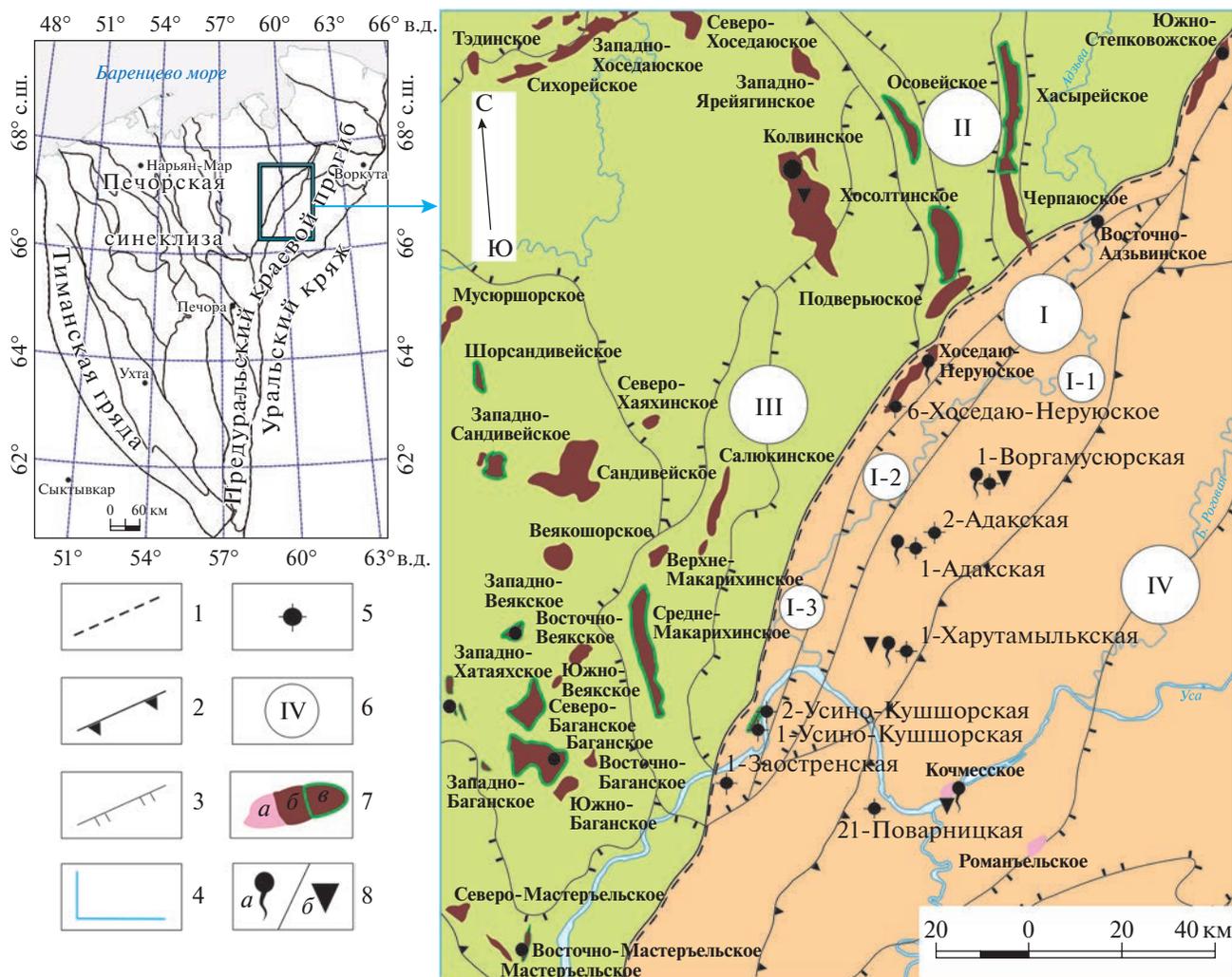


Рис. 1. Тектоническое районирование Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции, по [Белонин и др., 2004] с изменениями.

1–3 – границы тектонических элементов: 1 – надпорядковых, 2 – первого порядка, 3 – второго порядка; 4 – район работ; 5 – скважины; 6 – номера тектонических элементов (I – гряда Чернышева (I-1 – Тальбейский блок, I-2 – Адзьявовская депрессия, I-3 – Хоседаюский вал); II – Варандей-Адзвинская структурная зона; III – Хорейверская впадина; IV – Косью-Роговская впадина); 7 – месторождения (а – газовые, б – нефтяные, в – нефтяные в породах силурийского возраста); 8 – нефтепроявления и притоки нефти (а – нефтепроявления, б – непромышленные притоки нефти и газа).

В работе изучался керновый материал параметрических, поисково-оценочных скважин 1-Харутамыльская, 1-, 2-Адакские, 1-Воргамусюрская, 6-Хоседаю-Неруяское, 1-, 2-Усино-Кушшорские, 1-Заостренская из государственного фонда ОАО “ТП НИЦ”, ООО “Газпром ВНИИГАЗ”.

Микроскопические исследования проводились на поляризационных микроскопах марки ПОЛАМ Л-231М и Leica DM 2700 М. При микроскопическом изучении основное внимание было уделено вторичному минералообразованию в поровом и трещинном пространстве.

Изучение минерального состава и строения пустотного пространства в карбонатных породах

выполнено методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопах JSM 6400, оснащённом энергодисперсионным спектрометром “Link” (оператор В.Н. Филиппов, г. Сыктывкар) и TESCAN VEGA-3 с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max (операторы Е.М. Тропников, А.С. Шуйский, Сыктывкар). Дополнительно были привлечены в работу петрофизические и геофизические характеристики изучаемых скважин по фондовым и опубликованным материалам [Данилов и др., 2011а, 2011б; Данилов, 2017].

В статье за стратиграфическую основу принята утверждённая унифицированная схема расчлене-

ния нижнепалеозойских отложений по Международной стратиграфической шкале [Постановления ..., 2008].

ТЕКТОНИЧЕСКОЕ И ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Согласно схеме тектонического районирования, гряда Чернышева является структурой первого порядка [Тектоническая карта ..., 1985]. Она находится на северо-востоке Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции и представляет собой сложностроенную чешуйчато-надвиговую структуру в составе Предуральского краевого прогиба, которая ограничивает его с запада от структур Печорской синеклизы (см. рис. 1). Геологическому строению и нефтегазоносности гряды Чернышева посвящены работы А.И. Антошкиной, Б.П. Богданова, В.Н. Данилова, В.А. Жемчуговой, Н.И. Никонова, О.М. Пришепы, В.Н. Ростовщикова, Н.И. Тимониной, В.В. Юдина и многих других [Антошкина, 1994; Богданов и др., 2016; Белонин и др., 2004; Данилов, 2017; Жемчугова и др., 2001; Никонов и др., 2002; Тимонин, 1975; Юдин, 1994 и др.].

Большинство исследователей связывают формирование гряды Чернышева с проявлением послойных срывов по соленосным ордовикским толщам под воздействием уральского орогенеза [Юдин, 1994; Тимонин, 1975; Соборнов, Данилов, 2014; Данилов, 2017]. Однако, некоторые черты строения гряды остаются дискуссионными [Соборнов и др., 2021].

Эволюция тектонического режима развития территории, который является одним из главных факторов образования и преобразования осадочных толщ, достаточно подробно рассмотрена в ряде монографий, посвященных тектонике и истории развития севера Урала и Приуралья, и Тимано-Печорской провинции [Пучков, 2010; Юдин, 1994, Тимонин, 1975; Малышев, 2002 и др.].

Согласно существующим представлениям, эволюция проходила в тесной связи с заложением и развитием Уральского палеоокеана и геодинамических обстановок внутри-плитных палеорифтовых зон. В позднем кембрии—раннем ордовике, в результате континентального рифтинга, сменившегося межконтинентальным, произошло раскрытие Уральского палеоокеана и в конце ранне-среднего ордовика сформировалась пассивная континентальная окраина, занимавшая восточную половину современной Тимано-Печорской провинции. В ее центральной части на месте Печоро-Колвинского авлакогена в обстановке транспрессии (сдвига и раздвига), проявляется пассивный рифтинг и образование сдвигово-раздвиговых грабенообразных впадин, тяготеющих к зонам крупных разломов [Малышев, 2002]. Пред-

полагается также наследование впадинами более древних и более длительных зон прогибания и накопление в них соленосных ордовикских толщ, определивших в дальнейшем тектоническое строение структур гряды Чернышева. В среднем ордовике осадконакопление продолжалось в условиях пассивной окраины. В среднем—позднем ордовике в шельфовой зоне бассейна терригенные осадки сменяются карбонатными, а в позднем ордовике и сульфатно-карбонатными (на заключительных стадиях седиментационных циклов). В разрезах скважин центральной части гряды Чернышева, ордовикские отложения представлены седиментационными доломитами с прослоями ангидритов, глинистых доломитов, аргиллитов, алевролитов и вторичных доломитов. В отложениях встречаются остатки остракод, водорослей, отмечаются ходы илоедов. В скважинах Тальбейского блока (скв. 1-, 2-Адакские и 1-Воргамусюрская) ордовикские сульфатно-карбонатные толщи включают также соленосные пласты, и существенно увеличены в мощности.

Перекрывающие ордовикскую толщу силурийско-нижнепермские отложения образовывались в условиях погружения континентальной окраины. Силурийские породы на рассматриваемой территории развиты повсеместно, они залегают без видимого перерыва на верхнеордовикских. Отложения джагалского горизонта представлены разнообразными породами мелководного сублиторального комплекса: известняками и вторичными доломитами по биокластовым известнякам, среди которых выделяются пласты кораллово-строматопоровых биостромов (мощностью до 4–5 м). Наибольшее разнообразие бентосной фауны (остатки брахиопод, гастропод, иглокожих, мшанок, остракод и др.) характерно для кораллово-строматопоровых биостромов и биогермных построек. В филиппьельском горизонте преобладающими породами становятся ламинарные иловые и водорослевые вторичные доломиты с прослоями строматолитовых образований, характеризующие приливно-отливные равнины закрытого шельфа. Седельский горизонт представлен известняками и вторичными доломитами по строматопоровым биостромам и ракушечниками приливно-отливных равнин и отмелей открытого шельфа. Для гердьюского горизонта характерно чередование разнообразных известняков и доломитов, мергелей и аргиллитов, отражающее регрессивную направленность развития седиментационного бассейна. Довольно широко распространены отложения прибрежных отмелей — преимущественно брахиоподовые, остракодные и пеллециподовые ракушечники. Приливно-отливные отложения отчетливо диагностируются по развитию строматолитов, узорчатых доломитов, знаков ряби и крупных трещин усыхания. В пржидольское время в восточной части гряды

Чернышева отмечается преобладание сублиторальных условий, где накапливаются известняки биоморфные, гастроподовые, брахиоподовые, часто с крупными обломками колоний строматопорат и табулят. В северо-восточном направлении на территории исследования в этот период происходит постепенное обмеление отложений. Отмечается образование известняков зеленоцветных глинистых, прослоями с большим количеством зерен кварца алевритовой размерности.

Отложения нижнего девона на гряде Чернышева были частично или полностью (в южной части Хоседаюского вала) размывы в предсредне-предпозднедевонское время. В основании нижнедевонский разрез сложен чередованием вторичных доломитов, известняков и мергелей, с тонкими прослоями аргиллитов. В верхней части преобладают глинистые доломиты, доломитовые мергели с подчиненными прослоями вторичных доломитов и аргиллитов.

В целом, ордовикско-нижнедевонский этап характеризовался преобладанием нисходящих тектонических движений, и унаследованием структурного плана от внутренней структуры и рельефа фундамента [Тектонические критерии ..., 1986].

В среднедевонское время структурный план претерпел незначительные деформации в условиях кратковременного тангенциального сжатия и последующего воздымания большей части Тимано-Печорского бассейна [Малышев, Пинчук, 1992]. Вывод и эрозия крупных блоков осадочного чехла, сложенных карбонатами, в конце раннего-среднего девона сопровождалась развитием гипергенных процессов и карстификацией массивов карбонатных пород.

Начало нового среднедевонско-триасового геодинамического цикла отмечено регенерацией и активным развитием Печоро-Колвинской палеорифтовой зоны. Среднедевонские отложения в рассматриваемом районе отсутствуют. Верхнедевонские отложения имеют почти повсеместное распространение. Дивергентный период погружения и накопления осадков в конце карбона—начале перми сменился конвергентным, с преобладанием режима тангенциального сжатия и широким проявлением инверсионных процессов во внутренней (плитной) части бассейна. На месте пассивной континентальной окраины и перикратона формируются краевой прогиб и западная структурная зона складчато-надвиговой области Урала, структурным ограничением которой является гряда Чернышева [Малышев, 2002].

С фаменским и каменноугольным периодами развития Уральского региона связан ряд коллизионных процессов присоединения к континентальной окраине вулканических дуг. Эти периоды сопровождалась образованием несогласий, тектонических брекчий и трещинных зон. Заклю-

чительная континентальная коллизионная стадия пришлась на позднеартинское время.

Согласно тектоническим реконструкциям [Юдин, 1994; Соборнов, Данилов, 2014], близкая к современной структура гряды Чернышева сформировалась уже на рубеже перми и триаса. Однако, в конце триаса она подверглась режиму внутриплитной транспрессии (сжатие + сдвиг), в результате чего образовались сдвиговые структуры “пайхойской” вергентности. Южная часть гряды Чернышева оказалась в условиях сжатия, а северная — в условиях растяжения. В кайнозойское время Урал и Предуралье испытали поднятие, повлекшее за собой эрозию [Соборнов, Данилов, 2014].

Неоднократные структурные преобразования гряды Чернышева, являясь триггером эпигенетических преобразований силурийских карбонатных пород, во многом предопределили морфологию и качество их пустотного пространства.

ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Как известно [Постседиментационные ..., 1980; Киркинская, Смахов, 1981], коллекторский потенциал карбонатных пород зависит как от условий их осадконакопления, так и от постседиментационных преобразований. Силурийские карбонатные породы гряды Чернышева демонстрируют сложное сочетание вторичных изменений, связанных, в основном, с проявлениями тектонических процессов, нарушающих равновесие в системе взаимодействующих пород и подземных вод многокомпонентного состава [Даньщикова и др., 2019]. В данной работе рассмотрены лишь те процессы, которые наиболее сильно повлияли на структуру и морфологию пустотного пространства. К ним отнесены уплотнение, доломитизация, выщелачивание, вторичное минеральное заполнение пустот и трещинообразование (рис. 2).

Уплотнение обусловлено ростом нагрузки накапливающихся пластов либо тангенциальными напряжениями, связанными с тектоническими дислокациями. Первый тип связан с механическим уплотнением, заключающимся в плотной упаковке зерен за счет их деформации без участия химических процессов. О данном процессе свидетельствуют раздавленные раковины либо уплотненные форменные элементы.

Второй тип — растворение под давлением, которое приводит к образованию микростилолитовых контактов зерен и стилолитовых швов. В карбонатных породах можно наблюдать пластичные деформации и микростилолитовые сочленения между зерен, их вогнуто-выгнутые контакты, а также стилолиты (см. рис. 2а). Стилолиты встречаются как зачаточных бугорчатых, зубчатых типов,

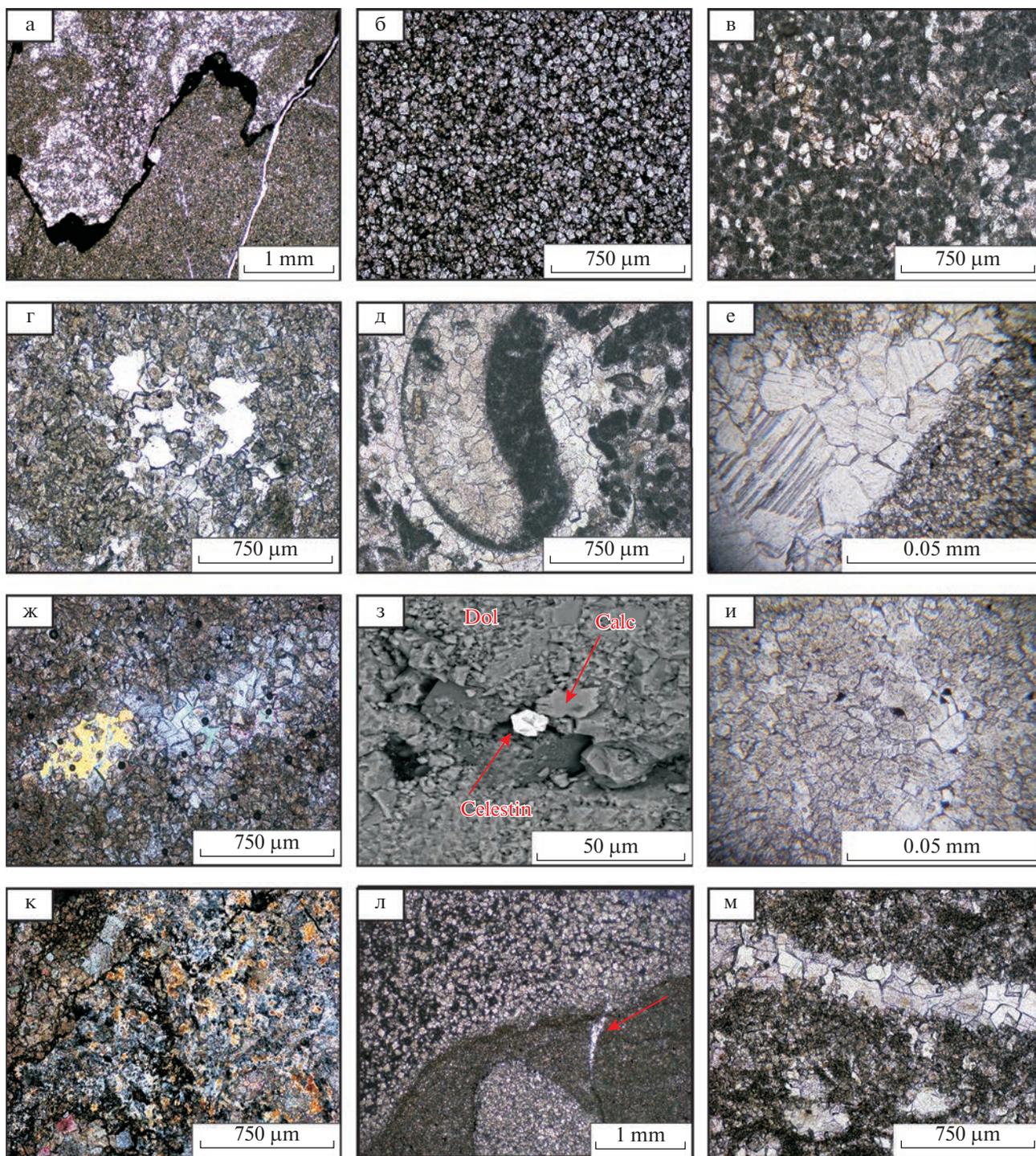


Рис. 2. Основные типы вторичных изменений в силурийских карбонатных породах.

а – зубчатый стилитовый шов во вторичном доломите, скв. 1-Воргамусюрская, верхний силур; б – средне-мелкозернистый диагенетический доломит, скв. 2-Адакская, верхний силур; в – ромбоэдрические зерна доломита, цементирующие пелоидные комочки кальцита, скв. 6-Хоседаю-Неруюская, нижний силур; г – пустоты выщелачивания во вторичном доломите, скв. 2-Адакская, нижний силур; д – новообразованный кальцит по органическому остатку, скв. 1-Воргамусюрская, нижний силур; е – крупнозернистые двойники кальцита в пустотном пространстве, скв. 1-Воргамусюрская, нижний силур; ж – заполнение пустотного пространства новообразованным ангидритом, скв. 6-Хоседаю-Неруюская, нижний силур; з – выделение аутигенного целестина в толще нижнего силура, скв. 1-Воргамусюрская; и – заполнение пиритом промежутков между доломитовыми кристаллами, скв. 1-Заостренская, нижний силур; к – окремнение во вторичном доломите, скв. 1-Адакская, нижний силур; л – залеченная литогенетическая трещина в отложениях гребенского горизонта, скв. 1-Адакская (стрелкой показана литогенетическая трещина); м – тектоническая трещина, выполненная новообразованным доломитом, скв. 1-Воргамусюрская, верхний силур.

так и хорошо выраженные стилолитовые швы с амплитудой до 1 мм, расположенные обычно субпараллельно, реже под углом к слоистости. Стилолитовые швы чаще всего выполнены темно-бурым глинистым, глинисто-битуминозным веществом, иногда с примесью терригенного материала. По ним часто развиваются открытые микротрещины более поздней генерации с вторичными пустотами выщелачивания. Нередко в породе вблизи стилолитов наблюдаются новообразования крупных зерен доломита, ангидрита и примазки коричневого, или почти черного битума. Чаще всего процесс растворения протекает под влиянием нагрузки перекрывающих отложений, то есть под воздействием давления, которое направлено к слоистости пород (перпендикулярно к поверхности наслоения). Однако этот процесс, в зонах тектонических нарушений, развивается при боковом давлении. Свидетельством такого проявления являются вертикальные и наклонные стилолиты.

Доломитизация. В исследуемых силурийских отложениях доломит можно разделить на несколько типов по морфологическим признакам. Первый тип средне-мелкозернистый (размеры от 0.01 до 0.06 мм) с зернами гипидиоморфной формы, распространен чаще всего в верхней части гребенского горизонта (см. рис. 2б). Второй тип представлен мелко-среднезернистым доломитом, цементирующим менее измененные участки породы (см. рис. 2в). Третий тип представлен кристаллами доломита ромбоэдрической и субромбоэдрической формы, размером не превышающих 0.2–1.5 мм. Данный тип отмечается в нижнем силуре, выполняя каверны, поры и трещины либо в качестве порообразующего минерала (см. рис. 2г). В изученных разрезах с ними связаны вторичные, межзерновые поры доломитизации-перекристаллизации размером менее 0.01 мм. По результатам сканирующего электронного микроскопа ромбоэдри доломита хорошо окристаллизованы, нередко на поверхностях граней отмечаются присыпки микрокристаллов гипса и галита.

Выщелачивание. Пустотное пространство в изучаемых породах, в основном, связано с процессами выщелачивания, которые сопровождаются выносом карбонатного вещества, формируя пустотное пространство – поры выщелачивания (см. рис. 2г). Форма пор самая разнообразная, между собой они сообщаются межзерновыми каналами и микротрещинками шириной не более 0.01 мм. В породах процесс выщелачивания в основном приурочен к трещинным зонам. Также наблюдается внутризерновое выщелачивание форменных элементов и пустоты перекристаллизации. Наиболее полно данный процесс проявлен в крупно-среднезернистых доломитах. Однако пустотное пространство позднее часто подвергалось

частичному или полному “запечатыванию” минеральными новообразованиями.

Минералы выполнения пустотного пространства. Основными минералами, выполняющими трещины, поры и каверны являются кальцит, ангидрит, гипс, пирит, халцедон, кварц, реже целестин, флюорит.

Кальцит отмечается в биокластовых известняках верхнего силура формируя диагенетические типы цементов и выполняя полости раковин (см. рис. 2д). В них зерна кальцита выполнены мозаичными агрегатами таблитчатой формы. Также встречаются в полостях с хорошо выраженной спайностью и полисинтетическим двойникованием (см. рис. 2е). Данный тип встречается в основном, в нижнем силуре.

Сульфатные минералы чаще всего распространены в западной части гряды Чернышева. **Ангидрит и гипс** развиваются в межзерновых порах и кавернах (см. рис. 2ж), выполняют пустоты выщелачивания, иногда заполняют органогенные остатки. **Целестин** отмечается в нижнем силуре и образует единичные агрегаты на доломитах. Они хорошо обнаруживаются при помощи растровой электронной микроскопии (см. рис. 2з).

Флюорит локализован на поверхности кристаллов доломита в виде отдельных зерен и встречается, в основном, в нижнесилурийских отложениях.

Пирит присутствует в небольшом количестве (1–4%, реже достигает 10%); встречается в виде отдельных мелких кристаллов либо фрамбоидов. Наиболее обильно он развит в известняках и доломитах гердьюского горизонта, которые обычно содержат глинистую примесь и обогащены органическим веществом. В породах нижнего силура пиритизация, вероятно, проходила одновременно с доломитизацией, так как иногда пирит обнаруживается в промежутках между кристаллами доломита (см. рис. 2и).

Минералы кремнезема в силурийских отложениях отмечаются в виде замещения органических остатков либо в пустотном пространстве в виде мелких диагенетических стяжений длиной 0.3–1 мм. Кремнистые выделения в пустотном пространстве отмечаются, главным образом, среди неравномерно перекристаллизованных доломитов, и образуют светлые пятна причудливых “узорчатых” очертаний (см. рис. 2к). Выделения кремнезема, реже хорошо ограненные кристаллы кварца, могут избирательно заполнять отдельные поры, пустоты выщелачивания и микротрещины.

Трещинообразование. Как показывают исследования, в силурийских отложениях трещины играют немаловажную роль в формировании емкостного пространства и миграции флюидов. Макро- и микроскопические исследования кернового материала позволили разделить их на два

генетических типа: литогенетические и тектонические.

В силурийских отложениях гряды Чернышева литогенетические трещины встречаются в основном в породах верхнего силура. Они имеют небольшую протяженность, чаще всего представлены в виде затухающих трещин клиновидной формы, залеченных янокристаллическим кальцитом (см. рис. 2л). Реже отмечаются раскрытые, извилистые, очень тонкие трещины. Скорее всего литогенетические трещины возникли в результате геостатической нагрузки вышележащих осадков.

Тектонические трещины развиты по всей силурийской толще. Они секущие, прямые, вертикальные, разветвленные, часто образуют параллельные системы. В основном они залечены вторичным кальцитом либо “жилным” доломитом (см. рис. 2м). Размеры кристаллов от средне- до крупнокристаллических. Достаточная протяженность тектонических трещин, их четкий контакт с вмещающей породой и пересечение желваков и фаунистических остатков указывают, что их формирование проходило уже в литифицированных отложениях, то есть на этапе катагенеза [Махнач, 2007, 2000]. Заполнение трещин, скорее всего, происходило практически сразу после образования, так как они залечены вторичными минералами. Немаловажную роль в их развитии сыграл общий тектонический режим региона.

СТАДИЙНОСТЬ ВТОРИЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

Под стадийностью вторичных преобразований принято понимать их приуроченность к разным стадиям и типам литогенеза. Исторически сложилось, что литогенез как процесс образования осадочных пород, представлялся рядом сменяющихся последовательно стадий преобразований, включающих стадии диагенеза, катагенеза и метагенеза. Однако, трудности с практическим применением данной схемы послужили корректировке представлений. Появилось понятие наложенного литогенеза, объединяющего различные проявления процессов связанных с изменением гидродинамических режимов и раскрытием флюидапорных систем [Лебедев, 1992; Сергеева, 2004; Япаскурт, 2013].

Повышенная растворимость карбонатных пород по сравнению с терригенными породами, определяет значительную зависимость характера и степени их преобразований не от термобарических, а от гидрохимических параметров в системе порода–пластовая вода. Большой вклад в изучение стадийных преобразований карбонатных пород внесен исследованиями А.А. Махнача [2000, 2007], посвященными взаимосвязи литологии и гидрохимии. Стадиальные изменения

карбонатов, вследствие их повышенной растворимости, в большей степени относятся к изменениям наложенного типа. Автор рассматривает их в тесной связи с гидрохимией и гидродинамикой водных комплексов, разделив на безэвапоритовые и эвапоритсодержащие. Безэвапоритовые водоносные системы подразделены в свою очередь на элизионные и инфильтрационные. Инфильтрационный режим связан с действием метеорных вод, проникающих в породу с поверхности и мигрирующих под действием гравитации сверху вниз. Элизионные же процессы происходят за счет перемещения флюидов под действием градиентов гидростатического давления снизу вверх.

Рассматриваемые в работе силурийские карбонатные породы испытали как “классический” фоновый литогенез, так и вторичные изменения наложенного характера (рис. 3).

К постседиментационным изменениям карбонатных пород, связанных с фоновым литогенезом, отнесены кальцитизация (I тип) и окремнение (I тип) органогенного материала, а также формирование зерен и агрегатов пирита, стилолитизация, литогенетические трещины.

Наложено-эпигенетические процессы включают инверсионно-тектоническую перестройку природных бассейнов и сопровождаются изменениями водно-флюидного режима, образованием разломов, зон трещиноватости [Сергеева, 2004]. Это приводит к существенным изменениям химического и минерального состава пород, их структурно-текстурных особенностей, строения и морфологии пустотного пространства. С наложенными процессами связана аутигенная минерализация, наложенная на первичный минеральный состав и структуру пород. Данный процесс отличается от предыдущего, размерностью и морфологией минеральных агрегатов доломита, кальцита (II тип), халцедона-кварца (II тип), ангидрита-гипса. Характерной особенностью наложенных преобразований в нижнем силуре является их интенсивное развитие, сильно “затушевавшие” следы процессов диагенеза (см. рис. 3).

В изученных породах кальцитизация и окремнение по органогенным остаткам (I тип) развиты слабо и встречается чаще всего в верхнесилурийских отложениях. Данные процессы наиболее сильно проявлены в биокластовых известняках. В раннем диагенезе локальные концентрации SiO_2 чаще всего возникают в обводненных карбонатных илах с относительно низким pH, благоприятным для растворения здесь кремнезема [Морозов, 2006]. Эпигенетическое окремнение (II тип) проявляется как замещение карбонатных пород в зоне водонефтяного контакта. Окремнение карбонатных пород происходит за счет выделения SiO_2 из кислых подземных вод, при их контакте с щелочными рассолами, которые, цирку-

ФОНОВЫЙ ЛИТОГЕНЕЗ

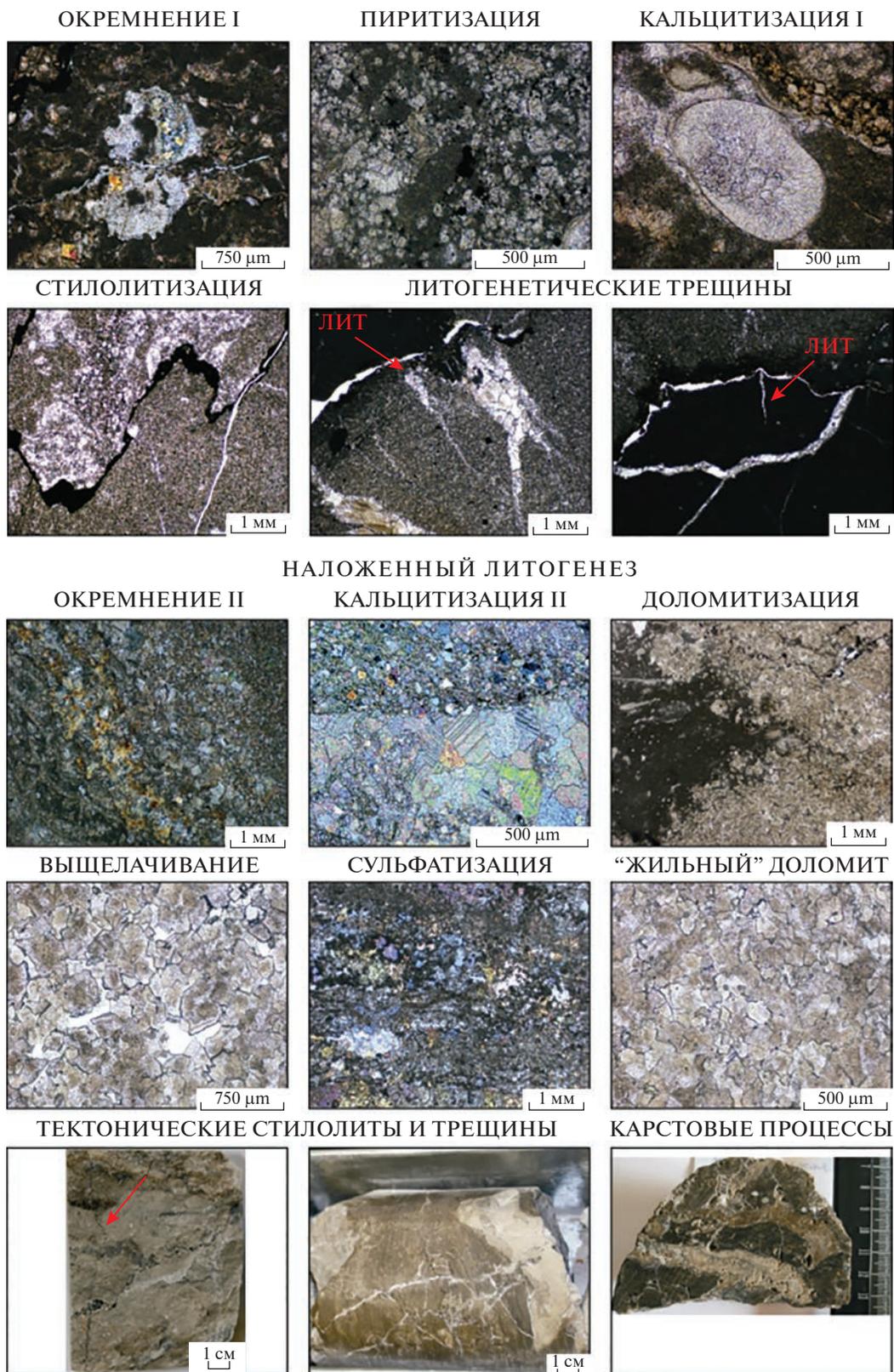


Рис. 3. Основные постседиментационные стадии преобразования в силурийских карбонатных породах (ЛИТ – литогенетическая трещина).

лируя по карбонатным породам, одновременно осуществляют их частичное растворение. В этих случаях кремнезем замещает отдельные участки карбонатной массы; нередко в пределах таких окремненных участков различимы реликты первичной структуры карбонатного материала либо карбонатных форменных образований. Формирование эпигенетической кальцитизации (II тип) обычно связано с осаждением кальцита из подземных вод в полостях пустот и трещин в виде крупных кристаллов с полисинтетическим двойникованием. В изученных разрезах данные процессы часто приводят к снижению фильтрационно-емкостных свойств.

В местах, где преобладали резко восстановительные обстановки, протекали процессы сульфат-редукции. Минералом индикатором данного процесса является диагенетический пирит, который широко распространен в верхнесилурийских отложениях. В нижнем силуре зоны пиритизации часто приурочены к зонам брекчирования, что говорит об их связи с тектоническими нарушениями, являющимися, вероятно, проводниками растворов, содержащих ионы железа и H_2S .

Стилолитизацию следует рассматривать как длительный процесс, который образуется как в диагенезе, так и в катагенезе. Стилолитовые швы, параллельные слоистости, отнесены к проявлению гравитационного уплотнения при диагенезе. Зеркала скольжения и кулисообразные вертикальные стилолитовые швы чаще всего характеризуют зоны тектонического сжатия (надвиги и взбросы).

В силурийских отложениях процесс доломитизации распространен повсеместно и протекал в периоды от раннего диагенеза до позднего катагенеза. По структурным признакам доломит можно разделить на два вида: диагенетический и эпигенетический [Киркинская, Смахов, 1981]. При диагенетической доломитизации зерна доломита представлены средне-мелкозернистыми агрегатами гипидиоморфной формы. Согласно Л.П. Гмид [2006], диагенетическая доломитизация обусловлена замещением (в стадию диагенеза) первичных компонентов известкового ила доломитом, с последующей перекристаллизацией его в стадию позднего диагенеза—катагенеза.

Эпигенетическая доломитизация представлена средними и крупными зернами ромбоэдрической и субромбоэдрической формы. На начальных стадиях вторичный доломит замещает кальцит, который цементирует органические остатки. На поздней стадии преобразованию подвергается вся порода и все компоненты, слагающие ее. В результате в шлифах едва узнаются реликты перекристаллизованного раковинного детрита. Происхождение эпигенетической доломитизации Г.И. Теодорович [1950] объясняет медленным ро-

стом кристаллов доломита в породе из поровых растворов, в условиях близких к нормально морским (океаническим) водоемам. Эпигенетическое выщелачивание широко развито в породах нижнего силура, мелководные отложения которого изначально обладали повышенной пористостью и проницаемостью и имели возможность сохранить эти свойства после преобразований, связанных с инфильтрационным эпигенезом во время предсредне-предпозднедевонского перерыва.

Процесс сульфатизации развивался не только по пустотному пространству, но и затрагивал основную матрикс породы. Привнос сульфатных растворов и образование минералов обусловлено проникновением в пласт растворов из залегающих выше или по соседству галогенных толщ ордовика и/или нижнего девона в ходе прогрессивного погружения либо тектонических перестроек территории. Появление выделений катагенетического гипса в надэвапоритовых толщах сопряжено с формированием десцендентных рассолов, процессами выщелачивания-растворения минералов сульфатных пластов и их элизией, вытеснением в вышележащие толщи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что вторичные изменения карбонатных пород, в основном, связаны с различными катагенетическими проявлениями как фонового (стадиального), так и наложенного типа. Все это внесло значительные изменения в фильтрационно-емкостные свойства. К факторам, действующим уже на ранних стадиях диагенеза и негативно влияющих на коллекторские свойства, относятся повышенное содержание глинистой составляющей, значительные количества карбонатного ила (микрита) и нахождение в осадке микроорганизмов, приводящих к микритизации карбонатных зерен, биотурбация, ранняя цементация зернистых прослоев. К воздействию инфильтрационного катагенеза отнесены процессы выщелачивания и доломитизации. С тектогенезом связаны процессы рекристаллизации доломитовых минеральных фаз, сопровождаемые увеличением содержания доломита в породе, а также минеральное выполнение трещин и пустот карбонатами, фторидами и сульфатами. Лишь в локальных зонах растяжения уменьшение общего объема пустот компенсировалось развитием трещин и формированием пустот выщелачивания.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках Государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме НИР № НИОКТР 12204060010-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антошкина А.И.* Рифы в палеозое Печорского Урала. СПб.: Наука, 1994. 188 с.
- Белонин М.Д., Прищепа О.М., Теплов Е.Л., Буданов Г.Ф., Данилевский С.А.* Тимано-Печорская провинция: геологическое строение, нефтегазоносность и перспективы освоения. СПб.: Недра, 2004. 396 с.
- Богданов Б.П., Ростовщиков В.Б., Недилюк Л.П., Маркова И.А., Сенин С.В.* Тектонические и геохимические предпосылки нефтегазоносности гряды Чернышева // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2016. Т. 11. № 2. http://www.ngtp.ru/rub/4/18_2016.pdf.
- Гмид Л.П.* Литологические аспекты изучения карбонатных пород-коллекторов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2006. Т. 1. <http://www.ngtp.ru/rub/8/07.pdf>.
- Данилов В.Н.* Гряда Чернышева: геологическое строение и нефтегазоносность. СПб.: Реноме, 2017. 288 с.
- Данилов В.Н., Иванов В.В., Гудельман А.А., Журавлев А.В., Вишератина Н.П., Огданец Л.В., Уткина О.Л.* Перспективы нефтегазоносности центральной части поднятия Чернышева по результатам геологоразведочных работ на Адакской площади // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2011а. Т. 6. № 2. http://www.ngtp.ru/rub/4/21_2011.pdf.
- Данилов В.Н., Огданец Л.В., Макарова И.Р., Гудельман А.А., Суханов А.А., Журавлев А.В.* Основные результаты изучения органического вещества и УВ-флюидов Адакской площади // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2011б. Т. 6. № 2. http://www.ngtp.ru/rub/1/22_2011.pdf.
- Даньщикова И.И., Майдль Т.В., Митюшева Т.П.* Эпигенетические изменения карбонатных пород и их связь с химическим составом воды в верхнеордовикско-нижнедевонском нефтегазоносном комплексе гряды Чернышева и восточного борта Хорейверской впадины // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2019. Т. 14. № 4. http://www.ngtp.ru/rub/2019/44_2019.html.
- Жемчугова В.А., Мельников С.В., Данилов В.Н.* Нижний палеозой Печорского нефтегазоносного бассейна (строение, условия образования, нефтегазоносность). М.: Изд-во Академии горных наук, 2001. 110 с.
- Киркинская В.Н., Смехов Е.М.* Карбонатные породы – коллекторы нефти и газа. Л.: Недра, 1981. 255 с.
- Лебедев Б.А.* Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: Недра, 1992. 239 с.
- Малышев Н.А., Пинчук А.В.* Древние погребенные локальные поднятия – новые нефтегазопоисковые объекты Колвинского мегавала // Природные резервуары Печорского нефтегазоносного бассейна // Тр. Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 76. 1992. Вып. С. 103–110.
- Малышев Н.А.* Тектоника, эволюция и нефтегазоносность осадочных бассейнов европейского севера России. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 271 с.
- Махнач А.А.* Водоносные системы как арены катагенеза горных пород // Гидрогеохимия осадочных бассейнов // Труды Российской научной конференции. Томск: Изд-во НТЛ, 2007. С. 43–50.
- Махнач А.А.* Стадиальный анализ литогенеза. Минск: БГУ, 2000. 255 с.
- Морозов В.П.* Вторичные изменения карбонатных нефтеносных известняков Волго-Уральской антеклизы // Литосфера. 2006. № 3. С. 141–148.
- Никонов Н.И., Богацкий В.В., Галкина Л.В., Довжикова Е.Г., Ермакова О.Л., Костыгова П.К., Куранова П.К., Ларионова З.В., Мартынов А.В., Москаленко К.А., Шабанова Г.А.* / Ред. В.И. Богацкий, З.В. Ларионова // Тимано-Печорский седиментационный бассейн (объяснительная записка к “Атласу геологических карт, 2000”). Ухта: Изд-во ГУП ТП НИЦ, 2002. 119 с.
- Постановления Межведомственного стратиграфического комитета и его постоянных комиссий. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2008. Вып. 38. 131 с.
- Постседиментационные изменения карбонатных пород и их значение для историко-геологических реконструкций / В.Г. Кузнецов, Ю.П. Казанский, Д.К. Патрунов, И.В. Безбородова, А.Ю. Егоров, С.В. Максимова, И.К. Королюк / Отв. ред. В.Г. Кузнецов. М.: Наука, 1980. 102 с.
- Прищепа О.М., Богацкий В.И., Григоренко Т.И., Орлова Л.А., Чумакова О.В.* Новые представления о перспективах нефтегазоносности северо-западных районов Тимано-Печорской провинции // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2014. Т. 8. С. 1–36. https://doi.org/10.17353/2070-5379/41_2014
- Прищепа О.М., Нефедов Ю.В., Айрапетян М.Г.* Углеводородный потенциал экваториального арктического сектора севера Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции по результатам региональных исследований // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2020. № 1. С. 7–24. https://doi.org/10.17353/2070-5379/4_2020
- Пучков В.Н.* Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа, 2010. 280 с.
- Сергеева Э.И.* Эпигенез осадочных пород / Учебное пособие. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 140 с.
- Соборнов К.О., Данилов В.Н.* Строение и перспективы нефтегазоносности гряды Чернышева (Тимано-Печорский бассейн) // Геология нефти и газа. 2014. № 5. С. 11–18.
- Соборнов К.О., Коротков И.П., Яковлев Д.В. и др.* Раздавленные соляные диапиры гряды Чернышева (Тимано-Печорский бассейн): комплексное изучение и влияние на нефтегазоносный потенциал // Геология нефти и газа. 2021. № 1. С. 73–88. <https://doi.org/10.31087/0016-7894-2021-1-73-88>
- Тектоническая карта Печорской плиты. Сыктывкар, 1985. Вып. 12. 12 с.
- Тектонические критерии прогноза нефтегазоносности Печорской плиты / В.А. Дедеев, Л.З. Аминов, В.Г. Гецен, И.В. Запорожцева, Н.А. Малышев, И.Н. Рыжов, В.Л. Соенко, Н.И. Тимонин, Л.А. Удовиченко, В.В. Юдин. Л.: Наука, 1986. 217 с.
- Теодорович Г.И.* Литология карбонатных пород палеозоя Урало-Волжской области. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 213 с.
- Тимонин Н.И.* Тектоника гряды Чернышева. Л.: Наука, 1975. 130 с.
- Юдин В.В.* Орогенез севера Урала и Пай-Хоя. Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1994. 286 с.
- Япаскерт О.В.* Литология. Разделы: в двух частях. Часть I. Процессы и факторы эпигенеза горных пород:

диагностика и системный анализ / Учебное пособие. М.: МАКС Пресс, 2013. 216 с.

Lucia F.J. Carbonate reservoir characterization. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 227 p.

Sobornov K.O., Danilov V.N. The Chernyshev Swell: Super-trap or Waste Zone? // Paper presented at the SPE Russian

Petroleum Technology Conference. Moscow, Russia, 2015. <https://doi.org/10.2118/176614-MS>

Wayne M. Ahr. Geology of Carbonate Reservoirs: the identification, description, and characterization of hydrocarbon reservoirs in carbonate rocks. New Jersey: Published by John Wiley & Sons, 2012. 296 p.

Post-Sedimentation Transformations in Silurian Carbonate Rocks of the Central Part of the Chernyshev Ridge (Timan-Pechora Province)

I. I. Danshikova^{1, *}, T. V. Maydl^{1, **}

¹*Institute of Geology of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Pervomayskaya str., 54, Syktyvkar, 167000 Russia*

**e-mail: iidanshikova@geo.komisc.ru*

***e-mail: maydl@geo.komisc.ru*

The article presents the results of studies of post-sedimentary processes in Silurian carbonate rocks of the central part of the Chernyshev Ridge. A complex combination of secondary transformations in carbonate reservoir is shown. The sedimentary strata show manifestations of regional and superimposed lithogenesis. In addition to stage-catagenetic changes, the sediments were also exposed to regressive infiltration catagenesis (epigenesis), accompanied by leaching and dolomitization of limestone. All this significantly affected the filtration-capacitative properties. The obtained data can contribute to the identification of new objects for exploration drilling and optimization of exploration works in the complex territories.

Keywords: post-sedimentation processes, carbonate rocks, void space, Silurian, Chernyshev Ridge.

УДК 552.55:551.71

ЛИДИТЫ СЕВЕРО-ОНЕЖСКОГО СИНКЛИНОРИЯ КАРЕЛИИ, ИХ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ВОЗМОЖНЫЙ ГЕНЕЗИС

© 2023 г. Н. И. Кондрашова^{a, b, *}, П. В. Медведев^{a, b, **}

^aИнститут геологии КарНЦ РАН, ФИЦ КарНЦ РАН,
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

^bПетрозаводский государственный университет,
просп. Ленина, 33, Петрозаводск, 185910 Россия

*e-mail: kondr@krc.karelia.ru

**e-mail: pmedved@krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

Приведены результаты геохимических исследований палеопротерозойских кремнистых пород (лидитов) Северо-Онежского синклинория Карелии. Объекты изучения представлены 16 образцами лидитов, отобранных с одного стратиграфического уровня в геологических разрезах двух участков – Тетюгино и Шуньга. На сканирующем электронном микроскопе с энерго-дисперсионным микроанализатором изучены их структурные характеристики, особенности минерального состава. Масс-спектрометрическим методом индуктивно связанной плазмы (ICP MS) установлен микроэлементный состав. При содержании в исследуемых образцах большинства микроэлементов в нижекларковых концентрациях, в лидитах Тетюгино зафиксировано преобладание биофильных элементов (P, Co, Cu, Mo, V, Ba), а в лидитах Шуньги – литогенных (Li, Rb, Cs). Микроэлементный состав лидитов указывает, что формирование их происходило на периферии гидротермальной системы, при этом участок Тетюгино находился ближе к месту разгрузки гидротерм, чем Шуньга. Особенности химического состава лидитов позволяют рассматривать их как сырье на очень чистый кварц.

Ключевые слова: лидит, кремнистые породы, фтанит, редкоземельные элементы, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, палеопротерозой, Северо-Онежский синклинорий, Карелия.

DOI: 10.31857/S0024497X23700180, EDN: WQYTKG

В заонежской свите палеопротерозойского возраста¹ в Северо-Онежском синклинории на территории Карелии фиксируются высококремнистые горные породы. Они традиционно сопоставляются с лидитами – черными кремнями фанерозойского возраста из месторождения пробирного камня в Сирии, и под этим термином закрепились в геологической литературе. Высококремнистые горные породы, содержащие до 5% свободного углерода, входят в состав верхней подсвиты заонежской свиты (людиковый-ский надгоризонт [Общая стратиграфическая ..., 2002]) (рис. 1а, 1б) [Онежская ..., 2011].

¹ Точный возраст заонежской свиты не установлен, но заключен в интервал между окончанием изотопного события Ломагунди-ятулий на Фенноскандинавском щите около 2060 млн лет назад и формированием вулканитов суйсарской свиты людиковийского надгоризонта около 1980 млн лет назад [Puchtel et al., 1999; Melezhik et al., 2013]. Приводимые в литературе цифры возрастов подтверждают указанный интервал времени. Pb–Pb возраст доломитов нижележащей туломозерской свиты оказался равным 2090 ± 70 млн лет [Овчинникова и др., 2007]. Re–Os датировка органического вещества из сланцев заонежской свиты составила около 2050 млн лет [Hannah et al., 2008]. Кроме того, для возраста даек основного состава, секущих отложения заонежской свиты, получены следующие цифры возраста: 1919 ± 18 млн лет [Priyatkina et al., 2014], 1956 ± 5 млн лет [Степанова и др., 2014] и 1961.6 ± 5.1 млн лет [Martin et al., 2015]. Возраст силлов долеритов, встречающихся в вышележащей суйсарской свите, показывает следующие датировки: 1969 ± 18 млн лет [Puchtel et al., 1998] и 1988 ± 34 млн лет [Puchtel et al., 1999].

Характерными особенностями разреза верхней заонежской подсвиты является обогащенность осадочных пород свободным углеродом (шунгитовым веществом), а также присутствие в разрезе лав и, преимущественно, силлов основного состава. В заонежской свите выделено девять горизонтов высокоуглеродистых пород [Онежская ..., 2011]. Кремнистые породы (лидиты) участков Тетюгино и Шуньга входят в состав шунгит-лидит-доломитового комплекса, перекрывающего девятый горизонт и приуроченного к верхней части разреза второй пачки верхней подсвиты заонежской сви-

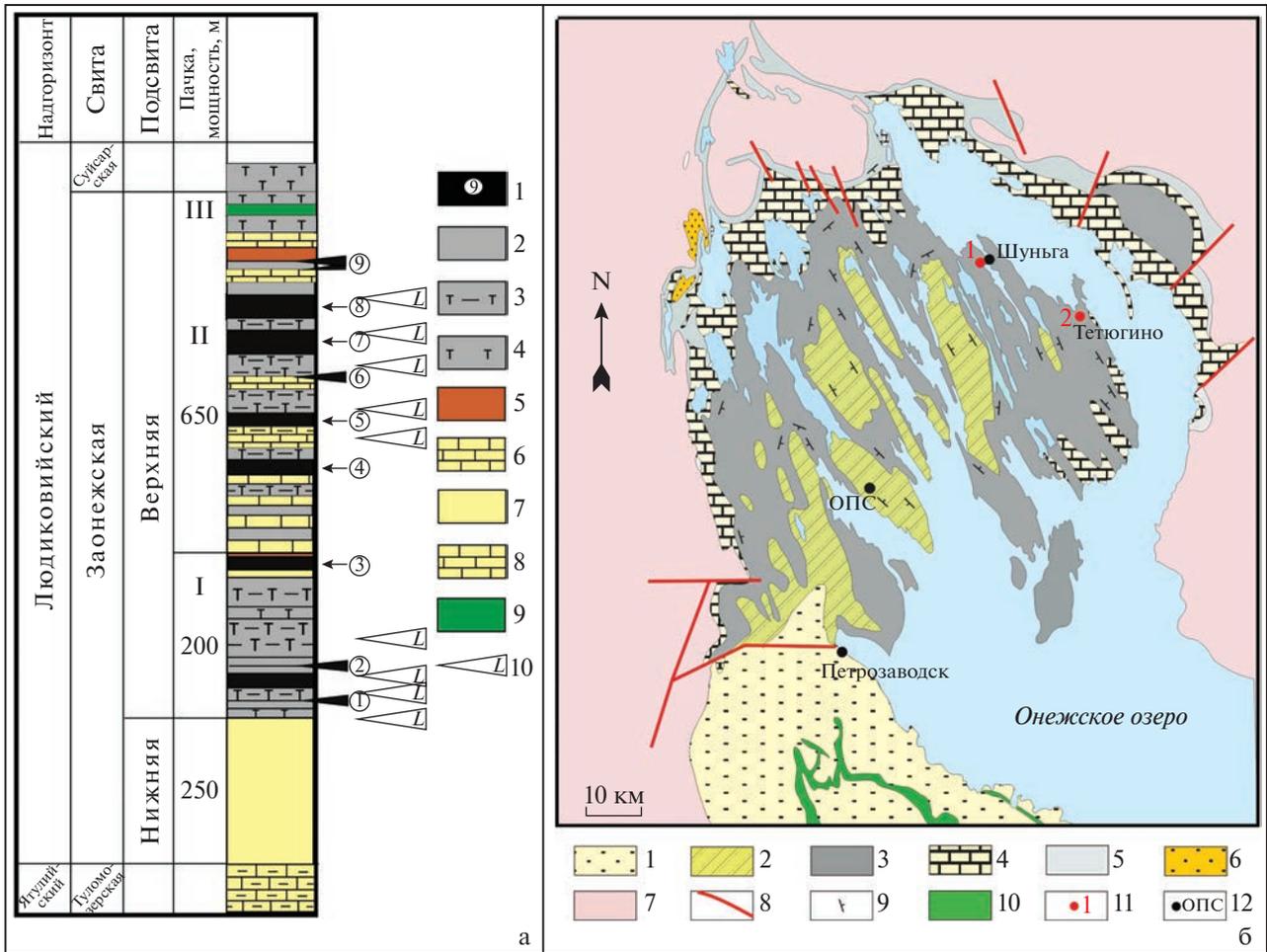


Рис. 1. Стратиграфическая колонка заонежской свиты (а) и места отбора проб лидитов в Северо-Онежском синклинории (а – по [Онежская ..., 2011]; б – по [Атлас ..., 2006], с упрощениями).

а – 1 – горизонты шунгитоносных пород и их номера, 2 – алевролиты, 3 – туффиты, 4 – базальтовые туфы, 5 – кремнистые породы, 6 – доломиты, 7 – карбонатные породы, сланцы, 8 – доломиты, алевролиты, 9 – базальты, 10 – силлы габбро-долеритов;

б – региональные стратиграфические подразделения палеопротерозоя: 1 – веписький надгоризонт – 1.8–1.65 млрд лет (аркозовые песчаники, “красноцветные отложения”), 2 – калевийский надгоризонт – 1.92–1.8 млрд лет (грауваки, алевролиты), 3 – людиковийский надгоризонт – 2.1–1.92 млрд лет ($C_{орг}$ – песчаники (шунгиты), базальты, туфы), ятулийский надгоризонт – 2.3–2.1 млрд лет: 4 – онежский горизонт верхнего ятулия (строматолитовые доломиты, “красноцветы”), 5 – сегозерский горизонт нижнего ятулия (кварцевые песчаники, “красноцветы”, базальты), 6 – сариолийский надгоризонт – 2.4–2.3 млрд лет (гравелиты, конгломераты, “ленточные” аргиллиты, друпстоуны), 7 – архейский фундамент (гнейсы, граниты), 8 – разрывные нарушения, 9 – элементы залегания, 10 – силл долеритов, 11 – места отбора проб (1 – участок Шуныга, 2 – участок Тетюгино), 12 – Онежская параметрическая скважина.

ты. Эта пачка сложена шунгитоносными кварцсерицит-биотитовыми породами, алевролитами, доломитами и высококремнистыми породами. В верхней части разреза отмечены слои, линзы доломитов и лидитов, которые переслаиваются с шунгитоносными породами. В отдельных районах Северо-Онежского синклинория в разрезе пачки присутствуют покровы лав базальтов. Лидиты слагают пласты и линзы, мощностью от 0.2 до 5 м. В Шуныге мощность пласта лидитов достигает 9 м [Геология ..., 1982].

К лидитам относят афанитовые породы темно-серой до черной окраски, в химическом соста-

ве которых присутствует до 96% кремнезема и содержится органический углерод ($C_{орг}$) в количестве 1–3 мас. %. Подобный состав позволил отождествить лидиты с силицитами, содержащими первые % шунгитового вещества [Онежская ..., 2011]. Ранее к лидитам относили лишь кремнистые породы с содержанием свободного углерода до 5%, а к силицитам – с его содержанием менее 1% [Геология ..., 1982]. В настоящее время лидитами называют плотные пластовые породы кварцхалцедонового состава с обильным тонкораспыленным органическим веществом, с примесью глинистого вещества, темно-серого или черного (до

смоляного) цвета, с характерным раковистым изломом [Геологический словарь, 2011]. Некоторые исследователи для названия подобных пород используют термин “фтанит”, описание которого тождественно термину “лидит” [Геологический словарь, 2012]. Однако в предыдущем издании геологического словаря эти породы не отождествляли, приводя в доказательство отличия лидитов от фтанитов: увеличение в составе первых глинистой примеси и преимущественно их халцедоновый состав, в то время как фтаниты сложены, главным образом, микрозернистым кварцем и являются более чистыми кремнистыми разностями. Здесь же отмечалось, что для фтанитов наиболее характерны крипнокристаллические структуры, но встречаются также глобулярные, конкреционные и гранобластовые структуры [Геологический словарь, 1978]. Для описываемых пород мы используем термин “лидит”, считая их измененными в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма фтанитами, так как карельские лидиты по своему химическому составу и структуре аналогичны фтанитам.

Изучение лидитов как части шунгит-лидит-доломитового комплекса заонежской свиты палеопротерозойского возраста Северо-Онежского синклинория актуально как для понимания процессов формирования этого комплекса в целом, так и для выяснения генезиса лидитов². Последние можно рассматривать как очень чистое кварцевое сырье, которое входит в список стратегического для Российской Федерации. Целью исследования было определение особенностей микроэлементного состава лидитов, отобранных из двух участков – Тетюгино и Шуньга Северо-Онежского синклинория (см. рис. 1б), сравнительной их оценки, выяснения их генезиса, и возможного практического использования.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе исследований использованы материалы полевых работ 2020 г., а также архивные данные

² Лидиты и лидитоподобные породы присутствуют в форме прослоев небольшой (до 1 м) мощности в разрезах лидиловских образований на юго-западе Карелии (северные берега оз. Суоярви и Малое Янисъярви), а также в северо-западной части Карелии (Пана-Куоляярвинская структура) [Геология ..., 1982]. В начале 2000-х гг. на участке Оутокумпу (восточная Финляндия) пробурена скважина R-2500 глубиной 2516 м [Outokumpu Deep Drilling Project, 2011]. Кремнистые породы с содержанием SiO₂ 73.02% встречаются в виде единственного слоя, мощность которого не была точно определена из-за низкого выхода керна. Содержание кремнезема в некоторых образцах из разреза Оутокумпу, сходных с описываемыми нами фтанитами, достигает 92.93% [Kontinen et al., 2006]. По геохимическим характеристикам и геофизическим параметрам комплекс Оутокумпу предположительно коррелируется с заонежской свитой, а интервал 1431–1446 м сопоставляется с шунгит-лидит-доломитовым комплексом Северо-Онежского синклинория.

Института геологии Карельского НЦ РАН. В качестве объектов были выбраны образцы лидитов из разрезов участков Тетюгино (образцы Т) и Шуньги (образцы Ш) Медвежьегорского района Республики Карелия. В геологическом отношении это центральная часть Северо-Онежского синклинория, выполненного горными породами палеопротерозойского возраста (см. рис. 1а, 1б).

Из разрезов каждого района с одного стратиграфического уровня были отобраны по три пробы лидита, каждая из проб была продублирована. И в районе д. Тетюгино, и в п. Шуньга дополнительно были взяты по две пробы условно “чистого” лидита (обр. Т1, Т3, Ш1, Ш2), представляющие собой образцы без видимых кварцевых микропрожилков и включений. Общее число проанализированных проб из геологического разреза каждого участка составило 8 образцов.

Микроструктура и минеральный состав лидитов определялись в шлифах с использованием микроскопа ПОЛАМ Р-211. Минеральный состав микрокомпонентов микрометровых размерностей определялся на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Tescan) с энерго-дисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (Oxford instruments). Аналитические определения макрокомпонентов были выполнены рентгенофлюоресцентным методом. Содержание микроэлементов определяли методом масспектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) на квадрупольном масс-спектрометре X-SERIES 2, по методике, описанной в работе [Светов и др., 2015]. Для контроля точности определения элементов использовали стандарты STOCK-1643 и NIST 612. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света использовался для выяснения минеральных форм кремнезема и наличия углеродистого вещества в лидитах с помощью Рамановского спектрометра Nicolet Almega XR. Все определения выполнены на приборах Аналитического центра Института геологии Карельского НЦ РАН.

ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛИДИТОВ

Лидиты слагают небольшие возвышенности на участке Тетюгино и Шуньгского месторождения шунгитов (рис. 2а, 2б). В районе Шуньгского месторождения лидиты вскрыты карьером и местами выходят на поверхность (см. рис. 2б). Они встречаются и в основном пласте шунгитов одноименного месторождения в виде линзовидных включений. Лидиты обоих участков содержат преобладающий кварц, шунгитовое вещество и до 5% слюды. Иногда в них сохраняется реликтовая слоистость, подчеркиваемая прослоями, содержащими шунгитовое вещество. Мощность ос-

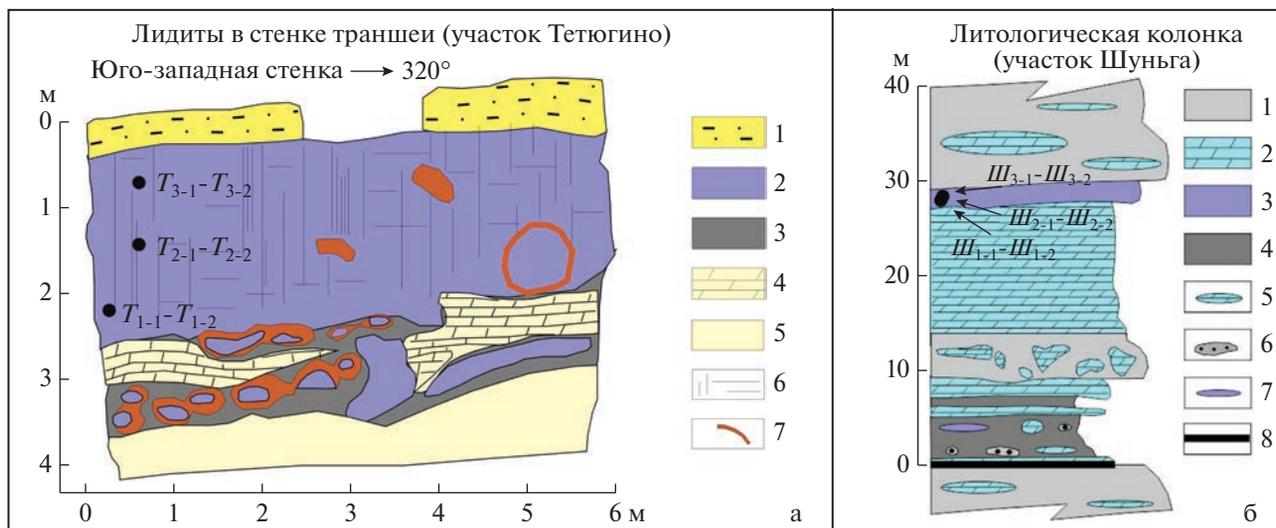


Рис. 2. Лидиты в разрезах участков Тетюгино и Шуньга, по [Филиппов, Дейнес, 2018] с изменениями. а – зарисовка стенки траншеи на участке Тетюгино: 1 – четвертичные отложения, 2 – лидит, 3 – инъекция метасапелитов, 4 – доломит плитчатый, 5 – доломит массивный, 6 – трещины, 7 – гидроксиды железа; б – литологическая колонка участка Шуньга: 1 – туфосланец шунгитоносный, 2 – доломит шунгитоносный, 3 – лидит, 4 – шунгит, 5 – будина доломита, 6 – будина максовита, 7 – будина лидита, 8 – жила антракослита.

нового пласта лидита на Шуньгском месторождении – от 6 до 9 м, протяженность по стенке карьера около 150 м. В этом пласте прослеживается будинированный слой доломита мощностью до 1 м. Границы между будинами и лидитами четкие, без постепенных переходов [Горлов, 1984]. Слой лидитов прослежен скважинами по всей разведанной площади месторождения.

Прослои лидитов местами изогнуты, что создает картину локальных смещений вязко-пластичного материала, вероятно, за счет оползания гелей водного кремнезема на ранней стадии осадкообразования. Структура пород – криптозернистая, микрогранобластовая с размерами кристаллов кварца от 2 до 7 мкм, текстура “облачная”. Оптическим методом определяются округлые стяжения размером 0.05–0.10 мм, сложенные тонкозернистым кварцем размером около 0.001 мм и разделенные между собой зонами тонкозернистого осветленного кварца. В виде глобулярных выделений на поверхности кристаллов кварца и в поровом, межзерновом пространстве в виде глобул диаметром 0.03–0.3 мкм присутствует шунгитовое вещество. Нередко структуры лидитов несут следы движения пластичного вещества – ступки и агрегаты деформируются, уплощаются и вытягиваются, появляется неяснослоистая микротекстура, интерпретируемая как результат движения пластичного вещества [Медведев и др., 1998]. Овоидные агрегаты кварца часто покрыты пленкой шунгитового вещества.

В пределах одного шлифа встречаются несколько разновидностей глобулярных и ступково-глобулярных структур и участков кварца в раз-

личной стадии кристаллизации, от слабо выраженного фибрового строения до идиоморфных кристаллов. По данным [Медведев и др., 1998] формы нахождения оксида кремния в описываемых породах условно можно отнести к двум группам.

К первой группе относится сингенетичный кремнезем. Он встречается в виде: а) колломорфных, метаколлоидных сфер и полусфер на стенках пустот; б) глобулярных, микроглобулярных, глобулярно-пластинчатых и агрегатно-глобулярных форм, состоящих из тонких изогнутых, связанных между собой пластинок или глобул (размером 0.5–3.0 мкм) почти правильной шаровой формы, а образуемые ими агрегаты формируют жесткий каркас породы; в) скрытокристаллических агрегатов кремнезема на фоне основной массы, состоящей из углерода.

Вторая группа – эпигенетичный кремнезем, образующий кристаллы без четких граней, заполняющие трещины синерезиса в лидите. Авторы работы [Медведев и др., 1998] подчеркивают присутствие в лидитах признаков коллоидной природы кремнезема, к которым относятся трещины синерезиса, метаколломорфная, глобулярная и смешанная формы, блоковая (ступенчатая) структура, сложные агрегаты в виде бесформенных “палочек”. Цитируемые выше авторы считают, что лидиты сформировались из органо-кремнистых гелеподобных, насыщенных водой осадков во время гидротермальной деятельности, сопровождающей вулканическую активность.

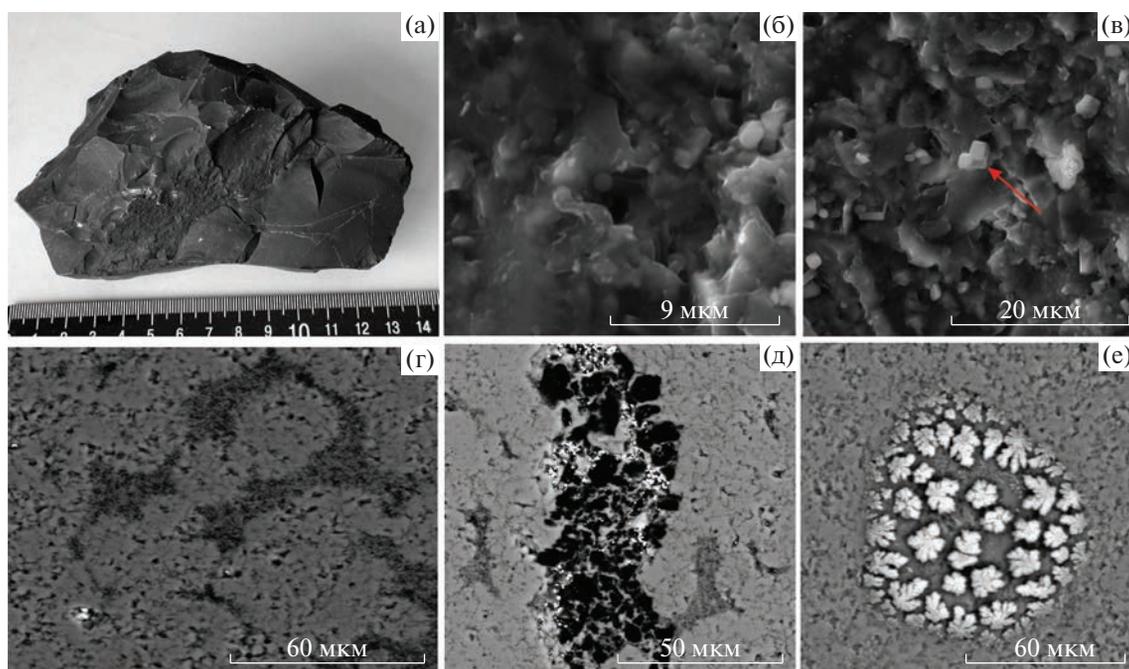


Рис. 3. Лидиты.

а – общий облик лидита, б, в – метакolloморфно-глобулярная структура лидита (изображение на СЭМ, детектор рассеянных электронов), стрелка указывает на микрокристаллы сильвина, г, д – шунгитовое вещество в лидитах, е – выделения солей KCl и NaCl в лидите (изображение на СЭМ, детектор обратного рассеивания электронов).

Данный вывод поддерживают [Melezhik et al., 2013; Čtne et al., 2013a, б]. Эти авторы утверждают, что мощные горизонты кремнистых пород могли быть сформированы при поступлении кремнезема с гидротермами на морское дно, а появление массивных кремней и конкреций свидетельствует о мобилизации кремнезема уже после осаждения. В качестве дополнительного доказательства подвижности кремнезема после осаждения они указывают на присутствие в разрезах окремненных аргиллитов. Действительно, в районе Шуньги доломит-кремневые образования мощностью более 6 м перекрывают аргиллиты. Отмечается, что кремни в этом интервале имеют переходные, замещающие контакты с доломитом. На основании этого факта авторы работы [Joosu et al., 2015] предположили, что кремни образовались из-за подвижности кремнезема с участием относительно высокотемпературных флюидов. В качестве дополнительного подтверждения своего вывода они указали на наличие кремнистых прожилков. Так как подобные прожилки в районе Шуньги не зафиксированы ниже доломит-кремневого интервала, сделан вывод о латеральном потоке флюида, контролирувавшем подвижность кремнезема.

Шунгитовое вещество, которое фиксируется в лидитах, является сингенетическим, так как изотопный состав углерода лидитов соответствует их стратиграфическому положению. Величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ лидитов месторождения Шуньга (среднее по трем

образцам месторождения) равна -33.34‰ vs PDB [Buseck et al., 1997; Melezhik et al., 1999], а по данным [Галдобина и др., 1984] $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ равно -32.0‰ vs PDB.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Внешне лидиты – черные, массивные породы с раковистым изломом (рис. 3а). Петрографически они состоят из глобул кремнезема различного размера, погруженных в шунгит-кварцевую массу. Глобулы, группируясь, образуют глобулярно-сгустковую структуру (см. рис. 3б, 3в). Участки между ними выполнены криптокристаллическим кварцем. Встречаются участки, выполненные шунгитом (см. рис. 3г, 3д). В лидитах Тетюгино встречены кубические кристаллы и “каплеобразные” выделения соли (см. рис. 3в, 3е).

Кремнезем, преобладающий в шлифах, покрыт углеродной пленкой, на что указывает постоянное присутствие углерода в химическом составе кварца (в атомных количествах, %) – C = 16.48–56.34%, O = 29.48–56.14%, Si = 14.18–27.38%). Данные рамановской спектроскопии подтверждают, что кремнезем в лидитах представлен исключительно кварцем, наряду с ним постоянно отмечается углерод с пиками $D_1 \sim 1350 \text{ см}^{-1}$ и $G \sim 1585 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4).

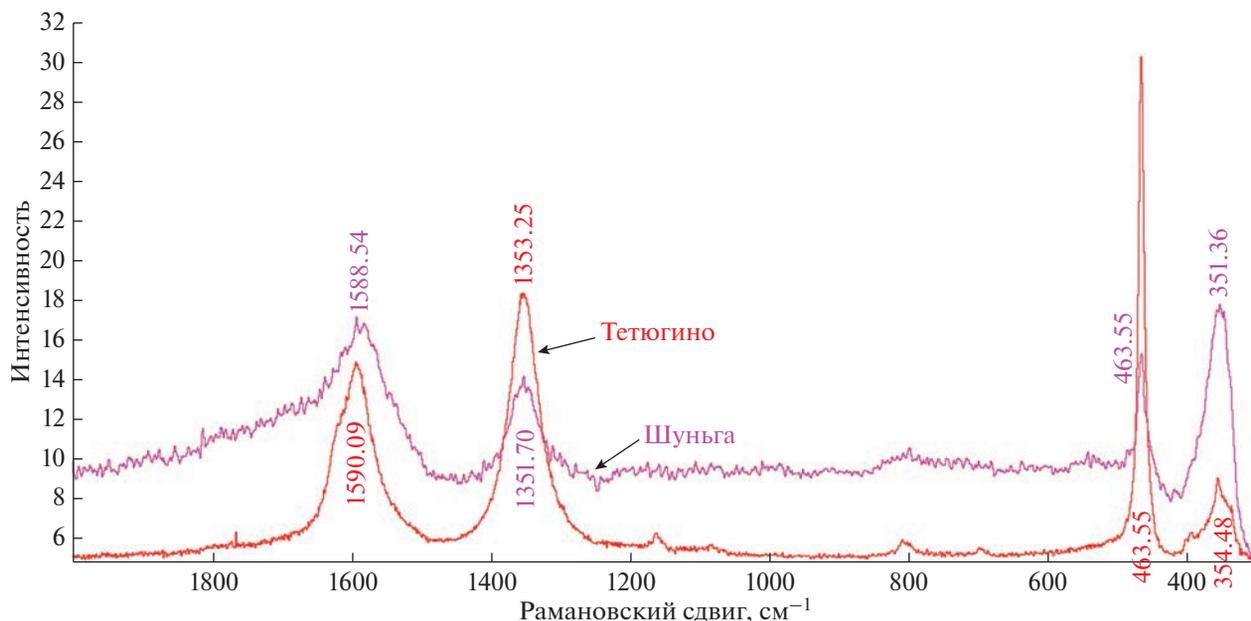


Рис. 4. Рамановские спектры лидитов участков Тетюгино и Шуныга с пиками углерода и кварца.

В составе лидитов отмечается ничтожно малое количество глинистого вещества, на что указывает присутствие в химическом составе (в атомных количествах, в %): Al до 0.07–1.70%, K до 0.03–1.51%), Na – 0.12–0.28%. Иногда в глинистом веществе присутствует Cl до 0.08–0.11%, возможно, входящий в состав сильвина, так как его отдельные кристаллы фиксируются в шлифах (см. рис. 3в). В микротрещинах зерен перекристаллизованного кварца, также покрытых углеродистым веществом, присутствует глинистое вещество, превращенное в серицит.

Кремнезем постоянно сопровождается углеродистым веществом и глинистой примесью. При возрастании толщины углеродистого покрытия в атомном составе кремнезема фиксируется мало Si, при этом увеличивается присутствие глинистой примеси. В ничтожном количестве отмечается сера. В отдельных образцах лидита присутствуют наряду с кубиками сильвина (см. рис. 3в) незначительная примесь Zn-содержащего доломита (?). Встречены редкие зерна пирита размерностью 1–3 мкм. Лишь в обр. T2 отмечена его обильная рассеянная вкрапленность.

Рентгенофлуоресцентный анализ проб, исследуемых лидитов участков Тетюгино и Шуныга показал существенное преобладание в их составе кремнезема, что согласуется с их минеральным составом (табл. 1). Средние содержания всех основных оксидов лидитов в обоих участках сходны, за исключением оксида магния, концентрация которого в лидите из Шуныга в два раза выше, чем в лидите из разреза Тетюгино. Ни в одной из

анализируемых проб не отмечено присутствия MnO и S.

В лидитах участка Шуныга содержание SiO₂ изменяется в пределах 91–96 вес. % при содержании C_{орг} равным 3–9.3 вес. %. В их химическом составе было зафиксировано присутствие Al₂O₃ в количестве 0.11–1.82 вес. %, K₂O от 0.10 до 0.67 вес. % и Na₂O от менее 0.01 до 0.10 вес. %, TiO₂ – от 0 до 0.18 вес. %. Содержание FeO попадает в интервал 0–1.19 вес. %, Fe₂O₃ изменяется от 0.08 до 1.99 вес. % [Геология ..., 1982].

Для большинства микроэлементов в лидитах обоих участков отмечены близкие значения концентраций, за исключением Li, Co, Cu, Zn, As, Sr, Y, Mo, Cs, Ba, U (табл. 2). Фосфор в исследуемых лидитах находится в концентрации ниже пределов обнаружения. Лишь в образцах T2-1 его содержание достигает 124.4 ppm, в T2-2 – 150.40 ppm и T3 – 11.35 ppm. В образцах Шуныги фосфор определен в ШЗ-1 (19.00 ppm) и ШЗ-2 (14.54 ppm), что значительно меньше кларка фосфора для кремнистых пород верхней континентальной коры [Григорьев, 2009].

Содержания Sc, Ni, Zn, Cr в лидитах обоих участков в несколько раз ниже кларка, Ti, Mn, Rb, Sr, Ba, Hf, Th в сотни раз меньше, чем величина кларка для кремниевых образований верхней континентальной коры. Если сравнивать породы двух участков, то в лидитах Тетюгино средние содержания Co, U близки кларку, а в лидитах Шуныги содержания этих микроэлементов в два раза меньше кларкового. Превышают кларк в лидитах обоих районов концентрации Cu, As, мак-

Таблица 1. Химический состав лидитов участков Тетюгино и Шуньга, вес. %

Пробы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	п.п.п.
T1-1	94.74	0.00	0.40	0.89	0.13	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	2.51
T1-2	96.20	0.00	0.28	0.64	0.11	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	2.46
T2-1	95.34	0.02	0.50	0.95	0.12	0.00	0.07	0.00	0.10	0.02	0.00	2.91
T2-2	95.00	0.02	0.51	0.94	0.06	0.00	0.07	0.17	0.09	0.02	0.00	2.84
T3-1	96.56	0.01	0.41	1.05	0.20	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00	0.00	1.51
T3-2	96.68	0.00	0.39	0.74	0.29	0.00	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00	1.60
T1	95.97	0.00	0.34	0.50	0.09	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	2.65
T3	96.77	0.00	0.32	0.99	0.11	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	1.30
Тсред	95.91	0.01	0.39	0.84	0.14	0.00	0.06	0.02	0.06	0.01	0.00	2.22
Ш1-1	94.86	0.01	0.34	0.77	0.38	0.00	0.05	0.00	0.10	0.00	0.00	2.63
Ш1-2	95.34	0.01	0.38	0.81	0.41	0.00	0.07	0.00	0.11	0.00	0.00	2.59
Ш2-1	94.64	0.01	0.40	0.65	0.40	0.00	0.13	0.00	0.06	0.00	0.00	3.16
Ш2-2	94.98	0.01	0.44	0.53	0.39	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00	0.00	3.23
Ш3-1	96.05	0.00	0.36	0.69	0.10	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	2.04
Ш3-2	96.06	0.00	0.36	0.80	0.11	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00	0.00	2.15
Ш1	94.90	0.01	0.34	0.81	0.40	0.00	0.05	0.00	0.10	0.00	0.00	3.00
Ш2	94.40	0.01	0.38	0.78	0.26	0.00	0.05	0.00	0.07	0.00	0.00	3.60
Шсред	95.15	0.01	0.38	0.73	0.31	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00	0.00	2.80

Примечание. Fe₂O₃* – общее содержание окислов железа; п.п.п. – потери при прокаливании.

симальное превышение отмечается для пород Тетюгино. Содержание Li в лидитах Тетюгино попадает в интервал 1.27–1.67 ppm, в лидитах Шуньги изменяется в пределах 1.57–3.67 ppm. Концентрации Rb, Sr в образцах из Тетюгино ниже, а Zr и P выше, чем содержания этих элементов в лидитах Шуньги (см. табл. 2). Приведенные данные позволяют утверждать о преобладании, хотя и неярко выраженном, в лидитах участка Тетюгино биофильных элементов (P, Co, Cu, Mo, V, Ba), а в лидитах Шуньги – литогенных (Li, Rb, Cs).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для кремнезема лидитов доказывалось хемогенное происхождение, а для шунгита входящего в их состав, – биогенное [Medvedev et al., 2001; Медведев, 2009]. Доказательство коллоидной природы кремнезема лидитов на основе анализа их структурно-текстурных особенностей приведено также в работах [Филиппов и др., 1998; Филиппов, 2002; Атлас ..., 2006]. Взаимодействие кремнистого геля и органического вещества (ОВ) привело к тому, что выделения кремнезема окружались оболочкой ОВ. Это подтверждается как при изучении структурно-текстурных особенностей, так и данными химического состава кремнезема лидитов (табл. 3).

Слабая раскристаллизованность кремнистой составляющей в лидитах объясняется присутствием в них ОВ [Медведев и др., 1998]. Пленки органического вещества препятствовали “старению” геля и последующей его кристаллизации. Судя по данным химического состава (табл. 4), в межкремнеземистом пространстве присутствует примесь глинистого материала, частично превращенного в серицит. В процессе гидрослюдитизации мог появиться дополнительный источник кремнезема, который в виде крупных идиоморфных зерен новообразованного кварца заполнял поры (?) органо-кремнистого субстрата, что отмечалось в работах [Горлов, 1984; Филиппов, 2002]. В исследуемых нами образцах лидитов кристаллов новообразованного кварца не отмечено. В их минеральном составе фиксируются микронных размерностей зерна KCl и смеси (Na, K)Cl.

Авторы работ [Медведев и др., 1998; Šrnc et al., 2013a, b; Melezhik et al., 1999] считают, хотя это и не доказано, что кремнезем, необходимый для образования лидитов, поступал в органо-кремнистые гелеподобные, насыщенные водой осадки, во время гидротермальной деятельности, сопровождающей вулканическую активность, имевшую место в людиковийское время в Онежской структуре. Однако, по данным работы [Онежская ..., 2011] магматическая активность в Северо-Онежском синклинии в указанное время была проявлена преимущественно в силловой фации.

Таблица 2. Содержание микроэлементов, включая редкоземельные, и величина отдельных геохимических показателей в лититах участков Тетюгино и Шуньга (в ppm)

	Li	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb
T1-1	1.45	2.15	56.26	22.99	11.98	41.66	0.74	14.89	26.62	5.68	18.01	1.43
T1-2	<PO	1.97	42.42	20.67	8.72	27.72	0.46	10.63	18.57	4.88	17.42	1.09
T2-1	1.67	2.04	121.30	45.19	12.42	31.79	2.15	17.95	34.59	25.59	96.84	1.83
T2-2	1.47	1.99	116.30	41.78	13.34	35.15	2.14	20.10	39.23	26.85	68.60	1.81
T3-1	1.65	1.97	70.61	13.31	16.51	48.71	1.42	14.26	15.96	7.06	15.54	1.45
T3-2	1.38	1.86	52.11	13.04	17.68	30.78	1.26	16.57	18.23	9.55	15.69	1.44
T1	1.53	1.98	43.93	23.29	11.31	22.40	0.48	9.71	11.22	4.08	12.58	1.34
T3	1.27	1.98	34.68	9.88	8.55	46.43	1.11	11.64	17.25	6.95	14.31	1.30
Ш1-1	3.20	1.80	67.32	24.63	9.96	37.93	0.64	13.13	12.40	6.77	6.11	3.99
Ш1-2	3.67	1.93	70.48	26.50	13.85	36.19	0.67	14.62	13.06	7.36	7.64	4.29
Ш2-1	2.91	1.88	52.24	16.52	20.96	28.03	1.07	16.93	13.09	11.39	16.92	2.46
Ш2-2	3.26	1.93	65.93	17.44	17.79	23.22	0.98	15.65	15.36	14.21	16.25	2.88
Ш3-1	1.86	1.98	40.42	8.19	7.73	34.24	0.63	6.42	13.55	4.29	<PO	1.31
Ш3-2	1.57	1.88	51.08	8.67	8.38	38.97	0.66	6.66	12.66	4.99	6.55	1.44
Ш1	3.13	1.89	51.79	24.64	10.68	38.26	0.69	12.37	10.27	5.68	7.08	3.63
Ш2	2.35	1.88	51.33	14.20	10.69	35.47	0.64	11.62	12.19	7.82	11.99	2.89
	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cs	Ba	Hf	Pb	Th	U
T1-1	0.97	0.61	1.76	0.32	40.56	0.86	0.13	5.65	<PO	3.26	0.13	2.13
T1-2	0.72	0.38	1.10	0.23	35.47	0.54	0.11	4.35	0.04	4.08	0.10	1.65
T2-1	1.03	1.89	3.03	0.60	51.96	0.27	0.12	12.47	0.12	4.28	0.17	4.09
T2-2	1.18	1.80	4.11	0.55	44.42	0.24	0.14	10.95	0.14	3.75	0.27	4.09
T3-1	1.07	0.41	1.77	0.24	11.65	0.25	0.14	5.59	0.06	2.42	0.08	1.53
T3-2	1.12	0.41	1.55	0.19	13.90	0.21	0.14	12.69	0.06	3.04	0.10	1.88
T1	0.98	0.26	0.75	0.25	28.92	0.18	0.11	5.60	0.02	2.47	0.09	1.54
T3	0.96	0.31	1.14	0.18	11.74	0.21	0.12	5.82	0.05	2.35	0.06	1.50
Ш1-1	2.97	0.16	0.89	0.25	5.07	0.18	0.50	4.32	0.03	2.10	0.06	0.58
Ш1-2	2.66	0.21	1.28	0.28	5.42	0.17	0.53	4.74	0.04	2.03	0.07	0.98
Ш2-1	1.43	0.35	0.78	0.12	7.81	0.17	0.33	2.42	0.03	2.14	0.07	1.28
Ш2-2	1.23	0.36	0.97	0.15	8.75	0.13	0.36	4.73	0.04	2.48	0.10	1.41
Ш3-1	2.25	0.43	2.16	0.23	6.95	0.20	0.14	6.11	0.04	2.19	0.10	1.23
Ш3-2	3.03	0.47	2.64	0.31	6.71	0.23	0.12	6.74	0.05	2.23	0.10	1.26
Ш1	0.68	0.15	0.81	0.12	5.60	0.12	0.48	2.44	0.03	1.83	0.07	0.82
Ш2	1.06	0.22	0.80	0.16	6.84	0.26	0.36	3.87	0.04	2.50	0.12	1.18
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
T1-1	0.64	1.05	0.12	0.48	0.09	<PO	0.09	0.02	0.08	0.02	0.07	0.01
T1-2	0.36	0.58	0.07	0.29	0.05	0.02	0.04	0.01	0.06	0.01	0.04	0.01
T2-1	0.67	1.31	0.17	0.83	0.22	0.04	0.24	0.04	0.26	0.06	0.18	0.03
T2-2	0.93	1.70	0.23	1.07	0.26	0.06	0.25	0.04	0.27	0.06	0.17	0.02
T3-1	0.35	0.71	0.09	0.35	0.06	0.02	0.07	0.02	0.06	0.02	0.04	0.01
T3-2	0.30	0.59	0.06	0.32	0.06	0.02	0.05	0.01	0.06	0.02	0.05	<PO
T1	0.28	0.51	0.07	0.22	0.06	<PO	0.05	0.01	0.04	0.02	0.04	0.01
T3	0.28	0.56	0.06	0.27	0.05	0.01	0.05	<PO	0.04	0.01	0.03	<PO
Ш1-1	0.37	0.62	0.07	0.29	0.02	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.03	<PO
Ш1-2	0.40	0.66	0.07	0.31	0.04	<PO	0.05	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01
Ш2-1	0.15	0.23	0.04	0.18	0.03	0.01	0.05	<PO	0.04	0.02	0.03	0.01
Ш2-2	0.25	0.43	0.06	0.22	0.05	0.02	0.06	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01
Ш3-1	0.34	0.65	0.08	0.29	0.06	<PO	0.06	0.01	0.06	0.02	0.03	<PO
Ш3-2	0.55	0.97	0.11	0.42	0.08	<PO	0.05	0.01	0.05	0.02	0.04	0.01
Ш1	0.12	0.20	0.02	0.09	<PO	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.02	<PO
Ш2	0.22	0.40	0.05	0.16	0.05	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01

Таблица 2. Окончание

	Yb	Lu	Ce/La	Y/Ho	Eu*	Ce*	Mo/Mn	Zr/Y	Ni/Co	V/V + Ni	LREE	HREE
T1-1	0.06	0.01	1.7	26	—	0.8	0.97	2.9	20	0.61	2.37	0.36
T1-2	0.04	0.01	1.6	29	1.6	0.8	1.28	2.9	23	0.66	1.36	0.22
T2-1	0.15	0.03	2.0	33	0.8	0.9	1.63	1.6	8	0.72	3.23	0.99
T2-2	0.17	0.03	1.8	28	1.0	0.8	1.26	2.3	9	0.68	4.25	1.02
T3-1	0.04	0.01	2.0	26	1.3	0.9	0.24	4.3	10	0.48	1.59	0.25
T3-2	0.05	<PO	1.9	23	1.4	0.9	0.45	3.8	13	0.44	1.34	0.23
T1	0.02	0.00	1.8	16	—	0.8	1.29	2.9	20	0.71	1.13	0.18
T3	0.03	0.01	2.0	28	1.2	0.9	0.25	3.7	10	0.46	1.24	0.17
Ш1-1	<PO	0.01	1.7	23	2.0	0.8	0.13	5.5	21	0.65	1.40	0.12
Ш1-2	0.02	0.00	1.6	26	—	0.8	0.15	6.2	22	0.64	1.49	0.16
Ш2-1	0.03	0.01	1.5	24	0.6	0.7	0.28	2.2	16	0.49	0.64	0.18
Ш2-2	0.03	0.01	1.7	26	1.3	0.8	0.38	2.7	16	0.53	1.02	0.21
Ш3-1	0.05	0.01	1.9	29	—	0.9	0.20	5.0	10	0.56	1.42	0.23
Ш3-2	0.04	0.01	1.8	29	—	0.9	0.17	5.6	10	0.57	2.12	0.23
Ш1	0.01	<PO	1.7	38	—	0.8	0.15	5.3	18	0.67	0.45	0.08
Ш2	0.02	0.01	1.8	24	1.5	0.9	0.19	5.1	18	0.55	0.88	0.14

Примечание. Образцы участков: д. Тетюгино (Т1-1–Т3), п. Шуньга (Ш1-1–Ш2); <PO – концентрация элемента ниже предела обнаружения $Ce^* = Ce_{NASC}/(La_{NASC}Pr_{NASC})^{1/2}$, $Eu^* = Eu_{NASC}/(Sm_{NASC}Gd_{NASC})^{1/2}$, $LREE = \sum(La-Eu)$, $HREE = \sum(Gd-Lu)$.

Таблица 3. Химический состав кремнезема лидитов (в атомных количествах, %) по данным микрозондового анализа

Элемент	Номера точек в образце						
	1	2	3	4	5	6	7
C	35.78	42.07	28.34	16.48	24.08	13.56	39.92
O	43.00	39.22	48.30	56.14	50.77	57.25	40.55
Si	21.22	18.72	23.35	27.38	25.15	29.18	19.53
Σ	100	100.01	99.99	100	100	99.99	100

Ареолы влияния даек и силлов на осадочные породы не превышают первых метров контактовых зон [Santos et al., 2009]. В.Б. Курносов и Ю.И. Коновалов, изучавшие изменения минерального и химического состава силлов при внедрении их в

осадочный покров пришли к выводу, что силлы мощностью в десятки метров не оказывают заметного геохимического влияния на изменение вмещающих осадков [Курносов, Коновалов, 2022]. Во вмещающие осадки, по их данным, мо-

Таблица 4. Химический состав межкремнеземистых участков (в атомных количествах, %) по данным микрозондового анализа

Элемент	Номера точек в образце							
	8	9	11	12	13	14	15	16
C	26.06	25.97	19.57	19.36	25.26	24.34	24.61	22.87
Na	0.12				0.27			
Al	0.07	0.07	0.33	0.34	1.35	0.11	1.11	0.46
Si	7.11	7.29	12.1	13.49	6.12	8.88	7.36	9.92
Cl	0.08				0.13		0.05	
K	0.04	0.03	0.22	0.18	1.29	0.05	0.84	0.32
O	66.52	66.64	66.82	66.55	65.58	66.62	66.02	66.43
Σ	100	100	99.04	99.92	100	100	99.99	100

гут мигрировать K_2O , MnO , P_2O_5 , Na_2O из силлов, мощность которых не превышает 4.5 м. В разрезе заонежской свиты вблизи районов Шунги и Тетюгино присутствуют силлы³, мощность которых превышает десятки метров. Результаты физико-химического моделирования на примере магматогенно-гидротермальной системы позволили прийти к выводу, что от магматического очага, находящегося на значительной глубине и поставляющего продукты вулканизма, значительных поступлений элементов в гидротермальном растворе (помимо Ca , Zn , Ag , Pb) в образующиеся осадки не происходит [Васильев и др., 2010]. В исследуемых лидитах эти элементы находятся в нижекларковых концентрациях.

Таким образом, утверждать о связи поступления микроэлементов с глубинными магматогенными гидротермами нельзя. Если согласиться с точкой зрения о синхронном базальтовом вулканизме в Онежской структуре во время формирования лидитов [Онежская ..., 2011], то в последних должны присутствовать повышенные Fe , Cr , Ti , V , что не наблюдается. Наличие локальных очагов основного вулканизма должно было бы обеспечивать также поступление в бассейн седиментации пирокластического материала, последующий гальмиролиз которого привел бы к повышенным содержаниям указанных микроэлементов.

Не исключено, что в данном случае имело место поступление микроэлементов с газовой фазой при вулканизме, которая состоит из паров H_2O , CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , HCl , As , N_2 и др. Хотя большая часть их уходит в атмосферу, но они могут частично переходить в водный раствор и поставлять свои элементы в образующиеся осадки. Это можно подтвердить исследованием газовой-жидких включений в исследуемых лидитах, но нами они обнаружены не были.

Содержание петрогенных элементов в лидитах низкое, что фиксируется в их химическом составе (см. табл. 1) и нижекларковом содержании большинства микроэлементов (см. табл. 2). Например, в химическом составе лидитов оксид Mn не присутствует, а по данным ICP MS Mn и Fe находятся в нижекларковой концентрации. Mn и Fe , присутствующие в составе лидитов, можно рассматривать как результат гидрогенного осаждения взвесей, содержащих аморфный кремнезем. Тогда, учитывая, что оксиды и гидроксиды Fe , Mn сорбируют Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , HPO_4^{2-} , VO_4^{2-} , $NaAsO_4^{2-}$ [Русаков, 2014] следует ожидать повышенных концентраций и парных корреляций между этими элементами, что в действительности

не наблюдается. Отмечена лишь прямая корреляция $V-Mo$ (биофильных элементов) с коэффициентом достоверности 0.82 для лидитов Тетюгино.

Низкие Mn и Fe могут быть связаны с тем, что при окислении органического вещества создается дефицит кислорода и идет понижение pH . При этом происходит восстановление Mn^{4+} до Mn^{2+} и миграция последнего в иловые воды. Миграцию Mn в диагенезе углеродистых осадков отмечали [Юдович, Кетрис, 2013]. При достижении условий повышенного содержания кислорода, марганец переоткладывается [Tribovillard et al., 2006]. На диагенетические условия обогащения марганцем указывали также [Calvert, Pederson, 2007]. При понижении pH происходит и десорбция Fe [Гурский, 2005]. Это должно привести к повышенным содержаниям указанных элементов в породах, залегающих в разрезе ниже лидитов. Действительно, в шунгитах и доломитах, ассоциирующихся с лидитами и залегающими ниже по разрезу, наблюдаются участки ожелезнения, а также фиксируются повышенные содержания как Mn , так и Fe . Подобные участки, концентрирующие гидроокислы железа, встречаются в горизонте лидитов участка Тетюгино, где они приурочены к зонам трещиноватости, что скорее указывает на их более молодой возраст, не связанный непосредственно с формированием лидитов.

В процессе диагенеза Mn и Fe разъединяются, а учитывая их восстановление при разных редокс-условиях [Юдович, Кетрис, 2013; Calvert, Pederson, 2007], Fe обогащаются осадки, находящиеся в разрезе ниже осадков, обогащенных марганцем. Однако в разрезе лидитов подобных Mn и Fe -горизонтов не обнаружено.

Ti наряду с Al является литогенным элементом. Для лидитов Тетюгино отмечены парные корреляционные связи Ti и Y , Nb , Zr с высокими значениями коэффициентов достоверности (0.87–0.93), что можно рассматривать как указатель на поступление в бассейн седиментации в это время материала с суши. Различие микроэлементного состава сходных пород рассматриваемых участков заключается в том, что в лидитах Тетюгино преобладают биофильные элементы, а в лидитах Шунги – литогенные.

Как отмечалось выше, содержания большинства микроэлементов, за исключением Cu , As и частично урана (для двух проб участка Тетюгино), в образцах лидитов двух районов находятся значительно ниже их кларковых концентраций для кремнистых пород верхней континентальной коры [Григорьев, 2009]. Если принять за кларк Mo значение, равное 2.6 ppm и приведенное в работе [Беус, Григорян, 1975] для сланцев, то содержание молибдена в лидитах Тетюгино повышено в 4–11 раз, доходя до значения 51.96 ppm. В сход-

³ $U-Pb$ (ID-TIMS) изотопное датирование бадделеита, выделенного из долеритов, позволило оценить их возраст ($^{207}Pb/^{206}Pb$) в 1999.9 ± 4.0 млн лет [Степанова и др., 2022].

ных образованиях Шуньги концентрация Мо не выходит за пределы 5.07–8.75 ppm, превышая кларк в 2–3 раза. Учитывая данные [Scott, Lyons, 2012], что при содержании Мо >30 ppm условия осадконакопления являются эвксинными, а при концентрации Мо в пределах 1–30 ppm условия соответствуют бескислородным неэвксинным, можно утверждать, что условия осадконакопления в Тетюгино и Шуньге были различны.

Адсорбентами тяжелых металлов в современных гидротермальных полях являются преимущественно сульфиды железа, меди и цинка [Новикова и др., 2020]. Авторы цитируемой работы указывают на низкую прочность адсорбированных катионов тяжелых металлов с основными структурными элементами минералов, что способствует их извлечению в кислой среде. К природным сорбентам наряду с сульфидами и близкому к нему по значениям обменной емкости гематиту, относятся также слоистые алюмосиликатные минералы – флогопит, каолинит и хлорит, на поверхности которых происходит поглощение катионов металлов [Новикова и др., 2020]. В изучаемых лидитах содержится ничтожное количество указанных минералов, поэтому большинство микроэлементов находится в них в нижекларковых концентрациях, повышаясь лишь в образцах с распыленным пиритом.

Учитывая, что при поступлении высокотемпературного гидротермального раствора в холодные воды или обводненные осадки осаждение химических элементов происходит преимущественно с сульфидами, мы можем утверждать, что минеральный и микроэлементный состав не указывают на значительное поступление микроэлементов при формировании лидитов участков Тетюгино и Шуньга с гидротермами. Кроме того, постоянное присутствие в лидитах шунгитового вещества должно было бы способствовать осаждению Fe (а также Al, Mn, Ti, Pb, P.З.Э.) из-за коагуляции и флокуляции органических и органоминеральных коллоидов [Гордеев, 2012].

Если обратиться к геохимическим маркерам, свидетельствующим о наличии в осадочных породах эксгальционного материала, то величина Ce/La менее 2 и для лидитов Тетюгино, и Шуньги. Такие низкие показатели данного отношения считают указателем на влияние гидротерм при формировании данных образований [Шатров, Войцеховский, 2009]. Но величины других геохимических маркеров этому противоречат. Так Zr/Hf отношение не подтверждает заметного присутствия в лидитах гидротермального материала. Ее величина для лидитов Тетюгино не превышает 32.6 (среднее – 27.1), для лидитов Шуньги среднее значение Zr/Hf равно 32 и только для двух образцов эта величина достигает величин 49 и 50.3. Y/No отношение для лидитов Тетюгино не

выходит за пределы 16–33, а для лидитов Шуньги попадает в интервал 23–28, что близко к величине этого отношения в NASC и что исключает заметное влияние гидротерм при формировании кремнистых пород рассматриваемых участков. Наряду с величинами концентраций микроэлементов в рассматриваемых лидитах (см. табл. 2) это указывает на отсутствие заметного поступления рассеянных элементов с гидротермами в момент формирования кремнистых отложений.

Переносу кремнезема способствует щелочная среда, а его осаждение происходит в кислой среде [Кузнецов, 2011]. По данным [Камбалина, 2015] гель кремнезема образуется при pH от 5 до 6. При pH выше 7 гель не образуется, при таких условиях частицы кремнезема заряжаются, что приводит лишь к их укрупнению. При заметном поступлении гидротерм непосредственно в районы формирования лидитов должно бы было происходить метасоматическое изменение толщ доломитов, подстилающих лидиты. Однако, изменений в доломитах не зафиксировано, границы доломитов и лидитов – четкие и резкие.

Редкоземельные элементы

Содержание редких земель в лидитах обоих районов низкое (см. табл. 2). Суммарное содержание легких и тяжелых (в скобках) редких земель для лидитов Тетюгино и Шуньги заметно отличается. Если LREE (HREE) в лидитах Тетюгино составляет 1.13–4.25 (0.17–1.02 ppm), то для лидитов Шуньги эти цифры – 0.45–2.12 (0.08–0.23 ppm). При микронзондовом исследовании лидитов не было обнаружено присутствия в них минералов-концентраторов редкоземельных элементов (PЗЭ). Учитывая, что в процессе осадконакопления редкие земли концентрируются в терригенной примеси осадка, можно утверждать об отсутствии заметного привноса материала с питающей провинции.

В работе [Ромашкин и др., 2014] показаны спектры распределения редких земель для углеродсодержащих пород Онежской структуры и, в частности, спектр лидита, отобранного из разреза Максовской залежи шунгитов. Авторы, к сожалению, не привели данных, по которым были построены спектры. Судя по рисунку приведенного в работе спектра (нормализовано по примитивной мантии), лидит, при незначительном суммарном содержании лантаноидов, характеризуются небольшим преобладанием тяжелых редких земель и отсутствием любых аномалий, что не согласуется с нашими данными. Исследуемые нами лидиты содержат редкоземельные элементы на уровне 0.01–0.1 от их содержания в североамериканском сланце (NASC), характеризуются отсутствием минералов-концентраторов PЗЭ и незна-

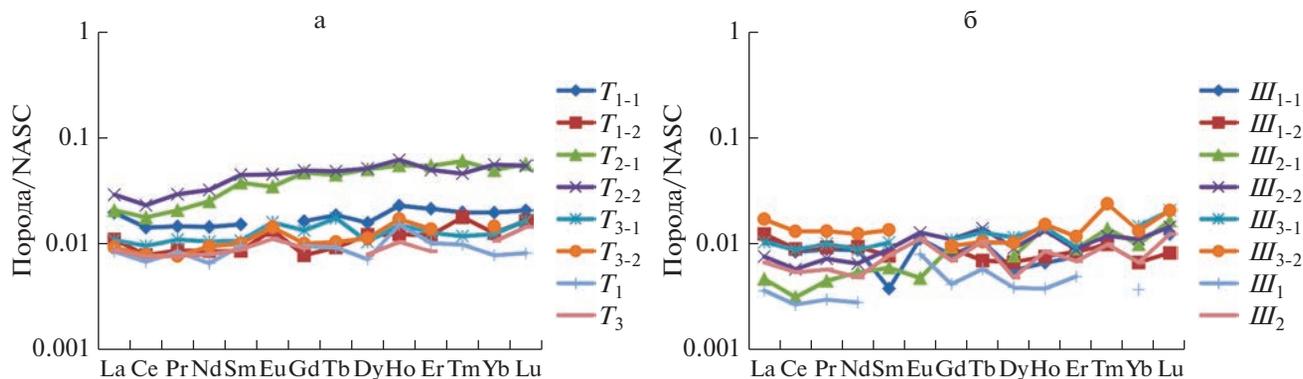


Рис. 5. Спектры редкоземельных элементов в лидитах Тетюгино и Шуньга. Нормировано по североамериканскому сланцу NASC [Gromet et al., 1984].

чительными по величине аномалиями Ce, Gd, частично Eu (см. табл. 2).

Для рассматриваемых образований Онежской структуры отмечается незначительная отрицательная Ce аномалия, не обусловленная положительной аномалией La, т.к. величина $Pr^* = Pr_{NASC} / (0.5Ce_{NASC} + 0.5Nd_{NASC}) \geq 1$. Величина аномалии Ce^* попадает в интервал 0.8–0.9 для лидитов Тетюгино и 0.7–0.9 для лидитов Шуньги. Небольшая отрицательная Ce-аномалия указывает на близкие к восстановительным условия при формировании кремнистых отложений.

Для лидитов Тетюгино величина Gd-аномалии находится в пределах 0.9–3.1, а для подобных образований Шуньги изменяется от 0.7 до 4.8. Для расчета величины Gd-аномалии используют различные формулы (см. ссылки в статье [Louis et al., 2020]), в данной статье аномалия гадолиния была рассчитана по Sm и Tb: $Gd^* = Gd_{NASC} / (0.33Sm_{NASC} + 0.67Tb_{NASC})$ [Webb, Kamber, 2000]. Считается, что положительная Gd^* -аномалия [Ling et al., 2013], как и положительная La-аномалия, характерны для осадков, формировавшихся в равновесии с морской водой, а ее высокие значения указывают на то, что среда при формировании лидитов не была насыщена кислородом [Ge et al., 2013].

Присутствует как небольшая отрицательная, так и значительная положительная Eu-аномалия: $Eu^* = 0.8–1.4$ для лидитов Тетюгино и $Eu^* = 0.6–2.0$ для лидитов Шуньги (см. рис. 4, табл. 2). Положительная Eu-аномалия часто рассматривается как результат гидротермального воздействия на осадки [Johannessen et al., 2017], но она может быть связана и со сменой кислородных/бескислородных условий без влияния флюидов [Rodler et al., 2016].

Учитывая, что для металлоносных осадков открытых частей современного океана, связанных с гидротермальной деятельностью, отмечается на-

личие отрицательных Ce-аномалий, относительное обогащение тяжелыми РЗЭ, отсутствие положительной Eu-аномалии [Маслов и др., 2003], мы не можем утверждать о присутствии гидротерм в местах непосредственного формирования лидитов.

В современных глубоководных илах обнаружены высокие содержания лантаноидов [Takaya et al., 2018]. При отсутствии минералов-концентраторов редкоземельных элементов они накапливаются при сорбции глинистыми осадками. Однако в исследуемых лидитах глинистая примесь присутствует в ничтожном количестве.

Возможные условия осадконакопления

Обстановки формирования углеродсодержащих осадочных пород обстоятельно рассмотрены в работе [Юдович, Кетрис, 2015]. Для выяснения условий осадконакопления в древних седиментационных бассейнах используют геохимические показатели [Маслов и др., 2003]. В качестве подобного индикатора условий осадконакопления предлагают отношение Mo/Mn [Холодов, Недумов, 1991]. Его значения в лидитах Тетюгино не выходят за пределы 0.24–1.63; в лидитах Шуньги величина Mn/Mo находится в интервале 0.13–0.38. Подобные величины Mn/Mo отношения указывают на бескислородные эвксинные условия в обоих участках.

Учитывая граничные значения для Mo [Scott, Lyons, 2012], можно предположить отличающиеся условия осадконакопления участков Тетюгино и Шуньга: эвксинные (отсутствие кислорода при одновременном присутствии H_2S) для первого и бескислородные неэвксинные для второго. При эвксинных условиях осадконакопления наблюдается обогащение осадочной породы U, Mo, V [Tribovillard et al., 2006]. Исследуемые лидиты обогащены Mo, и в двух пробах из Тетюгино повышено относительно кларка содержание урана. Ванадий содержится в лидитах в десятки раз

меньше его концентрации в NASC. Это позволяет предположить существование бескислородных неэвксинных обстановок в районе Шуньги и чередование эвксинных и бескислородных неэвксинных условий в районе Тетюгино. Подобная смена обстановок должна была приводить к избирательному осаждению Fe, что фиксируется присутствием в отдельных образцах лидитов Тетюгино распыленного пирита.

Величина показателя $V/V + Ni$, применяемого для определения обстановки осадконакопления, для лидитов Тетюгино попадает в пределы 0.44–0.72 и для сходных образований Шуньги не выходит за пределы интервала 0.49–0.67, что указывает на чередование дисоксидных-аноксидных условий при формировании лидитов в обоих районах.

Величины показателей – индикаторов, а также данные по распределению микроэлементов в лидитах двух районов позволяют прийти к выводу о существовании аноксической неэвксинной обстановки для Шуньги и гетерогенной окислительно-восстановительной (смены эвксинных вод бескислородными–слабокислородными в результате трансгрессии) в Тетюгино.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лидиты из разрезов двух рассматриваемых участков при их несомненном сходстве в химическом, минеральном составе, отличаются по содержанию микроэлементов. В лидитах Тетюгино преобладают биофильные, а в лидитах Шуньги – литогенные микроэлементы. Известно, что в современных поверхностных водах кремнезем находится в состоянии резкого недосыщения. Его содержание в речных водах достигает величины 10–20 мг/л, в морских водах не превышает 0.5–5 мг/л. Растворимость его в воде при 10–20°C, pH = 6–8, являясь постоянной величиной и для дистиллированной воды, и для соленого раствора, достигает величины 100–120 мг/л [Волохин, Иванов, 2007; Волохин, Карабцов, 2009]. Следовательно, химическое осаждение кремнезема из воды невозможно вне вулканических или гидротермальных процессов.

Хотя большинство концентраций микроэлементов в рассматриваемых лидитах находится ниже кларковых величин, подсчитанных для кремниевых образований верхней континентальной коры [Григорьев, 2009], величины отдельных геохимических индикаторов (Ce/La) не исключают “отдаленного” воздействия гидротерм. Показательный маркер гидротерм Y/No для лидитов Тетюгино не выходит за пределы 16–33, для лидитов Шуньги его величина попадает в интервал 23–38.

Исследование современных гидротерм [Габлина и др., 2021] показало наличие трех механиз-

мов поступления рудного вещества с гидротермами: снизу, послонно проникающие в осадки и сверху из взвеси гидротермального плюма. По данным указанных авторов при поступлении гидротерм снизу из пород субстрата снижается Eh, pH, карбонатность осадков и наблюдается рост содержаний рудных компонентов. Для лидитов как Тетюгино, так и Шуньги подобного роста рудных компонентов не отмечено. При воздействии гидротерм, послонно проникающих в осадки по проницаемым зонам происходит максимальное накопление Cu, Zn при снижении окислительного потенциала поровых растворов. Характерной чертой является повышенное содержание P и его прямая корреляция с Zn. В лидитах Тетюгино и Шуньга Cu находится в концентрациях значительно превышающей кларк (превышение в 2–4.5 раза в лидитах Тетюгино и в 1.2–2 раза в лидитах Шуньги). Концентрация Zn, за исключением двух проб Тетюгино, не достигает величины кларка, а P в большинстве проб присутствует в количестве ниже пределов его обнаружения.

С поступлением из гидротерм связывают повышенный U (в NASC его содержание равно 2.66 ppm). В лидитах отмечено низкое содержание U. В лидитах Тетюгино его содержание составляет 1.50–2.13 ppm (и только в двух пробах U = 4.09 ppm). В лидитах Шуньги содержание U не превышает 1.41 ppm. Известно, что U удаляется из воды в результате анаэробных процессов [Гордеев, Лисицын, 2014].

Микроэлементный состав лидитов и геохимические показатели не подтверждают существенного вклада гидротерм в их генезис. Убедительных геохимических свидетельств в пользу гидротермального привноса кремнезема гидротермами также не обнаружено. Предположительно микроэлементный состав лидитов двух районов можно связать с их формированием на периферии гидротермальной системы, причем участок Тетюгино находился ближе к месту разгрузки гидротерм, чем Шуньга. Однако это влияние было минимальным.

В тоже время, нельзя привлечь для объяснения генезиса лидитов гидрогенный источник SiO₂ или гидрогенную сорбцию элементов, т.к. текстурно-структурные особенности рассматриваемых пород это не подтверждают. Текстурно-структурные характеристики рассматриваемых нами лидитов также не позволяют рассматривать источником SiO₂ для них седиментационный кремнезем, образованный при разрушении силикатных минералов и присутствовавший в рассеянном состоянии во вмещающих осадках.

Можно предположить поступление кремнезема с глубинными водами при начавшейся трансгрессии в результате тектонических процессов, происходивших в Свекофеннской области. По-

ступавшая в бассейн седиментации океанская вода была обогащена кремнеземом из-за гальмиролиза базальтов, как ятулийских, так и людиковийских, широко распространенных в Свеккофеннской области.

Тем более, что все исследователи, изучавшие особенности геологического строения Шуньгского месторождения отмечали резкую смену пород как по вертикали, так и по горизонтали и обращали внимание на отсутствие постепенных переходов между лититами и доломитами, лититами и шунгитами [Горлов, 1984; Филиппов и др., 1998]. Не отмечены подобные переходы и в разрезе района Тетюгино. Участков окремнения, которые могли бы указывать на поступление свободного кремнезема преимущественно с вулканическими продуктами, либо с гидротермами не зафиксировано. Образование лититов происходило в процессе диагенеза в условиях низкотемпературного метаморфизма в структурных депрессиях на морском дне, где совместно присутствовали кремнистый гель и биогенный осадок. На это указывает постоянное присутствие в лититах углеродистого вещества, обволакивание им кремнезема. При этом происходило уплотнение, обезвоживание осадков, подстилающих лититы. Выжимавшийся при этом раствор поступал в формирующиеся осадки, обогащая их растворенными микроэлементами, поступившими в раствор преимущественно из органического вещества. Это приводило к появлению вышекларковых концентраций отдельных элементов. Механизмы подобного обогащения углеродсодержащих пород микроэлементами и извлечения из ОВ Ni, Cu, Zn, Mo приведены в работе [Савельева и др., 2021]. Часть элементов, а также углекислота, могли поступать при термометаморфизме доломитов, залегающих в разрезах обоих районов ниже лититов. Образующаяся углекислота, создавая кислую среду, также могла способствовать переходу в подвижное состояние и выноса ряда элементов, нижекларковые концентрации которых и показывают лититы.

Химический и микроэлементный состав лититов позволяет рассматривать их как потенциальное сырье для ОЧК (очень чистого кварца), входящего в список стратегического сырья РФ. Шунгитовое вещество, входящее в их состав наряду с SiO₂, может удаляться при термообработке. При небольшой мощности (порядка 6–9 м) лититы распространены на значительной площади Северо-Онежского синклинория.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Аналитического центра Института геологии Карельского НЦ РАН за помощь в исследовании лититов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работы проводились в рамках гос. задания ИГ КарНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Атлас текстур и структур шунгитоносных пород Онежского синклинория / Ред. М.М. Филиппов, В.А. Мележик. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2006. 80 с.
- Беус А.А., Григорян С.В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. М.: Недра, 1975. 280 с.
- Васильев В.И., Жатнуев Н.С., Рычагов С.Н., Васильева Е.В., Санжиев Г.Д. Массоперенос и минералообразование в магматогенно-гидротермальных системах по результатам численного физико-химического моделирования // Литосфера. 2010. № 3. С. 145–152.
- Волохин Ю.Г., Иванов В.В. Геохимия и металлоносность углеродистых силицитов триаса Сихоте-Алиня // Литология и полез. ископаемые. 2007. № 4. С. 406–425.
- Волохин Ю.Г., Карабцов А.А. Благородные металлы в углеродистых кремнях триаса Сихоте-Алиня // ДАН. 2009. Т. 426. № 1. С. 84–89.
- Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Попова Е.А. и др. Минеральный состав и геохимическая зональность донных осадков гидротермального узла Победа 17°07.45' с.ш.–17°08.7' с.ш. Срединно-Атлантического хребта // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 2. С. 101–121.
- Галдобина Л.П., Шидловски М., Соколов В.А. и др. Исследование шунгитов нижнего протерозоя Карелии методом углеродных изотопов // 27 Международный Геол. конгресс. Тезисы докладов. Т. 2. М., 1984. С. 292.
- Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии. Петрозаводск: Карелия, 1982. 208 с.
- Геологический словарь / В трех томах / Издание третье, перераб. и доп. / Гл. ред. О.В. Петров. Т. 2. К–П. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2011. 480 с.
- Геологический словарь / В трех томах / Издание третье, перераб. и доп. / Гл. ред. О.В. Петров. Т. 3. Р–Я. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2012. 440 с.
- Геологический словарь / В 2-х томах / Под ред. К.Н. Паффенгольца и др. М.: Недра, 1978.
- Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М.: Матушкина И.И., 2012. 452 с.
- Гордеев В.В., Лисицын А.П. Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 5–6. С. 721–744.
- Горлов В.И. Онежские шунгиты (геология, генезис, прогнозная оценка) / Дисс. канд. геол.-мин. наук. Петрозаводск, 1984. 226 с.
- Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 383 с.
- Гурский Ю.Н. Особенности химического состава иловых вод Белого моря // Океанология. 2005. Т. 45(2). С. 224–239.

- Камбалина М.Г.* Определение общей концентрации и форм нахождения кремния в природных водах методами атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и спектрофотометрии / Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Томск, 2015. 25 с.
- Кузнецов В.Г.* Эволюция кремнеаккумуляции в истории Земли и ее соотношение с развитием биоты // Докл. АН. 2011. Т. 441. № 6. С. 775–779.
- Курносков В.Б., Коновалов Ю.И.* Изменение минерального и химического состава силлов при внедрении в осадочный покров, впадина Гуаймас, Калифорнийский залив (скважины DSDP 477, 477A, 478, 481/481A) // Тихоокеанская геология. 2022. Т. 41. № 3. С. 76–91. <https://doi.org/10.30911/0207-4028-2022-41-3-76-91>
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Петров Г.А.* К оценке редокс-обстановок рифейских и вендских бассейнов осадконакопления западного склона Урала // Литосфера. 2003. № 2. С. 75–93.
- Медведев П.В.* Ископаемая нефть, органическое вещество и фоссилии в отложениях нижнего протерозоя Онежской синклинали // Ученые записки ПетрГУ. 2009. № 5. С. 54–60.
- Медведев П.В., Ромашкин А.Е., Филиппов М.М.* Природа исходного органического вещества и особенности микроструктуры кремнистых шунгитовых пород // Геология и полезные ископаемые Карелии. Институт геологии Карельского научного центра РАН. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1998. С. 120–128.
- Новикова Г.В., Шульга Н.А., Лобус Н.В., Богданова О.Ю.* Адсорбция катионов тяжелых металлов полиметаллическими сульфидами гидротермальных полей Брокен-Спур и Таг Атлантического океана // Литология и полезные ископаемые. 2020. № 1. С. 65–74.
- Общая стратиграфическая шкала нижнего докембрия России. Объяснительная записка. Апатиты: КНЦ РАН, 2002. 13 с.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Мележик В.А., Горюхов И.М., Васильева И.М., Гороховский Б.М.* Рb-Рb возраст ятулийских карбонатных пород: туломозерская свита юго-восточной Карелии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2007. Т. 15. № 4. С. 20–33.
- Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минералогия) / Отв. ред. Л.В. Глушанин, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.
- Ромашкин А.Е., Рычанчик Д.В., Голубев А.И.* Геохимия РЗЭ углеродсодержащих пород Онежской структуры // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 17. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2014. С. 74–85.
- Русаков В.Ю.* Механизмы формирования морских гидротермально-осадочных отложений (на примере четвертичных гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта и гидротермально-осадочных отложений среднего палеозоя Южного Урала) / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. М.: ГЕОХИ, 2014. 56 с.
- Савельева О.Л., Савельев Д.П., Палеский С.В.* Углеродистые породы в меловых отложениях п-ова Камчатский Мыс: геохимия, металлоносность и условия накопления // Тихоокеанская геология. 2021. Т. 40. № 3. С. 41–53.
- Светов С.А., Степанова А.В., Чаженгина С.Ю. и др.* Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 54–73. <https://doi.org/10.17076/geo140>
- Степанова А.В., Самсонов А.В., Ларионов А.Н.* Заключительный эпизод магматизма среднего палеопротерозоя в Онежской структуре: данные по долеритам Заонежья // Труды КарНЦ РАН. 2014. № 1. С. 3–6.
- Степанова А.В., Сальникова Е.Б., Самсонов А.В. и др.* Основной магматизм 2.0 млрд лет в Онежской структуре Фенноскандинавского щита: первые результаты U-Pb (ID-TIMS) датирования бадделита // Возраст и корреляция магматических, метаморфических, осадочных и рудообразующих процессов. Материалы VIII Российской конференции по изотопной геохронологии. СПб., 2022. С. 148–149.
- Филиппов М.М., Дейнес Ю.Е.* Субпластовый тип месторождений шунгитов Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2018. 261 с.
- Филиппов М.М., Медведев П.В., Ромашкин А.Е.* О природе шунгитов Южной Карелии // Литология и полезные ископаемые. 1998. № 3. С. 323–332.
- Филиппов М.М.* Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. 280 с.
- Шатров В.А., Войцеховский Г.В.* Применение лантаноидов для реконструкций обстановок осадкообразования в фанерозое и протерозое (на примере разрезов чехла и фундамента Восточно-Европейской платформы) // Геохимия. 2009. № 8. С. 805–824.
- Холодов В.Н., Недумов Р.И.* О геохимических критериях появления сероводородного заражения в водах древних водоемах // Изв. АН. СССР. Сер. геол. 1991. № 12. С. 74–82.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Геохимия черных сланцев. М., Берлин: Директ-Медиа, 2015. 272 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Основные закономерности геохимии марганца. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2013. 40 с.
- Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V., Roshkova N.N. et al.* Shungites: The C-rich rocks of Karelia, Russia // Canadian Mineralogist. 1997. V. 35. P. 1363–1378.
- Calvert S.E., Pedersen T.F.* Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Variability in Marine Sediments: Interpretation and Application / Eds C. Hillaire-Marcel, A. de Vernal // Paleoclimatology of the Late Cenozoic. Part 1. Methods. N. Y.: Elsevier, 2007. P. 567–644. [https://doi.org/10.1016/S1572-5480\(07\)01019-6](https://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01019-6)
- Ge L., Jiang S.-Y., Swennen R. et al.* Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: evidence from trace and rare earth element geochemistry // Marine Geology. 2010. V. 277. P. 21–30.
- Gromet P., Dymek R., Hoskin L., Krotev R.* The North American shale composite. Its compilation, major and trace

- element characteristics // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. P. 2469–2482.
- Hannah J.L., Stein H.J., Zimmerman A. et al.* Re-Os geochronology of shungite: A 2.05 Ga fossil oil field in Karelia // *The 33rd International Geological Congress // Abstracts*. Oslo, 2008.
- Črne A.E., Melezhik V.A., Prave A.R. et al.* Zaonega Formation: FAR-DEEP Holes 12A and 12B, and neighbouring quarries / Eds V.A. Melezhik, A.E. Fallick, L.R. Kump, A. Lepland, A.R. Prave, H. Strauss // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. V. 2*. Heidelberg: Springer, 2013a. P. 946–1007.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-29659-8_4
- Črne A.E., Melezhik V.A., Prave A.R. et al.* Zaonega Formation: FAR-DEEP Hole 13A / Eds V.A. Melezhik, A.E. Fallick, L.R. Kump, A. Lepland, A.R. Prave, H. Strauss // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. V. 2*. Heidelberg: Springer, 2013b. P. 1008–1046.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-29659-8_4
- Johannessen K.C., Vander Roost J., Dahle H. et al.* Environmental controls on biomineralization and Fe-mound formation in a low-temperature hydrothermal system at the Jan Mayen Vent Fields // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2017. V. 202. P. 101–123.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.016>
- Joosu L., Lepland A., Kirsimäe K. et al.* The REE-composition and petrography of apatite in 2 Ga Zaonega Formation, Russia: The environmental setting for phosphogenesis // *Chemical Geology*. V. 2015. 395. P. 88–107.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.013>
- Kontinen A., Peltonen P., Huhma H.* Description and genetic modelling of the Outokumpu-type rock assemblage and associated sulphide deposits // *Final technical report for GEOMEX // Geol. Survey of Finland*. 2006. 378 p.
- Ling H.F., Chen X., Li D. et al.* Cerium anomaly variations in Ediacaran-earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: implications for oxygenation of coeval shallow seawater // *Precamb. Res.* 2013. V. 225. P. 110–127.
- Louis P., Messaoudene A., Jrada H. et al.* Understanding Rare Earth Elements concentrations, anomalies and fluxes at the river basin scale: The Moselle River (France) as a case study // *Science of the Total Environment*. 2020. V. 742. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140619>
- Martin A.P., Prave A.R., Condon D.J. et al.* Multiple Palaeoproterozoic carbon burial episodes and excursions // *Earth Planet Sci. Lett.* 2015. V. 424. P. 226–236.
- Medvedev P.V., Philippov M.M., Romashkin A.E., Vavra N.* Primary organic matter and lithofacies of siliceous shungite rocks from Karelia // *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie*. 2001. V. 11. P. 641–658.
- Melezhik V.A., Črne A.E., Prave A.R. et al.* The Onega Basin. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. V. 2. The Core Archive of the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project. Series: Frontiers in Earth Sciences / Eds V.A. Melezhik et al.* Heidelberg: Springer, 2013. P. 769–1046.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-29659-8_4
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Philippov M.M. et al.* Giant Palaeoproterozoic Petrified Oil Field in the Onega Basin // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. V. 3: Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project. Frontiers in Earth Sciences. Springer*, 2013. P. 1202–1212.
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Philippov M.M. et al.* Karelian shungite – an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry // *Earth–Science Reviews*. 1999. V. 47. P. 1–40.
- Outokumpu Deep Drilling Project 2003–2010 / Ed. I.T. Kukkonen // *Geol. Survey of Finland. Sp. Pap.* 2011. V. 51. 252 p.
- Priyatkina N., Khudoley A.K., Ustinov V.N., Kullerud K.* 1.92 Ga kimberlitic rocks from Kimozero, NW Russia: Their geochemistry, tectonic setting and unusual field occurrence // *Precamb. Res.* 2014. V. 249. P. 162–179.
- Puchtel I.S., Arndt N.T., Hofmann A.W. et al.* Petrology of mafic lavas within the Onega plateau, central Karelia: evidence for 2.0 Ga plumerelated continental crustal growth in the Baltic Shield // *Contrib. Miner. Petrol.* 1998. V. 130. P. 134–153.
- Puchtel I.S., Brugmann G.E., Hofmann A.W.* Precise Re-Os mineral isochron and Pb-Nd-Os isotope systematics of a mafic-ultramafic sill in the 2.0 Ga Onega plateau (Baltic Shield) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1999. V. 170. P. 447–461.
- Rodler A.S., Frei R., Gaucher C., Germs G.J.B.* Chromium isotope, REE and redox-sensitive trace element chemostratigraphy across the late Neoproterozoic Ghaub glaciation, Otavi Group, Namibia // *Precamb. Res.* 2016. V. 286. P. 234–249.
- Santos R.V., Dantas E.L., de Oliveira C.G. et al.* Geochemical and thermal effects of basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation // *Journal of South American Earth Sciences*. 2009. V. 28(1).
<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2008.12.002>
- Scott C., Lyons T.W.* Contrasting Molybdenum Cycling and Isotopic Properties in Euxinic versus Non-Euxinic Sediments and Sedimentary Rocks: Refining the Paleoproxies // *Chem. Geol.* 2012. Iss. 324–325. P. 19–27.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.012>
- Takaya Y., Yasukawa K., Kawasaki T. et al.* The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements // *Nature. Scientific Reports*. 2018. Article № 5763.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-23948-5>
- Tribouillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A.* Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update // *Chem. Geol.* 2006. V. 232. Iss. 1–2. P. 12–32.
- Webb G.E., Kamber B.S.* Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. P. 1557–1565.

Lidites of the North Onegian Synclinorium of Karelia, Their Trace Element Composition and Possible Genesis

N. I. Kondrashova^{1, 2, *}, P. V. Medvedev^{1, 2, **}

¹*Institute of Geology, Karelian Research Centre of RAS, Pushkinskaya str., 11, Petrozavodsk, 185910 Russia*

²*Petrozavodsk State University, Lenina prosp., 33, Petrozavodsk, 185910 Russia*

**e-mail: kondr@krc.karelia.ru*

***e-mail: pmedved@krc.karelia.ru*

We studied of Paleoproterozoic siliceous rocks (lidites) geochemistry from the North-Onegian synclinorium (Karelia). The objects of research are represented by 16 samples of lidites selected from one stratigraphic level in geological sections of two sites – Tetyugino and Shunga. Their structural characteristics and mineral composition features were studied using a scanning electron microscope with an energy-dispersion microanalyzer. The trace elements were determined by the inductively coupled plasma mass spectrometric method (ICP MS). Tetyugino lidites contain biophilic elements (P, Co, Cu, Mo, V, Ba) predominantly, while Shunga lidites – lithophilic elements (Li, Rb, Cs). The trace element composition of lidites indicates that their formation took place on the periphery of the hydrothermal system, while the Tetyugino site was closer to the place of hydrothermal discharge than Shunga. The peculiarities of the lidites chemical composition allow us to consider them as raw materials for very pure quartz.

Keywords: lidite, siliceous rocks, phthanite, rare earth elements, inductively coupled plasma mass spectrometry, Paleoproterozoic, North Onegian synclinorium, Karelia.