

ISSN 0024-497X

Номер 4

Июль - Август 2023



ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 4, 2023

Структурная неоднородность и индексы “кристалличности” природных каолинитов <i>Б. А. Сахаров, В. А. Дриц</i>	319
Минералы-индикаторы гидротермальной деятельности в поверхностном слое донных осадков гидротермального узла Победа (17°44.9'–17°07.6' с.ш. САХ) <i>А. Д. Люткевич, И. Ф. Габлина, Е. В. Наркевский, И. Г. Добрецова, А. А. Киселев, Н. В. Горькова</i>	338
Гранулированный вивианит в проливе Кембридж, Земля Франца Иосифа (Баренцево море) <i>И. О. Мурдмаа, Е. А. Овсеян, Е. В. Иванова, К. С. Якимова</i>	359
Геохимия глинистых пород верхнего венда—нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы (некоторые традиционные и современные подходы) <i>А. В. Маслов, В. Н. Подковыров</i>	365
Изотопы С, О, S, Sr в отложениях освейского горизонта нижнего эйфеля на территории Беларуси <i>А. А. Махнач, Б. Г. Покровский, О. В. Мурашко</i>	387
Локальные факторы формирования прибрежно-морских редкометалльно-титановых россыпей <i>А. В. Лаломов</i>	407

УДК 551

СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ И ИНДЕКСЫ “КРИСТАЛЛИЧНОСТИ” ПРИРОДНЫХ КАОЛИНИТОВ

© 2023 г. Б. А. Сахаров^а, *, В. А. Дриц^а, **^аГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

*e-mail: sakharovba@gmail.com

**e-mail: victor.drits@mail.ru

Поступила в редакцию 26.10.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Чтобы преодолеть существующую неопределенность в интерпретации индексов “кристалличности” каолинитов, HI [Hinckley, 1963], IK [Stoch, Sikora, 1966; Stoch, 1974], QF [Range, Weiss, 1969], AGFI [Aparicio, Galán, 1999; Aparicio, et al., 2006], WIRI [Chmielová, Weiss, 2002], их значения, полученные для представительной коллекции из 30 каолинитовых образцов, сравнивались с результатами моделирования соответствующих рентгеновских дифракционных картин. Показано, что все изученные образцы состоят из смеси почти бездефектной высокоупорядоченной НОК (high ordered kaolinite) и дефектной низкоупорядоченной ЛОК (low ordered kaolinite) каолинитовых фаз, и что существуют взаимозависимости между содержанием НОК и значениями индексов “кристалличности”, которые описываются разными регрессионными уравнениями. Лучше всего эта связь проявляется для НОК и индекса Хинкли, HI, которая описывается квадратным уравнением $\text{НОК} (\%) = 12.236 \text{ HI}^2 + 25.464 \text{ HI} - 1.2622$ с фактором корреляции $R^2 = 0.993$. Полученные уравнения можно использовать для нахождения концентраций НОК и ЛОК в природных каолинитах. Сравнение результатов моделирования дифракционных картин каолинитов со структурными параметрами, полученными Экспертной системой [Plançon, Zacharie, 1990], показало, что последняя иногда предсказывает: 1) однофазные высокодефектные каолиниты, тогда как моделирование их дифракционных картин устанавливает смесь НОК и ЛОК фаз, и 2) в двухфазных образцах содержание низкодефектной фазы (ldp — low defect phase) больше 100%.

Ключевые слова: каолинит, дефектная структура, моделирование рентгеновских дифракционных картин, индексы кристалличности.

DOI: 10.31857/S0024497X23700118, EDN: GLZYQW

Каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ — диоктаэдрический слоистый минерал, структура слоев которого состоит из одной октаэдрической Al-O(OH) и одной тетраэдрической Si-O сеток (1 : 1), соединенных друг с другом в каолинитовый слой через апикальные атомы кислорода тетраэдров. Объединение смежных каолинитовых слоев в структуре каолинита осуществляется за счет водородных связей OH групп, расположенных на базальной октаэдрической поверхности одного слоя, с атомами кислорода, образующими базальную тетраэдрическую поверхность соседнего слоя. В октаэдрической сетке каолинитового слоя три различные катионные октаэдрические позиции, А, В и С, одна из которых вакантна, а две других заняты катионами Al, отличаются расположением OH групп и атомов кислорода. С.У. Бэйли [Bailey, 1993] рассматривает базоцентрированную элементарную ячейку каолинита, в которой тетраэдрическая сетка находится в основании 1 : 1

слоя, а вакантная позиция В расположена на длинной диагонали элементарной ячейки. Таким образом бездефектный каолинит имеет однослойную триклинную структуру 1Тс и представляет собой регулярное чередование слоев, связанных простой трансляцией [Bish, von Dreele, 1989].

Характерной особенностью большинства разновидностей природных каолинитов является их дефектная структура [Brindley et al., 1986; Bailey, 1988]. А.С. Букин с соавторами [Bookin et al., 1989] провели всесторонний анализ возможных дефектов в структуре каолинита и пришли к выводу, что искажения реальной структуры 1 : 1 слоев не допускают таких дефектов упаковки, как взаимное вращение слоев на 120° , смещения слоев на отрезки кратные $b/3$ и модель чередования слоев с разным положением октаэдрической вакансии, предложенные в литературе [Murray, 1954; Brindley, Robinson, 1946; Plançon, Tchoubar, 1977]. Согласно их концепции [Bookin et al.,

1989], периодичность двумерного слоя каолинита можно описывать, как ортогональной ячейкой с параметрами a_0 , b_0 , γ_0 ($\gamma_0 = 90^\circ$) так и двумя энантиоморфными косыми ячейками с параметрами a_1 , b_1 , γ_1 и a_2 , b_2 , γ_2 ($\gamma_{1,2} \neq 90^\circ$), которые связаны между собой зеркальной плоскостью, проходящей через вакантный октаэдр и центр дитригонального тетраэдрического кольца каолинитового слоя. Две энантиоморфные косые ячейки и соответствующие им векторы межслоевых трансляций t_1 и t_2 , связанные зеркальной плоскостью, образуют одну и ту же бездефектную структуру правостороннего и левостороннего каолинита, неразличимые дифракционными методами. Случайное чередование векторов t_1 и t_2 внутри отдельных кристаллитов каолинита будет создавать правые и левые структурные фрагменты каолинита, состоящие из слоев с одинаковым типом вакансии и, таким образом, вызывать структурный беспорядок в каолините. Из-за приблизительно тригональной симметрии каолинитового слоя в структуре каолинита также может существовать вектор слоевого смещения t_0 , идущий вдоль зеркальной плоскости. Поэтому, модель дефектной структуры каолинита должна определяться вероятностью слоевых смещений W_{11} , W_{12} и W_{00} соответственно, что может быть определено путем тщательного моделирования экспериментальной дифракционной картины. Основываясь на этой модели, А. Плансон и др. [Plançon et al., 1989], Б.А. Сахаров и др. [Sakharov et al., 2016] и В.А. Дриц и др. [Drits et al., 2021] смоделировали экспериментальные рентгенограммы природных каолинитов и показали, что изученные образцы состоят из физической смеси двух различных популяций кристаллитов каолинита с высоко-(НОК), и низкоупорядоченными (ЛОК), структурами, которые в разных соотношениях встречаются в различных образцах.

Прямое наблюдение дефектов упаковки в структуре каолинитов было впервые осуществлено Т. Когуре с соавторами [Kogure, Inoue, 2005; Kogure et al., 2010; Kogure, 2011], которые продемонстрировали изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, качество которых позволяло определять типы этих дефектов. Наиболее распространенными оказались дефекты упаковки, обусловленные случайными альтернативными смещениями каолинитового слоя на векторы трансляций $t_1 \approx -a/3$ и $t_2 \approx a/6 - b/6$, которые связаны друг с другом псевдо-зеркальной плоскостью, проходящей через вакантный октаэдр каолинитового слоя. В отдельных частицах эти дефекты упаковки наблюдались, либо как изолированные вставки единичных слоев, имеющих вектор межслоевого смещения t_2 , в упорядоченную последовательность слоев со смещениями t_1 ,

либо как переслаивание двух типов многослойных блоков, построенных из слоев с трансляциями t_1 или t_2 . В частности оказалось, что в образце каолинита диагенетического генезиса существуют только дефекты, связанные с чередованием межслоевых смещений t_1 или t_2 и отсутствуют нарушения, обусловленные наличием слоев с разным положением октаэдрической вакансии или вращением слоев на $\pm 60^\circ$, тогда как в образце каолинита осадочного происхождения присутствуют оба типа дефектов, но при этом дефекты второго типа (слои с разными вакансиями или взаимными поворотами) встречаются крайне редко. Эти данные полностью подтвердили модель дефектной структуры каолинита, предложенную [Bookin et al., 1989].

Прямое наблюдение энантиоморфизма каолинитовых кристаллов установлено в работах Н.Д. Самогиной [Самогоина, 2010, 2011; Самогина, Бортников, 2011], в которых методами вакуумного декорирования и просвечивающей электронной микроскопии показано существование правых и левых микро- и макрокристаллов каолинита, образовавшихся в результате выветривания древней коры.

Математические методы моделирования дифракционных картин дефектных слоистых кристаллов сложны и по этой причине не используются в рутинных исследованиях каолинитов. Для оценки совершенства структуры каолинитов, как для промышленных целей, так и для решения геологических вопросов, часто применяют, так называемые, индексы “кристалличности” [Hinckley, 1963; Stoch, Sikora, 1966; Stoch, 1974; Range, Weiss, 1969; Aparicio, Galán, 1999; Aparicio et al., 2006; Chmielová, Weiss, 2002], основанные на простых измерениях высот рентгеновских дифракционных пиков в области отражений 021, 111, как наиболее чувствительных к структурным дефектам. Обычно подразумевают, что индексы “кристалличности” каолинитов оценивают какую-то обобщенную степень порядка—беспорядка в их структурах, включающую совокупность самых различных дефектов. Однако никакого обоснования, почему те или иные измерения на порошкограммах связывают эти коэффициенты-индексы с параметрами дефектной структуры каолинитов, авторы соответствующих работ не приводили. Очевидно, что все эти коэффициенты не несут в себе никакого физического смысла и поэтому являются эмпирическими. Они используются в том случае, когда не требуется знать природу и распределение дефектов в структуре каолинитов, а есть необходимость каким-то образом различать те или иные образцы. А. Плансон и др. [Plançon et al., 1988] были первыми, кто обратил внимание на то, что индекс “кристалличности” Хинкли, HI, в его классическом понимании, не оценивает ни типы, ни количество различных

структурных дефектов, а нелинейным образом связан с пропорциями двух типов каолинита в моделях дефектных структур. Вместе с тем взаимосвязь индекса НІ с составом реальных каолиновых образцов ими не устанавливалась, хотя она может оказаться очень важной для более глубокого понимания природы этих минералов.

В отличие от индексов “кристалличности” Экспертная система [Plançon, Zacharie, 1990] использует набор относительно простых измерений на экспериментальной дифрактограмме для оценки некоторых реальных структурных параметров природных каолинитов. В ряде публикаций была установлена корреляция между данными Экспертной системы и индексами “кристалличности” каолинитов [González et al., 1999; Aparicio, Galán, 1999; Aparicio et al., 2006; Chmielová, Weiss, 2002], однако широкого сравнения и тех и других с результатами моделирования экспериментальных дифракционных картин не проводилось.

В настоящей работе в дополнение к изученной коллекции каолинитов из 18 образцов [Drits et al., 2021] методом моделирования рентгеновских дифракционных картин исследованы еще 12 образцов, для которых установлено, как содержание НОК и ЛОК фаз, так и их структурные параметры. Для всех 30 образцов рассчитаны разные индексы “кристалличности” каолинитов и проведено их сопоставление с величинами НОК. Кроме того, все каолиновые образцы были проанализированы с помощью Экспертной системы [Plançon, Zacharie, 1990] и полученные результаты сравнивались с данными моделирования дифракционных картин.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Коллекция из 18 исследованных ранее каолиновых образцов [Drits et al., 2021], была дополнена 12 новыми образцами (Keok1D, Keok2D, Keok3D, Keok4D, Kaol-3, Mag1, 5914, Ma-4, S218, 5920, Bor-2 и 6194), которые, как и предыдущие, были изучены методом рентгеновской порошковой дифракции. Местонахождение всех образцов и их генезис даны в табл. 1. Образцы новой коллекции Keok1D, Keok2D, Keok3D, Keok4D были выделены из жеод путем осторожного измельчения и просеивания через сито <0.1 мм. Остальные 8 образцов не подвергались какой-либо предварительной обработке, кроме кратковременного измельчения резиновым пестиком в небольшом объеме воды с последующим отмучиванием фракций <0.001 мм. Все новые образцы содержали незначительное количество примесей.

Порошковые дифрактограммы получали с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D-8 (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 40 кВ, 40 мА, съемка по схеме θ – θ Брэгга-Брентано с ра-

диусом гониометра 250 мм), снабженного сцинтилляционным детектором, на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов 8° – 65° 2θ при шаге сканирования 0.05° 2θ . Высокое качество дифрактограмм обеспечивалось экспозицией 150 с на шаг, существенно уменьшающей случайные флуктуации дифрагированной интенсивности. Горизонтальные и антирассеивающие щели с фиксированной расходимостью для падающего пучка имели ширину 0.5° , а для дифрагированного пучка приемная щель детектора составляла 0.04° ; вертикальную расходимость обоих пучков ограничивали две щели Соллера по 2.5° . Плоский прямоугольный держатель образца с размерами $3.0 \times 2.5 \times 0.5$ см и боковая набивка препарата значительно уменьшали преимущественную ориентацию частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Моделирование экспериментальных рентгенограмм

В.А. Дриц с соавторами [Drits et al., 2021] провели изучение коллекции каолинитов из 18 образцов разного генезиса методом моделирования рентгеновских дифракционных картин и показали, что они состоят из двух фаз: высокоупорядоченной НОК и низкоупорядоченной ЛОК, образованных одинаковыми В-вакантными каолиновыми слоями, но различающихся резко содержанием дефектов упаковки. Фаза НОК имеет практически бездефектную структуру, в которой 97–100% пар слоев связаны вектором слоевого смещения t_1 и только в некоторых образцах не более 3% пар слоев образуют энантиоморфные фрагменты со смещениями t_2 . Напротив, фаза ЛОК имеет высокодефектную структуру, в которой случайным образом чередуются три вектора слоевых смещений t_1 , t_2 , и t_0 в соотношениях W_{t_1} (0.55–0.60) : W_{t_2} (0.35–0.45) : W_{t_0} (0–0.05). Помимо этих структурных нарушений ЛОК фаза часто содержит, так называемые, произвольные дефекты упаковки, W_a , связанные со случайными смещениями слоев на произвольные трансляции и/или поворотами смежных слоев на произвольные углы. Однако содержание таких дефектов в ЛОК фазе не превышало 10%. Качество совпадения расчетных и экспериментальных рентгенограмм могло быть немного улучшено за счет дефектов, связанных с вариациями длины межслоевых трансляций вдоль осей a и/или c^* в обеих НОК и ЛОК фазах.

В данной работе с помощью такой же двухфазной модели дефектной структуры были успешно промоделированы экспериментальные дифракционные картины 12 новых образцов каолинитов (Keok1D, Keok2D, Keok3D, Keok4D, Kaol-3, Mag1, 5914, Ma-4, S218, 5920, Bor-2 и 6194). Наилучшее согласие между экспериментальными и рассчитанными дифракционными картинками достигалось методом проб и ошибок при измене-

Таблица 1. Местонахождение и генезис изученных образцов

№	Образец	Генезис	Месторождение
1	Keok-1	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
2	Keok-2	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
3	Keok1D	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
4	Keok2D	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
5	Keok3D	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
6	Ch-76	Осадочный	Каменноугольные отложения, провинция Шаньси, Северный Китай
7	Keok4D	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
8	Keok-3	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
9	E-4	Выветривание	Еленинское месторождение, остаток гранитов, Украина
10	Keok-4	Гидротермальный	Жеода Варшава, Кеокук, Айова, США
11	An	Выветривание	Месторождение Ангрен, остатки кислых эффузивных и экструзивных пород, Узбекистан
12	Dec	Гидротермальный	Из жил, Деказвиль, Франция
13	Pr	Выветривание	Просяновское месторождение, остаток гранитов, Днепропетровская область, Украина
14	Ch-67	Гидротермальный	Город Сучжоу, Китай
15	Sd	Выветривание	Месторождение Седлец, остаток гранитов, Чешская Республика
16	Vl	Выветривание	Владимирское месторождение, Украина
17	KGa-1b	Выветривание	CMS, округ Уоррен, Джорджия, США
18	Sm	Выветривание	Смолянское месторождение, Украина
19	Kaol-3	Неизвестно	Неизвестно
20	KGa-1	Выветривание	CMS, округ Уоррен, Джорджия, США
21	Mag1	Выветривание	Еленинское месторождение, Магнитогорск
22	G-5	Выветривание	Округ Уоррен, Джорджия, США
23	Im	Выветривание	Каолинит Hywite Alum (“шаровая глина” из Девона, Англия) Имерис, Великобритания
24	MA4	Осадочный	Шулеповское месторождение, Рязань
25	5914	Осадочный	Шулеповское месторождение, Рязань
26	S218	Осадочный	Шулеповское месторождение, Рязань
27	5920	Осадочный	Шулеповское месторождение, Рязань
28	6194	Осадочный	Шулеповское месторождение, Рязань
29	Bor-2	Осадочный	Месторождение Боровичи, Тверская область
30	KGa-2	Выветривание	CMS, округ Уоррен, Джорджия, США

нии, как структурных параметров НОК и ЛОК фаз, так и их содержания в образце и оценивалось профильным фактором R_p (табл. 2). Концентрации слоевых смещений W_{11} , W_{12} , и W_{10} в НОК и ЛОК фазах в индивидуальных образцах оставались в пределах тех же значений, что и для ранее изученных образцов [Drits et al., 2021]. Можно лишь отметить, что для некоторых новых образцов максимальное содержание произвольных дефектов упаковки, W_a , увеличилось до 15% (см. табл. 2).

Анализируя результаты моделирования экспериментальных дифрактограмм всей коллекции из 30 каолининовых образцов можно сделать следующие выводы. Все образцы оказались смесью НОК и ЛОК фаз с их соотношением, меняющимся от 86 : 14 до 4 : 96 (см. табл. 2). Индивидуальные

НОК и ЛОК фазы в разных образцах не слишком сильно различаются друг от друга, как по содержанию слоевых смещений W_{11} , W_{12} , W_{10} , так и произвольных дефектов упаковки, W_a (см. табл. 2). Следовательно, на качественном уровне можно считать, что обе эти фазы не сильно меняются по степени дефектности в разных образцах. Из табл. 2 следует, что у одного и того же образца размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в плоскости слоев ab , D , и общее число слоев в кристаллитах, N для НОК и ЛОК фаз, как правило одинаковы или очень близки. Наконец степень ориентации частиц, α , соответствующая разным популяциям НОК и ЛОК в одном и том же образце, также одинакова или очень близкая (см. табл. 2). Все эти особенности реального строения каолининовых образцов свидетельствуют о

Таблица 2. Содержание высокоупорядоченной НОК и низкоупорядоченной ЛОК фаз и их структурные параметры, полученные моделированием дифракционных картин природных каолинитов

№	Образец	Фаза	C (%)	W_{H1}	W_{H2}	W_{H0}	W_a	N	D (Å)	α (град)	Rp (%)
1	Keok-1	НОК	86	1	0	0	0	80	100–1100	90	18.8 ^{††}
		ЛОК	14	0.55	0.45	0	0	60	100–1100	80	
2	Keok-2	НОК	80	1	0	0	0	50	100–1000	150	15.8 ^{††}
		ЛОК	20	0.55	0.45	0	0	50	100–1000	150	
3	Keok1D	НОК	80	1	0	0	0	65	100–1100	120	20.0 ^{††}
		ЛОК	20	0.55	0.45	0	0.10	65	100–1100	120	
4	Keok2D	НОК	80	1	0	0	0	65	100–1100	120	~20.0 ^{††}
		ЛОК	20	0.55	0.45	0	0	65	100–1100	120	
5	Keok3D	НОК	77	0.99	0.01	0	0	65	100–1100	120	20.1 ^{††}
		ЛОК	23	0.55	0.45	0	0	65	100–1100	120	
6	Ch-76	НОК	76	1	0	0	0	35	100–900	110	11.1
		ЛОК	24	0.55	0.45	0	0.10	35	100–900	110	
7	Keok4D	НОК	73	0.99	0.01	0	0	65	100–1100	120	19.3 ^{††}
		ЛОК	27	0.55	0.45	0	0	65	100–1100	120	
8	Keok-3	НОК	69	0.98	0.02	0	0	60	100–1100	90	11.6
		ЛОК	31	0.55	0.45	0	0	60	100–1100	90	
9	E-4	НОК	68	0.98	0.02	0	0	65	100–1000	140	8.3
		ЛОК	32	0.55	0.45	0	0	65	100–1000	140	
10	Keok-4	НОК	68	1	0	0	0	50	100–800	120	11.6
		ЛОК	32	0.55	0.45	0	0	50	100–800	120	
11	An	НОК	63	0.98	0.02	0	0	28	100–900	70	11.7
		ЛОК	37	0.55	0.43	0.02	0.05	28	100–900	70	
12	Dec	НОК	55	0.98	0.02	0	0	50	100–900	120	9.8
		ЛОК	45	0.55	0.45	0	0	50	100–900	120	
13	Pr	НОК	55	0.98	0.02	0	0	18	100–900	60	11.7
		ЛОК	45	0.55	0.43	0.02	0.05	18	100–900	60	
14	Ch-67	НОК	54	0.98	0.02	0	0	30	100–900	100	9.3
		ЛОК	46	0.55	0.45	0	0.04	30	100–900	100	
15	Sd	НОК	41	0.98	0.02	0	0.06	18	100–900	75	10.3
		ЛОК	59	0.60	0.38	0.02	0.05	18	100–900	75	
16	Vl	НОК	37	0.98	0.02	0	0	18	100–700	90	9.7
		ЛОК	63	0.55	0.43	0.02	0.05	18	100–700	90	
17	KGa-1b	НОК	37	0.98	0.02	0	0	25	100–800	160	10.3
		ЛОК	63	0.55	0.45	0	0.04	25	100–800	160	
18	Sm	НОК	36	0.97	0.03	0	0	18	100–700	180	9.3
		ЛОК	64	0.55	0.43	0.02	0.05	18	100–700	180	
19	Kaol-3	НОК	36	0.98	0.02	0	0.03	18	100–900	65	15.6 ^{††}
		ЛОК	64	0.60	0.35	0.05	0.10	18	100–900	65	
20	KGa-1	НОК	27	0.97	0.03	0	0	45	200–800	90	10.0
		ЛОК	73	0.58	0.37	0.05	0.05	45	200–800	90	
21	Mag1	НОК	23	0.98	0.02	0	0	14	100–700	70	11.3
		ЛОК	77	0.55	0.40	0.05	0.10	14	100–600	70	
22	G-5	НОК	18	0.98	0.02	0	0	18	100–700	110	11.3
		ЛОК	82	0.55	0.40	0.05	0.05	18	100–700	110	
		G-5 [†]	100	0.75	0.20	0.05	0.05	18	100–700	110	
23	Im	НОК	18	0.98	0.02	0	0	18	100–700	100	11.0
		ЛОК	82	0.55	0.43	0.02	0.05	18	100–700	100	
24	Ma-4	НОК	15	0.98	0.02	0	0	12	100–700	110	10.8
		ЛОК	85	0.55	0.35	0.10	0.10	12	100–700	90	

Таблица 2. Окончание

№	Образец	Фаза	C (%)	W_{t1}	W_{t2}	W_{t0}	W_a	N	D (Å)	α (град)	Rp (%)
25	5914	НОК	13	0.98	0.02	0	0	11	100–800	50	10.6
		ЛОК	87	0.55	0.35	0.10	0.15	11	100–800	60	
26	S218	НОК	12	0.98	0.02	0	0	11	100–800	57	11.2
		ЛОК	88	0.55	0.35	0.10	0.10	11	100–800	57	
27	5920	НОК	12	1	0	0	0	11	100–800	70	12.1
		ЛОК	88	0.55	0.35	0.10	0.15	11	100–800	70	
28	6194	НОК	9	0.98	0.02	0	0	10	100–700	70	14.3
		ЛОК	91	0.55	0.35	0.10	0.10	10	100–700	70	
29	Bor-2	НОК	6	0.98	0.02	0	0	9	100–800	60	12.4
		ЛОК	94	0.65	0.25	0.10	0.15	9	100–800	55	
30	KGa-2	НОК	4	0.98	0.02	0	0	20	100–700	120	10.9
		ЛОК	96	0.58	0.37	0.05	0.07	20	100–700	120	

Примечание. W_{t1} , W_{t2} , W_{t0} – вероятности слоевых трансляций $t_1 = -0.2200a_0 + 0.1722b_0$, $t_2 = -0.2200a_0 - 0.1722b_0$ и $t_0 = 0.3698a_0$ [Drits et al., 2021] в дефектной структуре каолинита; W_a – вероятность произвольных дефектов упаковки; N – среднее число слоев в кристаллах; D – размеры областей когерентного рассеяния в плоскости ab кристалла, задаваемые равномерным распределением от минимального значения до максимального; α – параметр функции Гаусса, описывающий ориентацию частиц в образце; Rp – профильный фактор, характеризующий степень несоответствия экспериментальной и расчетной дифракционных картин; $\dagger$ – структурные параметры однофазной модели; $\dagger\dagger$ – высокие значения Rp фактора обусловлены содержанием примесей, дифракционные картины которых не моделировались.

том, что соотношение НОК и ЛОК фаз является основным фактором, который формирует распределение интенсивности на дифракционной картине. При этом, как было показано ранее [Plançon et al., 1989; Sakharov et al., 2016; Drits et al., 2021], в области углов 19.0° – 24.5° 2 θ кристаллиты НОК вносят основной вклад в положение, ширину и интенсивность рефлексов 02/ и 11/, тогда как кристаллиты ЛОК дают свой вклад только в фоновое рассеяние в виде широкого и несимметричного “горба” и в профиль отражения 020. На рис. 1а сравниваются фрагменты экспериментальной дифрактограммы в этой области углов для образца G5 и рассчитанной для оптимальной смеси НОК и ЛОК фаз, показывающие наилучшее соответствие дифракционных картин. На этом же рисунке ниже показаны соответствующие вклады НОК и ЛОК фаз в результирующую дифракционную картину.

Измерения на дифрактограммах, необходимые для определения индексов “кристалличности” и структурных параметров Экспертной системы

Чтобы надежно определять индексы “кристалличности” и структурные параметры Экспертной системы, необходимо иметь высокое качество дифракционной картины, на которой флуктуации дифрагированной интенсивности сведены к минимуму, а также унифицировать процедуру самих измерений на дифрактограмме. Высокое качество дифракционной картины достигается длительной экспозицией на каждом шаге ее сканирования и, как правило, подбирается экспериментально для каждой конкретной конструкции дифрактометра. В случае нашего прибора, снаб-

женного сцинтилляционным детектором, она составила 150 с в точке. Для конкретных измерений на дифрактограмме были использованы электронные таблицы EXCEL. Вначале все интенсивности экспериментальной дифракционной картины нормировали к ее максимальному значению, принимаемому за 100, а затем определялись минимальные значения для построения необходимых линий фона и максимальные значения для нахождения пиков соответствующих отражений. Для каждой линии фона получали уравнение прямой, с помощью которого вычислялись высоты пиков, необходимые для расчета индексов “кристалличности” или структурных параметров Экспертной системы. Для определения ширины дифракционных пиков на половине их высоты (FWHM) значения соответствующих интенсивностей находили путем аппроксимации прямыми линиями экспериментальных точек на левом и правом “склонах” от его максимума. Построенный в EXCEL график с дифракционной картиной, линиями фона и высотами пиков служил проверкой проведенных измерений. В качестве примера на рис. 1б–г показаны фрагменты дифракционной картины образца G5 и соответствующие измерения на них для расчета индексов “кристалличности” HI, QF, IK соответственно.

В работах [Aparicio, et al., 2006; Chmielová, Weiss, 2002] для нахождения индексов “кристалличности” AGFI и WIRI вначале требуется математическое разложение (декомпозиция) дифракционного профиля в области отражений 02/, 11/ на индивидуальные максимумы с помощью функции Pearson 7 и асимметричной функции Pearson 7, соответственно, и последующее опре-

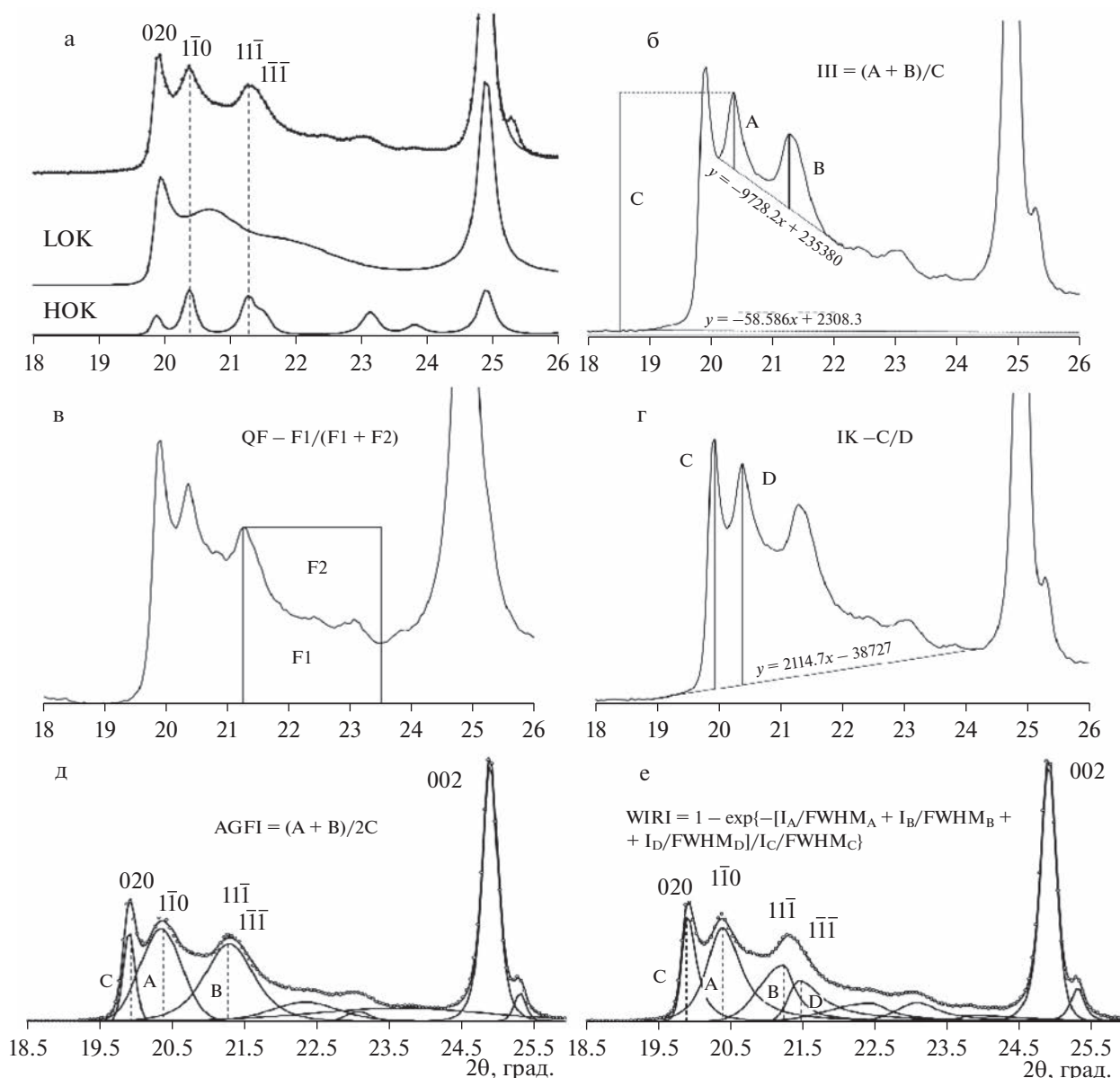


Рис. 1. Определение структурных дефектов в каолинитах: методом моделирования дифракционной картины (а); с помощью индексов “кристалличности” (б–е): HI [Hinckley, 1963] (б), QF [Range, Weiss, 1969] (в), IK [Stoch, 1974] (г), AGFI [Aparicio et al., 2006] (д), WIRI [Chmielová, Weiss, 2002] (е); I_A , I_B , I_D , I_C , $FWHM_A$, $FWHM_B$, $FWHM_D$, $FWHM_C$ – интенсивности пиков А, В, D, С и их соответствующие ширины на половине высоты.

деление высот пиков, а для WIRI еще и их полуширины (FWHM). Все необходимые вычисления в данной работе осуществляли в программе Fytik [Wojdyr, 2010]. На рис. 1д, 1е показаны примеры декомпозиции дифракционного профиля в случае образца G5 для нахождения индексов “кристалличности” AGFI и WIRI. Следует отметить, что таблицу EXCEL, построенную для одного образца и соответствующего индекса “кристалличности”, можно использовать для другого образца, заменяя только соответствующие уравнения линий фона, и лишь иногда могут потребоваться не-

большие изменения минимальных значений для коррекции линий фона или максимальных значений для позиций дифракционных пиков.

Определение индексов “кристалличности” каолинита

Индекс Хинкли [Hinckley, 1963] – самый распространенный эмпирический параметр, который широко используется для оценки степени совершенства различных каолинитов. На порошковой дифрактограмме (см. рис. 1б) измеряются

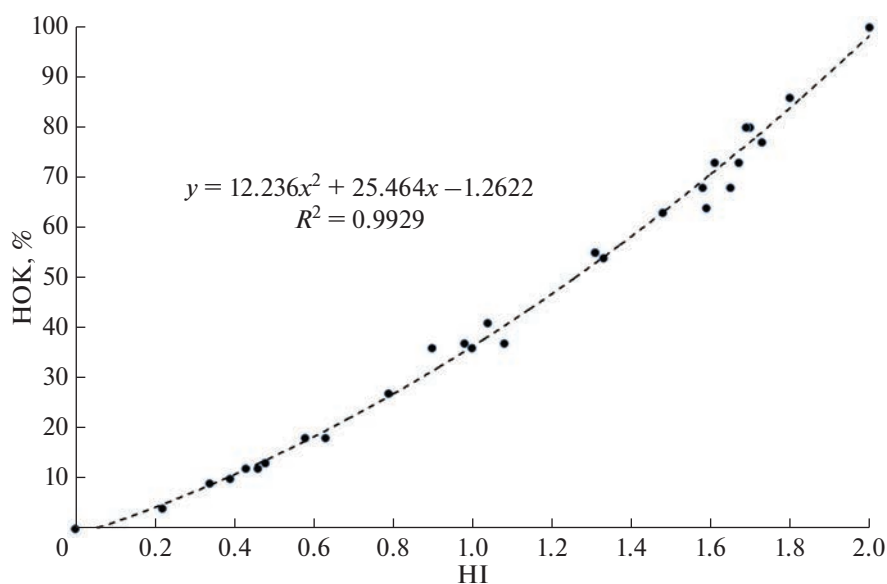


Рис. 2. Взаимозависимость значений НОК и индекса “кристалличности” Хинкли HI.

интенсивности отражений $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$ (обозначаемые как А и В соответственно) относительно линии фона, проведенной между основаниями этих пиков, и интенсивность отражения $1\bar{1}0$ (обозначаемая через С), измеренная относительно линии фона всей дифрактограммы, а затем вычисляется отношение $(A + B)/C$. Согласно литературным данным это безразмерное число или так называемый индекс “кристалличности” Хинкли, обозначаемый HI, изменяется для природных каолинитов от ~ 0.2 до ~ 1.7 , причем, чем больше значение индекса, тем выше степень совершенства структуры каолинита.

Выше уже упоминалось [Plançon et al., 1989; Sakharov et al., 2016; Drits et al., 2021], что в области отражений $02\bar{1}$ и $11\bar{1}$ высокоупорядоченная НОК фаза вносит свой вклад главным образом в интенсивность этих рефлексов, в то время как заметный фон, который отделяет эти отражения от общей линии фона дифрактограммы, является результатом вклада низкоупорядоченной ЛОК фазы. По сути индекс Хинкли в упрощенной форме оценивает вклад НОК фазы в общую интенсивность дифрактограммы, вычисляя отношение суммы интенсивностей отражений $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$, принадлежащих высокоупорядоченной НОК фазе, к сумме интенсивностей от рефлекса $1\bar{1}0$ НОК фазы и фона от низкоупорядоченной ЛОК фазы. В табл. 2 приведены значения НОК и HI для изученных образцов. Оказалось, что существует корреляция между индексом Хинкли и содержанием высокоупорядоченной НОК фазы, которая хорошо описывается квадратным уравнением

$$\text{НОК}(\%) = 12.236\text{HI}^2 + 25.464\text{HI} - 1.2622 \quad (1)$$

с фактором корреляции $R^2 = 0.993$ (рис. 2). Следует отметить, что регрессионная кривая очень близко подходит к началу координат — точке, для которой значения индекса Хинкли и НОК должны равняться нулю. Очевидно, что теперь индекс Хинкли приобретает определенный смысл через величину НОК. Рассчитав индекс Хинкли для исследуемого каолинита, и воспользовавшись уравнением (1), можно получить важный структурный параметр, величину НОК, свидетельствующую о соотношении дефектных (ЛОК) и почти бездефектных (НОК) кристаллитов в образце.

Индекс “кристалличности” каолинита QF [Range, Weiss, 1969] — еще один простой и широко используемый эмпирический параметр для оценки степени совершенства каолинитовых образцов. Он вычисляет отношение площади под дифракционной картиной между отражениями $11\bar{1}$ и $02\bar{1}$ (F_1 , см. рис. 1в) к площади прямоугольника, образованного высотой пика $11\bar{1}$ и расстоянием от его вершины до пика $02\bar{1}$, в качестве основания ($F_1 + F_2$, см. рис. 1в). Считается, что каолиниты с $QF = 0.20–0.45$ являются низкодефектными, с $QF = 0.45–0.60$ средней степени дефектности, а с $QF > 0.60$ высокодефектными [González et al., 1999; Aparicio et al., 1999; Chmielová, Weiss, 2002]. Взаимозависимость НОК и QF описывается линейным уравнением

$$\text{НОК}(\%) = -169QF + 106.8 \quad (2)$$

с $R^2 = 0.977$ и показана на рис. 3.

Индекс “кристалличности” каолинита IK [Stoch, Sikora, 1966; Stoch, 1974] использует отношение интенсивностей рефлексов 020 (С, см. рис. 1г) и $1\bar{1}0$ (D, см. рис. 1г). Обычно его значения ва-

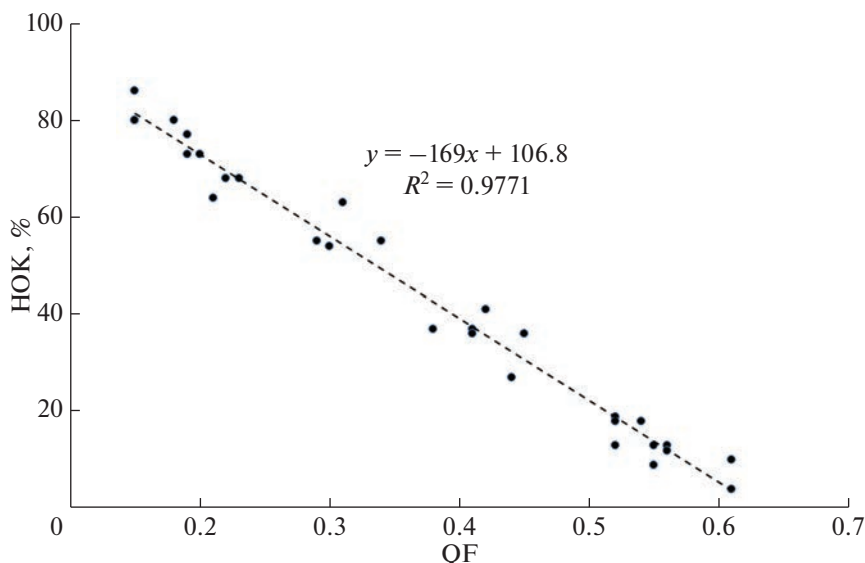


Рис. 3. Взаимозависимость значений НОК и индекса “кристалличности” QF.

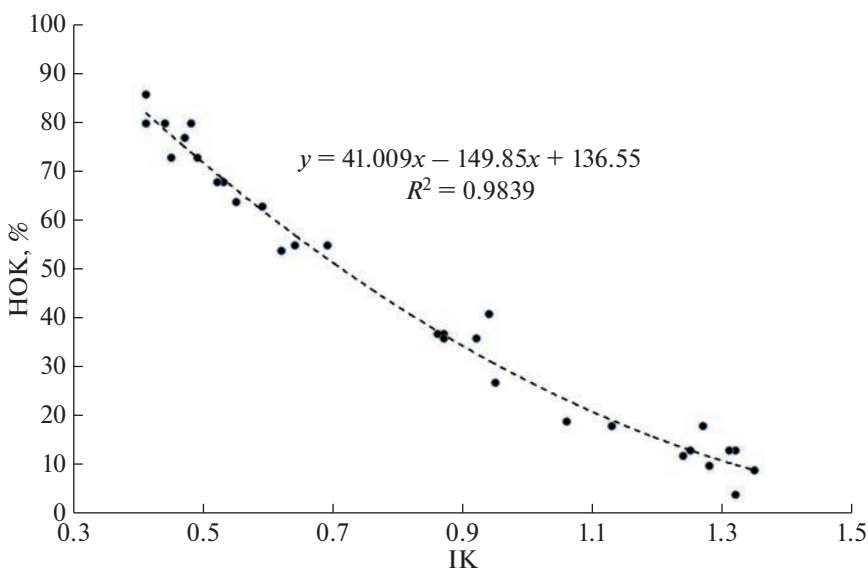


Рис. 4. Взаимозависимость значений НОК и индекса “кристалличности” ИК.

рыруются от 0.4 до 1.4 и считается, что неупорядоченные каолиниты имеют $ИК > 1.0$, а упорядоченные $ИК < 0.7$. На рис. 4 показана взаимосвязь НОК и ИК, которая описывается квадратным уравнением

$$НОК(\%) = 41.009ИК^2 - 149.85ИК + 136.55 \quad (3)$$

с $R^2 = 0.98$. Уравнения (2) и (3) можно использовать для нахождения содержания высокоупорядоченной фазы НОК в образцах, для которых измерены значения индексов QF и ИК.

Индекс “кристалличности” каолинита AGFI [Aparicio, Galán, 1999; Aparicio et al., 2006]. В отличие от всех предыдущих индексов “кристалличности” данный параметр использует деком-

позицию дифракционного профиля в области отражений 02l, 11l на индивидуальные максимумы с помощью функции Pearson 7. Измеряя высоты A, B, C рефлексов $1\bar{1}0$, $11\bar{1}$ и 020, соответственно, вычисляют отношение: $AGFI = (A + B)/2C$ (см. рис. 1д). Данный индекс разработан и использовался авторами для каолиновых образцов, в составе которых имеются примеси кварца, полевого шпата, иллита, смектита, хлорита, галлуазита, гидроокислов железа и аморфного кремнезема. Однако следует отметить, что разложение дифракционного профиля на индивидуальные максимумы не всегда является однозначным и единственно возможным, поскольку может оказаться, что число пиков и положение некоторых

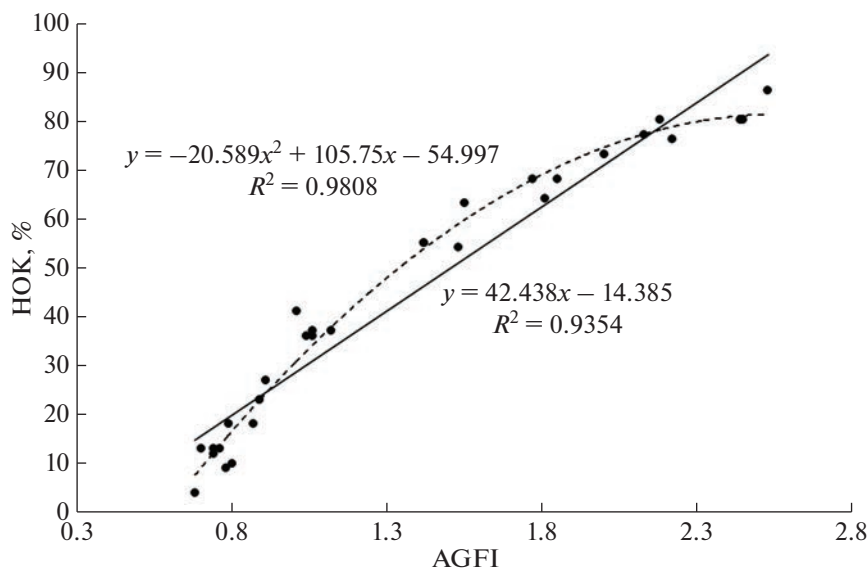


Рис. 5. Взаимозависимости значений НОК и индекса “кристалличности” AGFI.

из них неизвестны. Более того для такого сложного профиля, образованного, как мы теперь знаем, из вкладов от НОК и ЛОК фаз (см. рис. 1а), любое разложение на отдельные пики, описываемые функцией Pearson 7, будет неверным. Тем не менее, взаимосвязь НОК со значениями индекса AGFI неплохо описывается квадратным уравнением

$$\text{НОК}(\%) = 20.632\text{AGFI}^2 + 105.75\text{AGFI} - 54.801(4)$$

с $R^2 = 0.98$ и показана на рис. 5. Вместе с тем если считать, что для образца Кеокук [Bish, von Dreele, 1989], для которого выполнено структурное уточнение методом Ритвельда, НОК = 100%, то соответствующие измерения на его дифрактограмме дают AGFI = 2.56, а согласно уравнению 4 AGFI = 6.32. Однако если экспериментальные точки на рис. 5 вместо квадратного уравнения аппроксимировать линейным уравнением

$$\text{НОК}(\%) = 42.438\text{AGFI} - 14.385 \quad (5)$$

с $R^2 = 0.935$ (см. рис. 5), то в соответствии с уравнением 5 величина НОК = 100% достигается при AGFI = 2.69, что существенно ближе к измеренному значению AGFI = 2.56, чем для квадратного уравнения.

Индекс “кристалличности” каолинита WIRI (weighting intensity ratio index, Chmielová, Weiss, 2002). Авторы этого параметра “кристалличности” модифицировали индекс AGFI, добавив в него помимо рефлексов 020, $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$ еще и рефлекс $1\bar{1}\bar{1}$ в случае каолинитов, у которых это отражение проявляется на дифракционной картине. Кроме того они ввели нормировку интенсивностей рефлексов 020, $1\bar{1}0$, $11\bar{1}$ и $1\bar{1}\bar{1}$ на

соответствующие им полуширины (FWHM) путем умножения на коэффициенты $w_1 = 1/\text{FWHM}(020)$, $w_2 = 1/\text{FWHM}(1\bar{1}0)$, $w_3 = 1/\text{FWHM}(11\bar{1})$ и $w_4 = 1/\text{FWHM}(1\bar{1}\bar{1})$, а также использовали выражение для экспоненты, чтобы значения индекса WIRI менялись в пределах от 0 до 1, то есть:

$$\text{WIRI} = 1 - \exp\{-[w_1 I(1\bar{1}0) + w_2 I(11\bar{1}) + w_3 I(1\bar{1}\bar{1})] / w_4 I(020)\}. \quad (6)$$

В данной работе декомпозицию дифракционного профиля проводили с помощью асимметричной функции SplitPearson7. Если построить взаимозависимость индексов AGFI и WIRI, включив в нее все данные для образцов, изученных в настоящей работе, и образцов [Chmielová, Weiss, 2002, Table 4] (табл. 3) то она неплохо описывается уравнением шестой степени

$$\begin{aligned} \text{AGFI} = & 256.01\text{WIRI}^6 - 816.29\text{WIRI}^5 + \\ & + 1046.5\text{WIRI}^4 - 688.14\text{WIRI}^3 + \\ & + 243.84\text{WIRI}^2 - 43.121\text{WIRI} + 3.5621 \end{aligned} \quad (7)$$

с $R^2 = 0.94$ (рис. 6). Похожая взаимозависимость связывает значения НОК со значениями индекса WIRI, которая описывается уравнением пятой степени

$$\begin{aligned} \text{НОК}(\%) = & 2119.3\text{WIRI}^5 - 5258.5\text{WIRI}^4 + \\ & + 4982.6\text{WIRI}^3 - 2313.0\text{WIRI}^2 + \\ & + 621.27\text{WIRI} - 72.759 \end{aligned} \quad (8)$$

с $R^2 = 0.955$ (рис. 7).

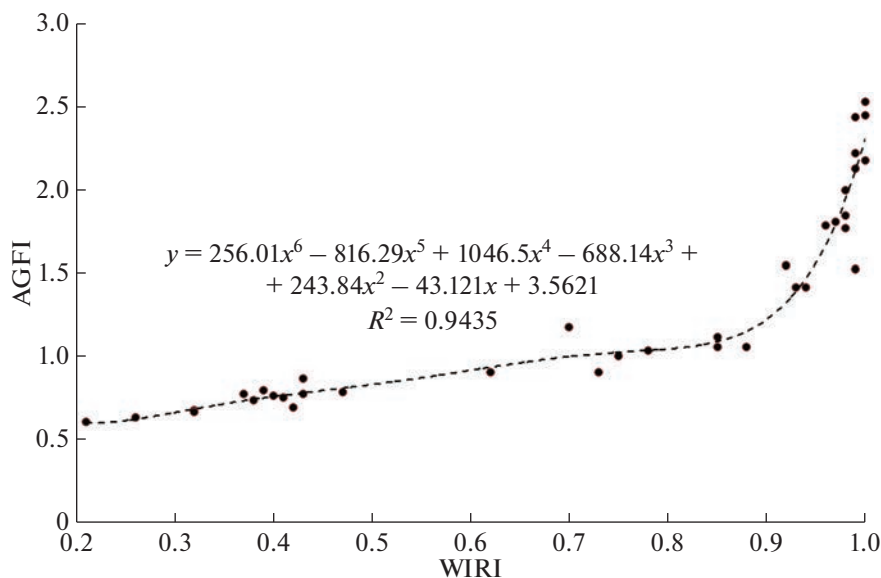


Рис. 6. Взаимозависимость значений индексов “кристалличности” AGFI и WIRI.

Экспертная система [Plançon, Zacharie, 1990]

В отличие от эмпирических индексов “кристалличности” HI, QF, IK, AGFI и WIRI данный подход основан на систематическом анализе многочисленных дифракционных картин, рассчитанных авторами для структурных моделей, включающих различные типы дефектов в структуре каолинита, и предполагает измерение на экспериментальной дифрактограмме семи параметров в области отражений 02l, 11l и четырех параметров в области отражений 20l, 13l, обозначенные на рис. 8а, 8б или в работе [Plançon, Zacharie, 1990, Fig. 1a, b] цифрами от 1 до 7 и от 8 до 11 соответственно. В зависимости от их значений компьютерная программа (*expkaol.com*) определяет, является ли данный образец однофазным или двухфазным. Для двухфазного образца программа рассчитывает содержание (в %) хорошо окристаллизованной каолинитовой фазы, Wp (well-crystallized phase). В статье [Plançon, Zacharie, 1990] эта фаза названа низкодефектной и обозначается, как ldp (low defect phase). По структуре ldp фаза аналогична НОК фазе, так как она имеет $W_{11} : W_{12} = 0.98 : 0.02$ [Plançon et al., 1989]. Поэтому в дальнейшем мы будем использовать обозначение ldp вместо Wp. В случае однофазного образца система вычисляет долю трансляционных дефектов упаковки, p , содержание слоев с вакансией в октаэдрической позиции С, W_C , среднее число слоев в кристаллитах, N , и величину вариаций длины трансляций вокруг среднего значения, δ . Все кристаллы однофазных образцов, установленных в работе [Plançon, Zacharie, 1990], содержали относительно высокие концентрации дефектов упаковки и поэтому должны рассматриваться, как низкоупорядоченные.

Применение этого подхода к изученной коллекции каолинитов показало, что среди них есть, как двухфазные, так и однофазные образцы. На рис. 9 сравниваются значения ldp, полученные с помощью Экспертной системы, и значения НОК, установленные методом моделирования экспериментальных дифракционных картин. Из рис. 9 видно, что взаимозависимость НОК и ldp хорошо описывается линейным уравнением

$$\text{НОК}(\%) = 0.6836\text{ldp}(\%) + 9.4399 \quad (9)$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.982$. Все образцы, диагностируемые Экспертной системой как однофазные и низкоупорядоченные, попали на ось ординат, тогда как моделирование их дифрактограмм показывает содержание в них высокоупорядоченной НОК фазы от 4 до 18% (см. рис. 9, табл. 3). Следует заметить, что А. Плансон и С. Захари [Plançon, Zacharie, 1990] также указывали на расхождения в оценке количества фаз при изучении природных каолинитов с помощью Экспертной системы и методом моделирования дифракционных картин (см. образцы С3 и III-Mp в работе [Plançon, Zacharie, 1990, Table 1]). С другой стороны, для нескольких образцов из данной коллекции (Keok-1, Keok-2, Keok1D и Keok2D) Экспертная система предсказывает содержание низкодефектной фазы, ldp, больше 100% (см. рис. 9).

Если теперь построить на одном графике взаимозависимость НОК и ldp от величины индекса Хинкли HI, то они описываются разными регрессионными кривыми с разными коэффициентами корреляции R^2

$$\begin{aligned} \text{ldp}(\%) = 19.891\text{HI}^2 + 31.475\text{HI} - \\ - 12.286, \quad R^2 = 0.974 \end{aligned} \quad (10)$$

Таблица 3. Содержание высокоупорядоченной НОК фазы в природных каолинитах и соответствующие им индексы “кристалличности” HI, QF, IK, AGFI, WIRI и значения ldp, характеризующие содержание низкодефектной фазы, согласно определениям Экспертной системы

№	Образец	НОК	HI	QF	IK	AGFI	WIRI	ldp
1	Keok-1	86	1.80	0.15	0.41	2.53	1	113
2	Keok-2	80	1.70	0.18	0.44	2.44	0.99	105
3	Keok1D	80	1.69	0.15	0.41	2.45	1	89
4	Keok2D	80	1.69	0.15	0.48	2.18	1	86
5	Keok3D	77	1.73	0.19	0.47	2.13	0.99	86
6	Ch-76	76	1.67	0.2	0.45	2.22	0.99	86
7	Keok4D	73	1.61	0.19	0.49	2	0.98	72
8	Keok-3	69	1.59	0.21	0.55	1.81	0.97	70
9	E-4	68	1.58	0.23	0.53	1.77	0.98	61
10	Keok-4	68	1.65	0.22	0.52	1.85	0.98	59
11	An	63	1.48	0.31	0.59	1.55	0.92	42
12	Dec	55	1.31	0.29	0.64	1.42	0.93	43
13	Pr	55	1.31	0.34	0.69	1.42	0.94	43
14	Ch-67	54	1.33	0.3	0.62	1.53	0.99	37
15	Sd	41	1.04	0.42	0.94	1.01	0.75	36
16	VI	37	1.08	0.41	0.87	1.12	0.85	15
17	KGa-1b	37	0.98	0.38	0.86	1.06	0.85	0
18	Sm	36	0.90	0.45	0.92	1.04	0.78	13
19	Kaol-3	36	1.00	0.41	0.87	1.06	0.88	0
20	KGa-1	27	0.79	0.44	0.95	0.91	0.73	40
21	Mag1	23	0.64	0.52	1.06	0.89	0.76	0
22	G-5	18	0.63	0.52	1.13	0.87	0.43	11
23	Im	18	0.58	0.54	1.27	0.79	0.47	0
24	MA4	15	0.48	0.52	1.32	0.7	0.42	102
25	5914	13	0.48	0.55	1.25	0.76	0.41	112
26	S218	12	0.46	0.56	1.24	0.74	0.52	94
27	5920	12	0.43	0.56	1.31	0.74	0.38	87
28	6194	9	0.34	0.55	1.35	0.78	0.43	0
29	BOR-2	6	0.39	0.61	1.28	0.8	0.39	9
30	KGa-2	4	0.22	0.61	1.32	0.68	0.32	0

(для сравнения уравнения (1) и (10)). Наиболее близкое соответствие значений НОК и ldp наблюдается при $HI \sim 1.00$, тогда как при $HI < 0.70$ и $HI > 1.30$ значения НОК и ldp заметно расходятся в разные стороны. Если регрессионная кривая взаимозависимости НОК от HI (рис. 10) почти совпадает с началом координат, то для однофазных низкоупорядоченных образцов Экспертная система предсказывает среднее значение индекса Хинкли $HI \sim 0.3$ (зависимость ldp от HI при ldp = 0, см. рис. 10), с вариациями значений HI в пределах от 0.22 до 0.63 (см. табл. 3). Принимая значения НОК, полученные моделированием экспериментальных дифракционных картин за истинные, соответствующие им значения ldp при $HI < 0.70$ являются заниженными и, наоборот, завышенными при $HI > 1.30$ (см. табл. 3, рис. 10). Возможная причина этих расхождений связана с тем, что Экспертная система была построена на анализе дифракционных картин, рассчитанных для различных моделей дефектных структур каолинита,

тогда как значения НОК для анализируемых образцов были получены моделированием их экспериментальных дифрактограмм.

Выше уже упоминалось, что при малых HI Экспертная система часто предсказывает однофазные образцы, например, G5, S218, 5920, Bor-2, 6194 и KGa-2 с $HI = 0.63-0.22$, однако для образцов Im, Ma4 и 5914, у которых $HI = 0.58-0.48$, значения НОК и ldp являются близкими (см. табл. 3). Самая большая разница между величинами НОК и ldp, 18%, установлена для образца G5. Поэтому интересно сравнить результаты моделирования этого образца для двухфазной и однофазной моделей. На рис. 11а, 11б показаны фрагменты экспериментальной дифрактограммы образца G5 в области углов 2θ , содержащей отражения 02l, 11l и 002, которые сравниваются с дифракционными картинками, рассчитанными для двухфазной и однофазной моделей. Соответствующие им структурные параметры приведены в табл. 2. Следует отметить, что сравнение расчетных

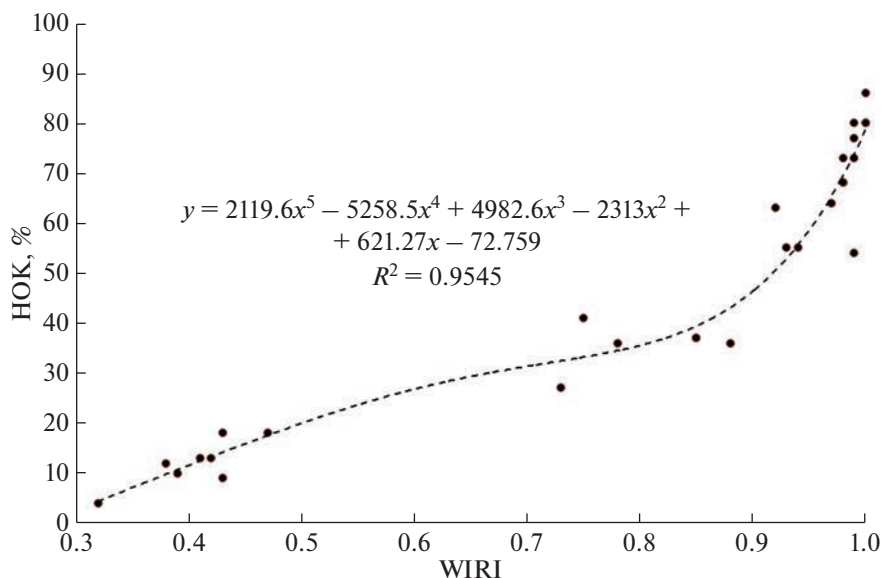


Рис. 7. Взаимозависимость значений HOK и индекса “кристалличности” WIRI.

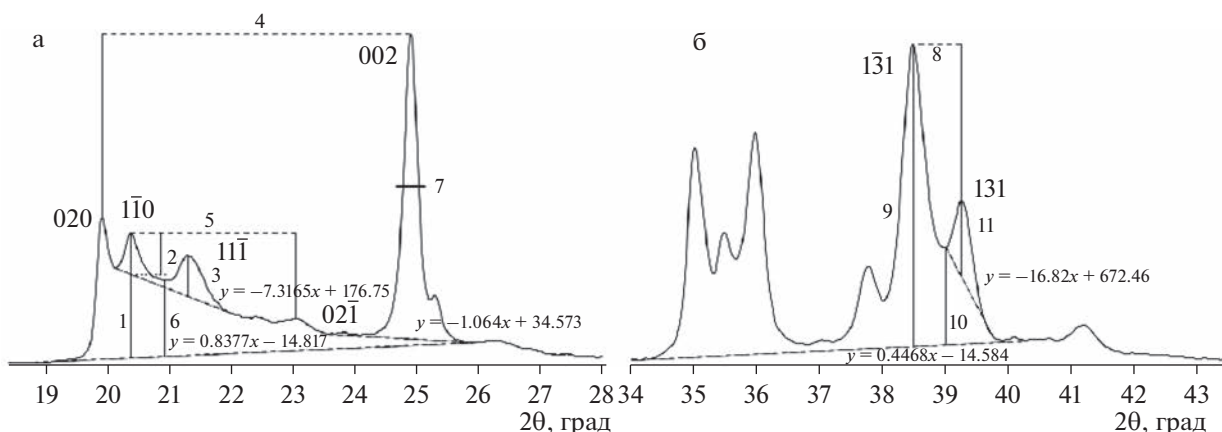


Рис. 8. Измерения, используемые Экспертной системой.

а – в области отражений 02 $\bar{1}$, 11 $\bar{1}$ (1 – высота пика 11 $\bar{0}$, измеренная от линии фона, проведенной между рефлексами 11 $\bar{0}$ и 11 $\bar{1}$; 2 – интенсивность пика 11 $\bar{0}$, измеренная от линии фона, проведенной между рефлексами 11 $\bar{0}$ и 11 $\bar{1}$; 3 – интенсивность пика 11 $\bar{1}$; 4 – расстояние между рефлексами 020 и 002; 5 – расстояние между рефлексами 11 $\bar{0}$ и 02 $\bar{1}$; 6 – высота фона между рефлексами 11 $\bar{0}$ и 11 $\bar{1}$; 7 – FWHM – полная ширина на половине высоты рефлекса 002); б – в области отражений 20 $\bar{1}$, 13 $\bar{1}$ (8 – расстояние между рефлексами 13 $\bar{0}$ и 13 $\bar{1}$; 9 – высота пика 13 $\bar{1}$; 10 – высота фона между рефлексами 13 $\bar{1}$ и 13 $\bar{1}$; 11 – интенсивность пика 13 $\bar{1}$).

дифракционных картин для обеих моделей между собой во всей области углов 2θ от рефлекса 001 до рефлекса 060, показало, что они практически нигде не различаются, кроме выделенной на рис. 11а, 11б области с отражениями 02 $\bar{1}$, 11 $\bar{1}$ и 002. Для двухфазной модели (см. рис. 11а) почти нет существенных различий между экспериментальным и расчетным профилем сравниваемых картин за исключением небольшой разницы в интенсивностях при $\sim 22^\circ$ – 23.5° 2θ , которая, по-видимому, обусловлена присутствием в образце небольшой примеси диаспора. Положение рефлексов 11 $\bar{0}$, 11 $\bar{1}$ и 02 $\bar{1}$ на дифрактограмме целиком определяется вкладом высокоупорядоченной НОК фазы

(которые близки к позициям этих рефлексов для совершенного каолинита), поскольку вклад от низкоупорядоченной ЛОК фазы обеспечивает только высокое фоновое рассеяние в этих углах 2θ . Профильный фактор, характеризующий степень несоответствия сравниваемых дифракционных картин, $R_p = 8.17\%$. Заметно большие различия между экспериментальной и расчетной картинками в этом диапазоне углов (см. рис. 11б) наблюдаются в случае однофазной модели. За счет увеличения концентрации слоевых трансляций t_2 в однофазной модели ($W_{t_2} = 0.20$, см. табл. 2) по сравнению с их содержанием в НОК фазе двухфазного образца ($W_{t_2} = 0.02$, см. табл. 2) происхо-

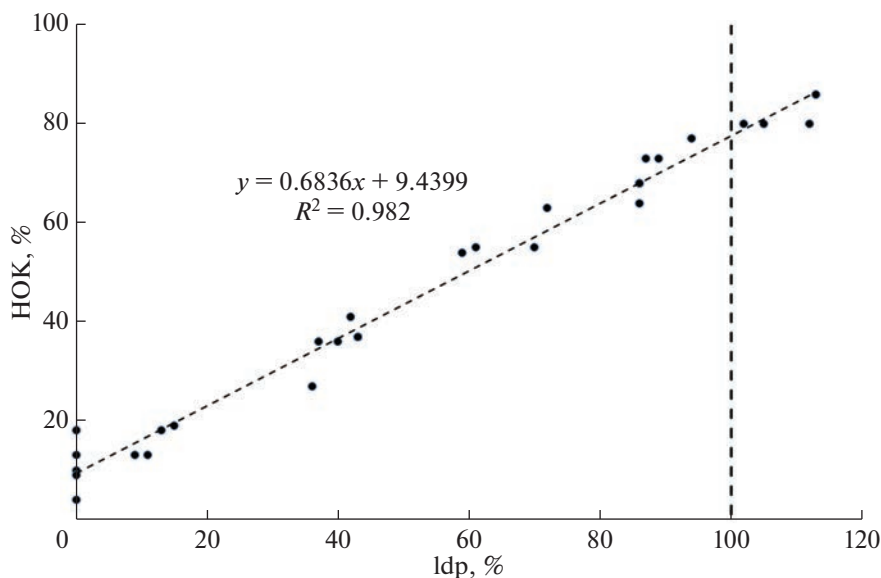


Рис. 9. Взаимозависимость значений НОК и ldp.

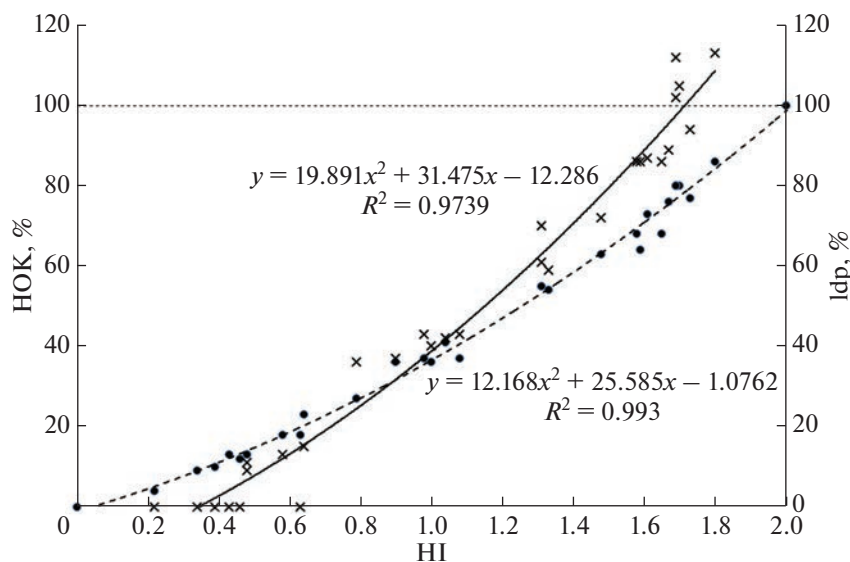


Рис. 10. Взаимозависимость величины индекса “кристалличности” Хинкли NI со значениями НОК (черные кружки) и ldp (крестики).

дит заметное смещение отражения $02\bar{1}$ в сторону малых углов 2θ (см. рис. 11б). В результате профильный фактор для сравниваемых картин возрастает до $R_p = 8.56\%$. Согласно [Plançon, Zacharie, 1990], Экспертная система использует этот эффект для выявления однофазных и двухфазных образцов. Однако из приведенного сопоставления расчетных дифракционных картин для двухфазной и однофазной моделей с дифрактограммой образца G5, по-видимому, следует отдать предпочтение двухфазной модели, как лучше соответствующей экспериментальной картине. Поскольку Экспертная система определила этот образец, как однофазный, следовательно, она не

может считаться надежным методом для однозначной структурной интерпретации таких образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существуют ли однофазные образцы?

Среди всех образцов, изученной нами коллекции каолинитов методом моделирования экспериментальных дифракционных картин, не обнаружилось ни одного, который бы являлся однофазным и высокодефектным. С другой стороны, не было и однофазного низкодефектного каоли-

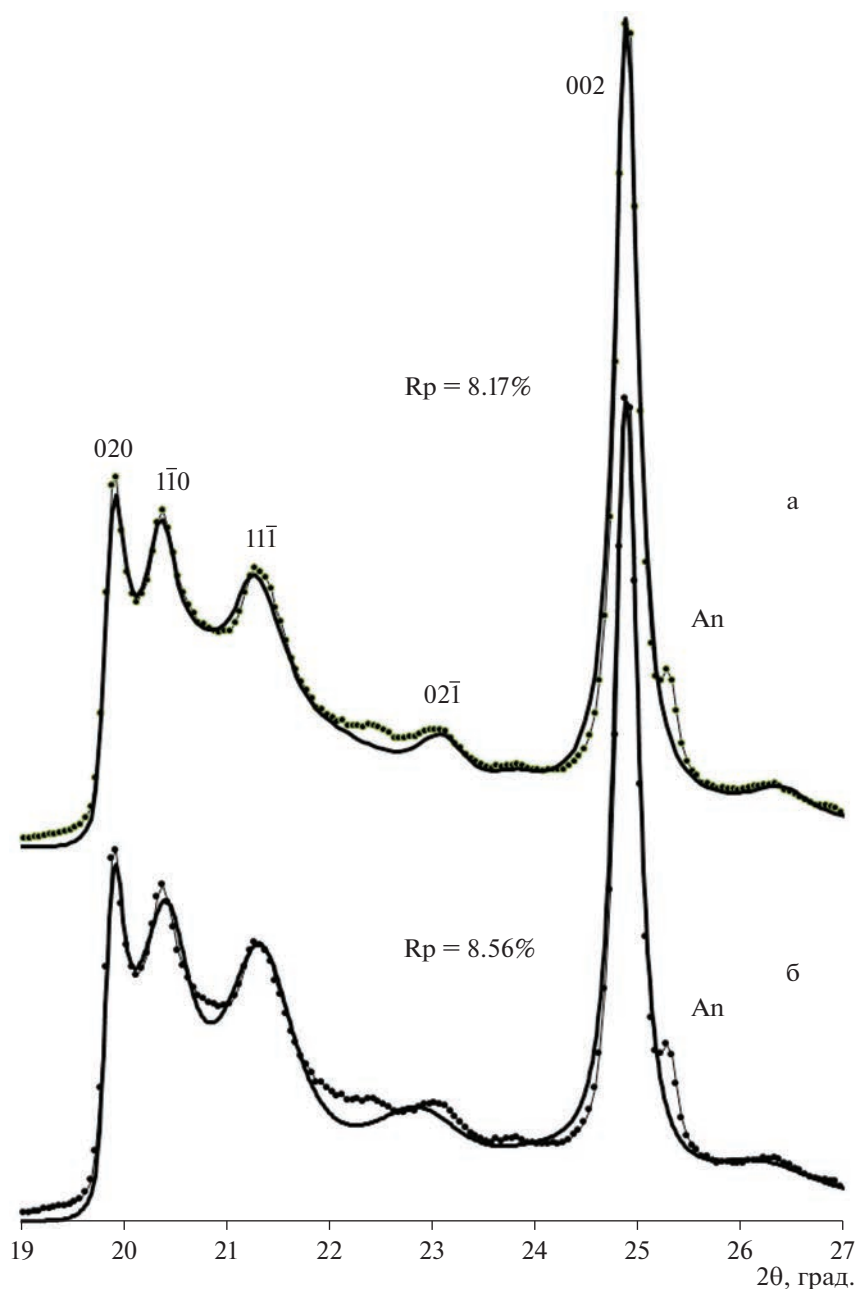


Рис. 11. Сравнение фрагмента экспериментальной дифрактограммы образца G5 в области рефлексов 02 l , 11 l с дифракционными картинками, рассчитанными для двухфазной (а) и однофазной (б) модели дефектной структуры каолинита (структурные параметры моделей даны в табл. 2; An — анатаз).

нита. С дифракционной точки зрения двухфазные низкоупорядоченные образцы должны демонстрировать относительно слабые и широкие, но заметные модуляции интенсивности близкие по положению к отражениям $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$ каолинита на фоне широкого и интенсивного “горба” в области 19° – 25° 2θ , тогда как у двухфазных высокоупорядоченных образцов в этой области должно наблюдаться заметное фоновое рассеяние между хорошо разрешенных каолиновых отражений 02 l , 11 l . Эти особенности дифрактограмм доста-

точно легко заметить визуально для каолиновых образцов с $10 < \text{НОК} < 80$ и значительно труднее для образцов с $\text{НОК} < 10$ и $\text{НОК} > 80$. В то же время однофазные каолиниты разной степени дефектности могут демонстрировать дифракционные эффекты близкие к тем, что наблюдаются для двухфазных образцов. В качестве примера на рис. 12 показаны фрагменты рассчитанных дифракционных картин, содержащие отражения 02 l , 11 l и 002, для двухфазной и однофазной моделей, в которых все структурные параметры инди-

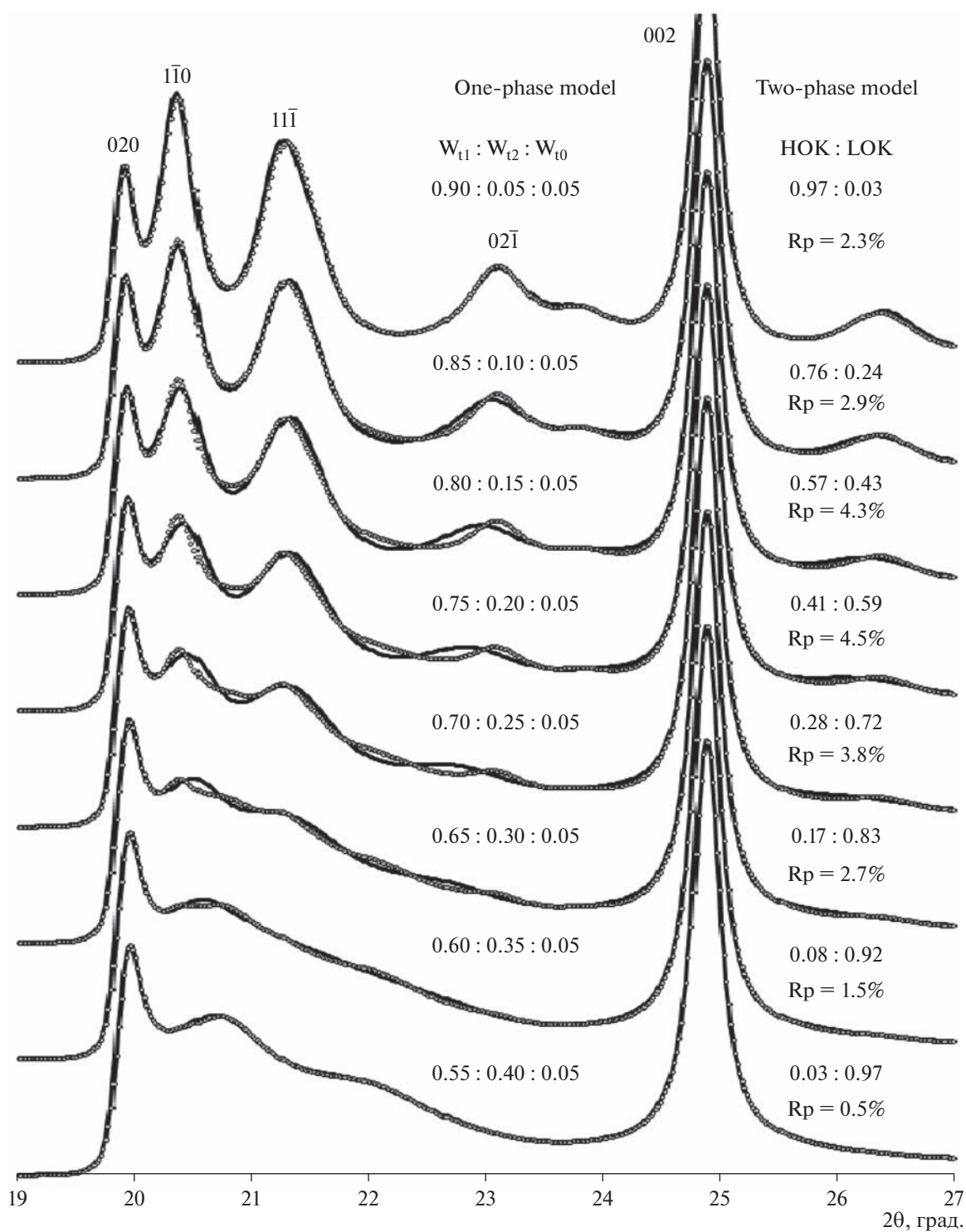


Рис. 12. Сравнение дифракционных картин в области рефлексов 021, 111, рассчитанных для однофазной (сплошная линия) и двухфазной (кружки) моделей дефектной структуры каолинита. Содержание слоевых трансляций в однофазной модели, $W_{t1} : W_{t2} : W_{t0}$, показано на рисунке рядом с каждой кривой. В двухфазной модели НОК и ЛОК фазы содержат $W_{t1} : W_{t2} = 0.98 : 0.02$ и $W_{t1} : W_{t2} : W_{t0} = 0.50 : 0.45 : 0.05$ соответственно; все остальные структурные параметры индивидуальных фаз одинаковы в обеих моделях; соотношение НОК и ЛОК фаз показано рядом с каждой кривой. R_p — профильный фактор характеризует степень различия дифракционных картин, рассчитанных для однофазной и двухфазной моделей.

видуальных фаз одинаковы, за исключением вероятностей встречаемости слоевых трансляций W_{11} и W_{12} . Из рис. 12 видно, что для любой однофазной структуры каолинита с данным содержанием $W_{11} : W_{12}$ можно подобрать такое соотношение НОК и ЛОК фаз в двухфазной модели, что рассчитанные дифракционные картины для обоих моделей будут различаться не более, чем на 4.5%. Более того, если сравнивать эти картины по всей области углов 2θ от отражения 001 до 060, то они полностью совпадают, кроме выделенного фрагмента на рис. 12. Это свидетельствует о том, что дифракционные методы, усредняющие структурные характеристики отдельных кристаллитов, могут оказаться бессильными в определение структурной гетерогенности природных каолинитов. Поэтому неудивительно, что Экспертная система, как было показано выше, иногда плохо диагностирует двухфазные образцы с НОК < 20, принимая их за однофазные и высокодефектные. В то же время индекс Хинкли, как мы видели выше, оказался весьма чувствительным параметром для двухфазных образцов, как с высоким, так и с низким содержанием ЛОК фазы.

А. Плансон с соавторами, изучая каолинитовые образцы методом моделирования экспериментальных дифрактограмм, отнесли к категории однофазных каолинитов три образца, III-I, IV-L и V-G [Plançon et al., 1989, Fig. 1, Table 1, 2]. На дифракционных картинах этих образцов почти не видны модуляции рефлексов $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$ каолинита, хотя соответствующий индекс Хинкли оценивался ими, как 0.43, 0.32 и 0.18 [Plançon et al., 1989, Table 2]. Возможно, что эти образцы тоже являются двухфазными. Причина такого расхождения может быть связана с тем, что моделирование экспериментальных дифрактограмм этими авторами проводилось не одновременно для всей дифракционной картины, а отдельно в двух выделенных фрагментах с отражениями 02l, 11l и 20l, 13l и без учета вклада базальных рефлексов 002 и 003. При этом авторы неправомерно допускали разные размеры ОКР в плоскости слоев ab при моделировании индивидуальных фрагментов дифрактограмм с индексами 02l, 11l и 20l, 13l [Plançon et al., 1989, Table 2]. В нашей коллекции каолинитов не оказалось образца, на дифракционной картине которого в области отражений 02l, 11l наблюдался бы только “горб” фонового рассеяния без заметных модуляций интенсивности близких к позициям рефлексов $1\bar{1}0$ и $11\bar{1}$.

Очевидно, что однофазным высокоупорядоченным каолинитом можно считать образец Кеокука, структура которого уточнялась Д. Бишем и фон Дриле [Bish, von Dreele, 1989] методом Ритвельда, на порошковой дифракционной картине которого [Bish, von Dreele, 1989, Fig. 2] отсутствует фоновое рассеяние между отражениями 020,

$1\bar{1}0$, $11\bar{1}$ и $1\bar{1}\bar{1}$. Индекс Хинкли, оцененный нами для этого образца, примерно равен $HI \sim 2.00$. Если считать, что для этого образца НОК = 100%, то соответствующая точка на графике НОК vs. HI (см. рис. 2) почти совпадает с регрессионной кривой. По-видимому, теперь можно утверждать, что индекс Хинкли для природных каолинитов меняется от 0 до 2.00, а соответствующая ему величина НОК от 0 до 100%.

Возможное объяснение формирования НОК и ЛОК фаз в одном образце

Проявление энантиоморфизма у каолинитовых минералов было экспериментально показано методами вакуумного декорирования и просвечивающей электронной микроскопии на картинах роста элементарных каолинитовых слоев толщиной 7 Å [Самотоин, 2010; Самотоин, Бортников, 2014]. Эти результаты свидетельствуют о том, что в природе легко формируются, как правые, так и левые триклинные кристаллы каолинита, которые невозможно различить дифракционными методами. В то же время все известные уточнения структуры каолинита показывают, что ее 1 : 1 слои не имеют элементов симметрии и характеризуются косоугольной базоцентрированной слоевой элементарной ячейкой с $\gamma < 90^\circ$, но при этом содержат псевдо-зеркальную плоскость, проходящую вдоль длинной диагонали этой ячейки [Дриц, Кашаев, 1960; Звягин, 1960; Drits, Kashaev, 1960; Zviagin, 1960; Bish, von Dreele, 1989; Bish 1993; Sutch, Young, 1983; Neder et al., 1999], то есть одинаковые атомы, расположены на близких, но все-таки разных расстояниях по обе стороны от этой диагонали. Вместе с тем следует согласиться с концепцией А.С. Букина с соавторами [Bookin et al., 1989], что с кристаллохимической и структурной точек зрения реальные искажения каолинитового слоя допускают только дефекты упаковки, связанные с чередованием энантиоморфных правых и левых каолинитовых фрагментов, связанных между собой плоскостью скользящего отражения. Это означает, что в таких дефектных структурах 1 : 1 слои скорее всего имеют реальную плоскость зеркального отражения. Таким образом можно полагать, что в каолинитовых образцах высокоупорядоченная НОК фаза характеризуется триклинной структурой, в которой 1 : 1 слои не имеют плоскости симметрии и поэтому могут расти только упорядоченные право- или левосторонние кристаллы, имеющие только иногда случайные дефекты упаковки. Напротив, каолинитовые слои в кристаллах ЛОК фазы всегда имеют плоскость симметрии и поэтому в них легко формируются левые и правые энантиоморфные фрагменты за счет случайных дефектов в упаковке одинаковых слоев, связанные с чередованием слоевых трансляций t_1 и t_2

примерно в равном соотношении. По-видимому, разное соотношение НОК и ЛОК фаз в разных образцах зависит от их генезиса, геологической обстановки, механизма формирования и т.п.

*Почему знание реальной структуры
каолинита важно при интерпретации
экспериментальных данных?*

Недавно С. Ли и Х. Ху [Lee, Xu, 2020] использовали комбинацию метода синхротронной порошковой дифракции и рентгеновского и нейтронного графического методов функции распределения пар (synchrotron radiation XRD and X-ray/ Neutron pair distribution function) для определения средней и локальной структуры природного каолинита Мерфрисборо из коллекции С.У. Бейли, факультета геонаук, Университет штата Висконсин-Мэдисон (Murfreeseboro, AR, USA, S.W. Bailey Collection of Department of Geoscience, University of Wisconsin-Madison). Цель работы заключалась в том, чтобы продемонстрировать новые возможности современных методов к изучению структуры исключительно дисперсных минеральных объектов, для которых применение монокристаллических методов невозможно. Выбор данного образца был, по-видимому, основан на твердом убеждении авторов, что его структура является высокоупорядоченной и не имеет дефектов. Выше уже говорилось, что двухфазные каолинитовые образцы характеризуются дифракционной картиной, на которой отражения 02l, 11l проявляются на фоне широкого и интенсивного “горба” в области 19°–25° 2 θ . Именно такой характер распределения интенсивности в этой области имеет данный образец [Lee, Xu, 2020, Fig. 5]. Поэтому можно полагать, что исследованный каолинит является на самом деле двухфазным и содержит, как высокоупорядоченную НОК, так и низкоупорядоченную ЛОК фазы. Определение индекса Хинкли из их дифракционной картины [Lee, Xu, 2020, Fig. 5] показало, что HI = 0.79. Используя уравнение (1), находим величину НОК = 26.5%. Это означает, что в образце всего лишь одна треть кристаллитов имеет совершенную или близкую к совершенной структуру, а две трети других кристаллитов являются высокодефектными. Следует отметить, что значения НОК, HI и дифракционная картина образца Murfreeseboro практически совпадают с таковыми для международного стандарта KGa-1 (The Source Clays Repository of The Clay Mineral Society), реальная структура и двухфазный состав которого были установлены методом моделирования его экспериментальной дифракционной картины [Sakharov et al., 2016]. Поэтому результаты применения указанных порошковых методов для образца с высоким содержанием дефектов упаковки не могут рассматриваться как достоверные.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность О.В. Закусиной (Доржиевой) и Д.М. Коршунову за предоставленные для исследования образцы каолинитов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках государственного задания ГИН РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дриц В.А., Кашаев А.А. Рентгенографическое изучение монокристалла каолинита // Кристаллография. 1960. Т. 5. Вып. 2. С. 224. (Drits V.A., Kashaev A.A. An X-ray diffraction study of a single crystal of kaolinite // Soviet Phys. Crystallogr. 1960. V. 5. P. 207–210).
- Звягин Б.Б. Электронографическое исследование структуры каолинита // Кристаллография. 1960. Т. 5. Вып. 1. С. 40–50. (Zvyagin B.B. Electron diffraction determination of the structure of kaolinite // Soviet Phys. Crystallogr. 1960. V. 5. P. 32–41).
- Самтоин Н.Д. Правые и левые микрокристаллы каолинита и их распространенность в природе // ДАН. 2010. Т. 431. № 3. С. 392–395.
- Самтоин Н.Д. Энантиоморфизм каолинита: проявление на уровне элементарного слоя структуры и микрокристаллов // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 353–361.
- Самтоин Н.Д., Бортников Н.С. Картины роста минералов группы каолинита и их модели на основе регулярного чередования энантиоморфных слоев // Кристаллография. 2011. Т. 59. № 4. С. 657–670.
- Aparicio P., Galán E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. // Clays Clay Miner. 1999. V. 47. P. 12–27.
- Aparicio P., Ferrell R., Galán E. A new kaolinite order index based on XRD profile fitting // Clay Minerals. 2006. V. 41. P. 811–817.
- Bailey S.W. Polytypism of 1:1 layer silicates / Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas) / Ed. S.W. Bailey // Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia, USA. 1988. V. 19. P. 9–27.
- Bailey S.W. Kaolin Genesis and Utilization (a collection of papers presented at the Keller '90 kaolin symposium) // The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado / Eds H.H. Murray, W.M. Bundy, C.C. Harvey. 1993. P. 25–42.
- Bish D.L., von Dreele R.B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. // Clays and Clay Miner. 1989. V. 37. P. 289–296.
- Bookin A.S., Drits V.A., Plançon A., Tchoubar C. Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features // Clays and Clay Miner. 1989. V. 37. P. 297–307.
- Brindley G.W., Robinson K. The structure of kaolinite // Mineralogical Magazine. 1946. V. 27. P. 242–253.
- Brindley G.W., Kao C.C., Harrison J.L., Lipsicas M., Raythatha R. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites // Clays and Clay Miner. 1986. V. 34. P. 239–249.
- Chmielová M., Weiss Z. Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins // Applied Clay Science. 2002. V. 22. P. 65–74.

- Drits V.A., Zviagina B.B., Sakharov B.A., Dorzhieva O.V., Savichev A.T.* New insight into the relationships between structural and FTIR spectroscopic features of kaolinites // *Clays and Clay Miner.* 2021. V. 69. P. 366–388.
- González I., Aparicio P., Galán E.* Correlation between the most frequently used XRD crystallinity indices for kaolinite: their accuracy and reproducibility / Eds H. Kodama, A.R. Mermut, J.K. Torrance // *Clays for our Future. Proc. 11th Int. Clay Conf.* Ottawa, Canada, 1997. ICC-97 Organizing Committee, Ottawa, Canada, 1999. P. 367–374.
- Hinckley D.N.* Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina // *Clays and Clay Miner.* 1963. V. 11. P. 229–235.
- Kogure T.* Stacking disorder in kaolinite revealed by HRTEM: a review // *Clay Science.* 2011. V. 15. P. 3–11.
- Kogure T., Inoue A.* Determination of defect structures in kaolin minerals by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) // *American Mineralogist.* 2005. V. 90. P. 85–89.
- Kogure T., Johnston C.T., Kogel J.E., Bish D.* Stacking disorder in a sedimentary kaolinite // *Clays and Clay Miner.* 2010. V. 58. P. 63–72.
- Lee S., Xu H.* Using Complementary Methods of Synchrotron Radiation Powder Diffraction and Pair Distribution Function to Refine Crystal Structures with High Quality Parameters – A Review // *Minerals.* 2020. V. 10. P. 124.
- Murray H.H.* Structural variation of some kaolinites in relation to dehydroxylated halloysite // *American Mineralogist.* 1954. V. 39. P. 97–108.
- Neder R.B., Burghammer M., Grasl Th., Schulz H., Bram A., Fiedler S.* Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data // *Clays and Clay Miner.* 1999. V. 47. P. 487–494.
- Plançon A., Tchoubar C.* Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction-II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites // *Clays and Clay Miner.* 1977. V. 25. P. 436–450.
- Plançon A., Giese R.F., Snyder R., Drits V.A., Bookin A.S.* Stacking faults in the kaolin-group mineral defect structures of kaolinite // *Clays and Clay Miner.* 1989. V. 37. P. 203–210.
- Plançon A., Zakharie C.* An expert system for the structural characterization of kaolinites // *Clay Minerals.* 1990. V. 25. P. 249–260.
- Range K.J., Weiss A.* Über das Verhalten von kaolinitit bei hohen Drücken // *Ber. Deut. Keram. Ges.* 1969. V. 46. P. 231–288.
- Sakharov B.A., Drits V.A., McCarty D.K., Walker G.M.* Modeling of powder X-ray diffraction patterns of the Clay Minerals Society kaolinite standards: KGa-1b and KGa-2 // *Clays and Clay Miner.* 2016. V. 64. P. 314–333.
- Stoch L., Sikora W.* Określenie stopnia uporządkowania struktury minerałów grupy kaolinitu // *Spraw. z Pos. Kom. Nauk. O/PAN w Krakowie*, lipiec-grudzien. 1966. P. 651–654.
- Stoch L.* *Mineraly Ilaste.* Warsaw: Geological Publishers, 1974. P. 186–193.
- Suitch P.R., Young R.A.* Atom position in highly ordered kaolinite // *Clays and Clay Miner.* 1983. V. 31. P. 357–366.
- Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program // *Journal of Applied Crystallography.* 2010. V. 43. P. 1126–1128.

Structural Heterogeneity and “Crystallinity” Indices of Natural Kaolinites

B. A. Sakharov^{1, *}, V. A. Drits^{1, **}

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

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

***e-mail: victor.drits@mail.ru*

To overcome the existing uncertainty in the interpretation of “crystallinity” indices of kaolinites, HI [Hinckley, 1963], IK [Stoch, Sikora, 1966; Stoch, 1974], QF [Range, Weiss, 1969], AGFI [Aparicio, Galán, 1999; Aparicio et al., 2006], WIRI [Chmielová, Weiss, 2002], their values obtained for a representative collection of 30 kaolinite samples were compared with the results of modeling the corresponding X-ray diffraction patterns. It is shown that all the studied samples consist of a mixture of almost defect-free high ordered HOK and defective low-ordered LOK kaolinite phases, and that there are relationships between the HOK content and the values of the “crystallinity” indices, which are described by different regression equations. The relationship is most pronounced for HOK and the Hinckley index, HI, which is described by the quadratic equation $HOK (\%) = 12.236 HI^2 + 25.464 HI - 1.2622$ with the correlation factor $R^2 = 0.993$. The resulting equations can be used to find concentrations of HOK and LOK in natural kaolinites. Comparison of structural parameters of defective kaolinites obtained by modeling of their X-ray diffraction patterns with those of Expert System [Plançon, Zacharie 1990] showed that the latter sometimes predicts: 1) single-phase highly defective kaolinites, while their diffraction pattern modeling establishes a mixture of HOK and LOK phases; and 2) in two-phase samples, the content of the low-defect phase (ldp) is greater than 100%.

Keywords: kaolinite, defective structure, modeling of X-ray diffraction patterns, crystallinity indices.

УДК 551

МИНЕРАЛЫ-ИНДИКАТОРЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ДОННЫХ ОСАДКОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО УЗЛА ПОБЕДА (17°44.9'–17°07.6' с.ш. САХ)

© 2023 г. А. Д. Люткевич^а, *, И. Ф. Габлина^а, Е. В. Наркевский^б,
И. Г. Добрецова^б, А. А. Киселев^а, Н. В. Горькова^а

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

^бАкционерное общество “Полярная морская геологоразведочная экспедиция”,
ул. Победы, 24, г. Ломоносов, Санкт-Петербург, 198412 Россия

*e-mail: nastya.lyutkevich@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2023 г.

После доработки 22.02.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

Работа посвящена изучению рудных минералов поверхностного горизонта рудоносных осадков гидротермального узла Победа. Используются следующие методы: оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Установлено, что рудные минералы представлены обломками сульфидов меди и железа (изокубанитом, халькопиритом, пиритом), новообразованными гидроксидами железа и атакамитом. Кроме того, присутствует барит и эдафогенный материал в виде обломков оталькованных пород, иногда с включениями сульфидов. Выделены структурно-морфологические типы гидроксидов железа. На основании гидрофизических данных уточнено расположение предполагаемого активного гидротермального источника в районе рудопроявления Победа-3. Описан характер распределения изученных минералов в зависимости от расположения относительно активных гидротермальных источников. При удалении от источников отмечено уменьшение размеров и количества обломков гидротермальных минералов и эдафогенного материала, и усиление степени замещения сульфидов гидроксидами железа. Также при удалении от источника наблюдается уменьшение отношения Cu/Fe в химическом составе сульфидов меди и железа. В поверхностном горизонте колонки ст. 37L245g, установлена не идентифицированная фаза состава $\text{Cu}_{3.57-4.22}\text{Fe}_{1.71-2.19}\text{S}_{4.99-5.31}$ с включениями ламелей халькопирита.

Ключевые слова: Срединно-Атлантический хребет, гидротермальный узел Победа, карбонатные металлоносные и рудоносные донные осадки, минеральный состав, сульфиды меди и железа, гидроксиды железа.

DOI: 10.31857/S0024497X23700179, **EDN:** TMMFHF

Работа посвящена изучению минерального состава поверхностного горизонта металлоносных и рудоносных осадков гидротермального узла Победа, и характера распределения в нем рудных минералов в зависимости от расположения относительно активных гидротермальных источников. В зонах активной современной гидротермальной деятельности находятся станции 37L244g, 37L245g (поле Победа-2) и ст. 37L075k (поле Победа-1). В некотором удалении от активного источника поля Победа-1 (1.5 км) расположены станции 37L246g и 37L184k (рудопроявление Победа-3). Станция 37L215k находится в 69 км к северу от гидротермального узла Победа, за пределами зоны гидротермальной активности.

Сопоставление возраста осадков, определенное радиоуглеродным методом [Бич, 2017; Бич,

Петров, 2018], и этапов гидротермальной активности [Габлина и др., 2018; Kuznetsov et al., 2020] свидетельствует о совпадении времени формирования поверхностного горизонта с поздним этапом гидротермальной деятельности, продолжающейся до настоящего времени. Следовательно, в его составе могут присутствовать минеральные частицы, выпавшие из гидротермального плюма.

Металлоносные осадки, развитые в зонах современной гидротермальной активности срединно-океанических хребтов, описаны в многочисленных работах отечественных и зарубежных исследователей [Металлоносные осадки ..., 1976; Лисицын, 1978; Metz et al., 1988; Лисицын и др., 1990; Mottl, McConachy, 1990; Гидротермальные ..., 1992; Feely et al., 1992; Гордеев и др., 1993; German et al., 1993; Mills, Elderfield, 1993; Rudnitsky, Elder-

field, 1993; Гурвич, 1998; Dias, Barriga, 2006; Gurvich, 2006; Русаков, 2007, 2009 и др.]. Основное внимание в них уделено осадкам, сформированным при выпадении рудных компонентов из плюма или при разрушении гидротермальных сульфидных построек. Оба эти типа по всему разрезу металлоносных осадков рассмотрены в работе [Kuksa et al., 2021] на примере гидротермального узла Победа. Поверхностный горизонт в ней изучен по колонкам осадков станций 37L075k (поле Победа-1), 37L244g (поле Победа-2) и 37L246g (рудопроявление Победа-3). Наши исследования вносят дополнительные данные по минеральному составу поверхностного горизонта осадков этого объекта и характеру его изменения при удалении от гидротермальных источников.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА РАБОТ

Рудный узел Победа был открыт в рейсе № 37 при проведении заверочных работ аномалий потенциала естественного поля (ЕП), зафиксированных в блоках 37 и 39 Российского разведочного района, выделенного России с целью разведки и дальнейшей эксплуатации Международным органом по морскому дну при ООН в северной приэкваториальной зоне (между 13° и 20°50' с.ш.) Срединно-Атлантического хребта (САХ). Рейс № 37 проводился ФГУНПП “Полярная морская геолого-разведочная экспедиция” в 2014–2015 гг. [Бельтнев и др., 2016]. Гидротермальный узел Победа расположен на восточном борту рифтовой долины, на крутом склоне горного массива, в интервале глубин 1950–3100 м. Рудный узел приурочен к габбро-перидотитовому комплексу и включает в себя гидротермальные рудные поля Победа-1, Победа-2 и рудопроявление Победа-3 (рис. 1). Участвующие в строении узла осадки представлены голоцен-верхнеплейстоценовыми карбонатными кокколлит-фораминиферовыми илами, иногда с включениями раковин птеропод и эдафогенного материала.

Поле Победа-1 расположено на глубине от 1950 до 2300 м и состоит из 3 рудных тел, представляющих собой холмы высотой до 10 (?) м, нередко с трубными комплексами на вершинах и плитообразным цоколем, покрытым бактериальными матами. Вокруг построек развиты рыхлые отложения (рудоносные осадки, рыхлые и брекчированные руды), пронизанные многочисленными каналами диффузных потоков [Бельтнев и др., 2016; Габлина и др., 2018]. Наряду с реликтовыми постройками, в пределах рудного поля выявлены признаки современной гидротермальной активности. По данным гидрофизических исследований в вертикальном распределении мутности на станции 37L198z (рудное тело II) прослеживаются черты гидротермального плюма: повышенные значения мутности 0.035–0.038 FTU в 60-метро-

вом слое, приподнятом на 200 м от дна, с максимумом 0.047 FTU на горизонте 1994 м. При выполнении расположенной рядом станции телегрейфера 37L196g, визуально наблюдались клубы дыма, что свидетельствует о наличии гидротермальной активности в этом районе.

Станция 37L075k (17°08.562' с.ш., 46°23.359' з.д., глубина 2208 м) расположена в пределах поля Победа-1, южнее рудного тела II, около 300 м от ст. 37L196g, 37L198z, где зафиксирована современная гидротермальная деятельность [Бельтнев и др., 2016].

Поле Победа-2 находится на расстоянии около 4 км к юго-западу от поля Победа-1 на глубине 2800–3100 м, контуры его не установлены. За центр рудного поля принимаются координаты – 17°07.45' с.ш., 46°24.5' з.д. По данным сонограмм профилографа ГБО “МАК-1М” мощность осадков на пологих склонах и во впадинах в районе рудного поля достигает 4–4.5 м. На гидрофизической станции 37L199z в придонных водах фиксируется 125-метровой слой, с повышенными значениями мутности 0.036–0.040 FTU, с максимумом 0.050 FTU на горизонте 2741 в 200 м от дна, что может свидетельствовать о существовании в пределах поля современной гидротермальной активности [Бельтнев и др., 2016]. Осадки рудного поля Победа-2 опробованы станциями телевизионного грейфера (ТВГ): 37L244g (17°07.371' с.ш., 46°24.706' з.д., глубина 2995 м), 37L245g (17°07.602' с.ш., 46°24.842' з.д., глубина 3106 м) вблизи гидрофизической станции 37L199z (см. рис. 1). На обеих станциях вскрыты металлоносные, рудоносные и рудные осадки.

Рудопроявление Победа-3 расположено в интервале глубин 2500–2700 м. За центр рудопроявления принимаются координаты – 17°08.3' с.ш., 46°24.2' з.д. На всех станциях КП (коробчатый пробоотборник) и станции ТВГ подняты рудосодержащие кокколлит-фораминиферовые и птероподовые осадки коричневого и коричневатобежевого цвета, пропитанные гидроксидами железа, с включениями зерен пирита, барита, иногда Fe–Mn корок, тонких прослоев рудных осадков. В работе [Kuksa et al., 2021] высказано предположение, что и в районе рудопроявления Победа-3, вблизи ст. 37L246g мог находиться гидротермальный источник.

Нами изучен поверхностный слой колонок со станций 37L246g (17°08.393' с.ш., 46°24.090' з.д., глубина 2556 м), и 37L184k (17°08.418' с.ш., 46°24.068' з.д., глубина 2544 м) (см. рис. 1, [Бельтнев и др., 2016]).

Фоновая станция 37L215k (17°44.899' с.ш., 46°24.428' з.д., глубина 3535 м) расположена в 69 км севернее гидротермального узла Победа в Российском разведочном блоке 33, на западном склоне горы 17°45' с.ш. на глубине 3535 м [Бельте-

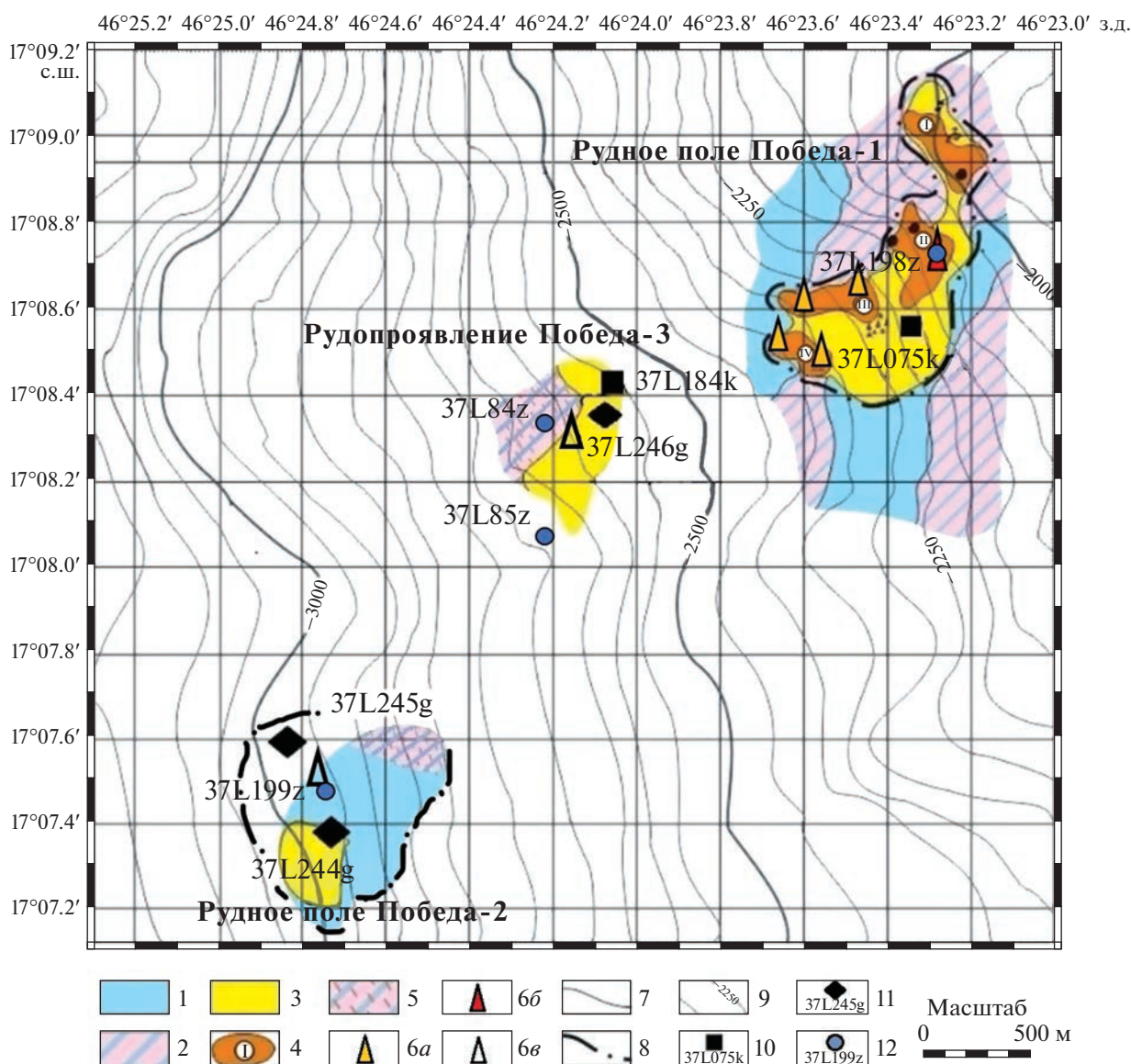


Рис. 1. Схема гидротермального узла Победа (по материалам [Бельтнев и др., 2016] с добавлениями).

1 – кокколит-фораминиферовые илы; 2 – магматические породы, частично покрытые карбонатными осадками; 3 – металлонесные осадки; 4 – рудные тела и их номера; 5 – гидротермально измененные породы; 6 – гидротермальные источники (*a* – не активные, *b* – активные, *v* – предполагаемые); 7 – геологические границы по данным телепрофилирования; 8 – границы рудного поля; 9 – изобаты; 10–12 – станции отбора проб и их номера: 10 – коробчатый пробоотборник (*k*); 11 – телегрейфер (*g*), 12 – гидрофизический зонд (*z*).

нев и др., 2016]. Осадки мощностью 110 см подняты коробчатым пробоотборником в ненарушенном состоянии. Они представлены однородными кокколит-фораминиферовыми илами бежевого и коричневатого-бежевого цвета алевропелитовой структуры (≤ 0.1 мм) с примесью песчаной фракции (0.1–2 мм). Песчаная фракция состоит из кальцитовых раковин планктонных и бентосных фораминифер хорошей сохранности и детрита птеропод, алевропелитовая представлена кокколитами и глинистыми минералами [Габлина и др., 2021].

Возраст осадков гидротермального узла Победа, определенный радиоуглеродным методом, датируется в пределах 31 829–5030 лет (поле Победа-1, ст. 37L075k) и 29550–10325 лет (рудопоявление Победа-3, ст. 37L246g) [Бич, 2017; Бич, Петров, 2018]. Формирование осадочной колонки 37L244g рудного поля Победа-2 охватывает возрастной интервал от ~76 т.л.н. до ~19.5 т.л.н. [Бельтнев и др., 2016]. По комплексу кокколитов, изученных в колонках станций 37L075k (Победа-1), 37L244g, 37L245g (Победа-2), 37L179k, 37L184k, 37L246g (Победа-3) возраст осадков со-

ответствует биостратиграфической зоне *Emiliania huxleyi* по схеме Гартнера [Хусид и др., 2018].

Возраст верхней части разреза, определенный по колонкам станций 37L075k (поле Победа-1) и 37L246g (Победа-3) находится в интервале от 22130 л.н., до настоящего времени. Промежуточные датировки возраста осадков верхней части составляют 10500 л.н., 8155 л.н. и 5030 л.н. [Бич, 2017; Бич, Петров, 2018]. Абсолютный возраст сульфидных руд поля Победа-2, определенный $^{230}\text{Th}/\text{U}$ методом по валовым пробам, колеблется в интервале 5.1 ± 0.2 – 11.2 ± 0.4 тыс. лет [Габлина и др., 2018], что вписывается в рамки возраста рудоносных осадков верхней части разреза и может свидетельствовать о их одновременном образовании. Определение возраста по мономинеральным образцам неизмененных сульфидов одной генерации, проведенное В. Кузнецовым с соавторами [Kuznetsov et al., 2020], позволило идентифицировать 3 периода гидротермальной активности: 1) 22.1 ± 1.2 , 2) 14.6 ± 0.7 и 3) 6.5 ± 0.3 до 0.27 ± 0.13 тыс. лет в пределах поля Победа-1 и: 1) 37.2 ± 8.1 , 2) 8.59 ± 0.41 и 3) 4.3 ± 0.7 тыс. лет в пределах поля Победа-2. Исходя из этого, можно предположить, что формирование поверхностного горизонта осадков происходило при участии минеральных частиц, выпадающих из гидротермального плюма в последний период гидротермальной активности, которая фиксируется в этом районе и в настоящее время.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Отбор проб осадков с борта судна проводился с помощью коробчатого пробоотборника (k) и телегрейфера (g). Колонки осадков для дальнейшего исследования были отобраны И.Ф. Габлиной во время рейса. Изучение водной толщи (z) проводилось Е.В. Наркевским с применением зондирующего комплекса SBE 911 plus в составе погружаемого устройства CTD SBE 9 plus и бортового блока DU SBE 11 plus.

Нами были отобраны образцы осадков из верхних горизонтов (до 10 см) колонок, расположенных вблизи источников гидротермальной активности и на различном удалении от них. Отбор образцов в камеральных условиях проводился из колонок в высохшем состоянии, что не всегда позволяло точно установить интервал отбора. По удалению от гидротермального источника колонки можно расположить в следующем порядке: 37L245g и 37L244g (Победа-2) примерно в 200 м от предполагаемого гидротермального источника, 37L075k (Победа-1) около 300 м от установленного источника, 37L246g и 37L184k (Победа-3) приблизительно 1.5 км от установленного источника на поле Победа-1 и 37L215k, расположенная в 69 км севернее г/т узла Победа.

Во время рейса проводился шлихоминералогический анализ (исполнитель И.Г. Добрецова), для которого пробы отбирались из поверхностного слоя и забоя колонки. Под бинокуляром изучался минеральный состав тяжелой фракции промытой пробы (фракция 0.1–0.25 мм). Тяжелая фракция выделялась методом разделения в бромформе [Бельтнев и др., 2016].

Из отобранного материала верхних горизонтов колонок осадков приготовлено 10 прозрачно-полированных шлифов: из колонки 37L245g – 2 шлифа (образец 245-1, интервал 0–3 см); из колонки 37L244g – шлифы 244-1 (интервал 0–2 см) и 244-2 (интервал 2–5 см); из колонок 37L075k – 075-1 (интервал 0–2 см); 37L246g – 246-1 (интервал 0–2 см) и 246-2 (интервал 2–5 см); 37L184k – 184-1 (интервал 0–5 см) и 184-2 (интервал 2–10 см); 37L215k – 215-1 (интервал 0–10 см).

Шлифы предварительно изучены на оптическом микроскопе Axiolab фирмы Zeiss.

Изучение элементного состава минералов этих проб проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа “TESCAN VEGA 3” (“TESCAN”, Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром “ULTIM MAX 40” (“Oxford Instrument”, Великобритания (аналитики Н.В. Горькова и А.А. Киселев, ГИН РАН). Для анализа всех элементов использовались К-серии эмиссионных линий; сравнительно простой химизм и отсутствие интерференции эмиссионных линий в энергодисперсионных спектрах дали возможность прямого измерения концентрации кислорода. Локальные измерения осуществлялись в режиме сфокусированного зонда при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 10 ± 0.05 нА. Средняя скорость обработки данных составляла около 14 тыс. имп/с, а величина “мертвого” времени не превышала 40%. Экспозиция в каждом измерении нормализовалась по величине “живого” времени и составляла 105 с.

Перед проведением электронно-микроскопических и электронно-зондовых исследований поверхность образца была покрыта углеродной или золотой пленкой в вакуумном испарителе.

Обработка энергодисперсионных спектров проводилась с использованием XPP-коррекции в программе “AZtec Advanced” (производство “Oxford Instruments”, Великобритания).

Для диагностики некоторых минералов дополнительно применялись методы спектроскопии комбинационного рассеяния и EBSD (исполнитель А.Д. Люткевич).

Таблица 1. Минеральный состав тяжелой фракции шлиховых проб поверхностного горизонта (%)

№ проб	Пироксен	Группа хромшпинелидов	Магнетит	Гидроксиды Fe	Гематит	Барит	Обломки пород	Пирит	Сульфиды Cu	Атакамит	Выход тяжелой фракции (мл)
37L245	1.9	—	4.0	73.6	—	1.0	—	0.2	—	19.3	0.1
37L244	зн.	—	5.0	87.3	—	0.5	—	2.3	—	5.0	0.1
37L075	5.0	5.9	2.4	68.0	2.5	1.6	9.6	зн.	зн.	5.0	0.1
37L246	6.7	6.7	4.5	67.5	—	зн.	0.5	14.3	—	—	0.05
37L184	4.8	9.5	0.3	79.8	зн.	1.0	4.8	—	—	—	0.1
37L215	—	зн.	—	зн.	—	зн.	—	зн.	зн.	—	<0.01

Примечание. Прочерк — не обнаружено. Исполнитель — И.Г. Добрецова [Бельтнев и др., 2016].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Шлихоминералогический анализ

Во всех колонках гидротермального узла Победа в тяжелой фракции поверхностного горизонта преобладают гидроксиды железа, составляющие от 68% (ст. 37L075k) до 87.3% (ст. 37L244g) тяжелой фракции. Кроме того, в зоне гидротермальной активности (гидротермальные поля Победа-1 и Победа-2) установлены атакамит (до 19.3%, ст. 37L245g), пирит (до 2.3%, ст. 37L244g), гематит (2.5%, ст. 37L075k), барит (0.5–1.5%), знаки халькопирита и сульфидов меди. На удалении от гидротермальных источников (рудопоявление Победа-3) минералы-индикаторы гидротермальной деятельности в поверхностном горизонте колонки 37L184k представлены только гидроксидами железа (79.8%), баритом (1%) и знаками гематита, в колонке 37L246g, кроме того, установлены пирит (до 20%) и сульфиды меди (табл. 1).

Кроме гидротермальных минералов в поверхностном слое гидротермального узла Победа присутствуют обломки пород и породообразующих минералов: пироксена, магнетита, хромшпинели, оливина, амфибола. Максимальное их количество отмечается в тяжелой фракции осадков ст. 37L075k и 37L184k (см. табл. 1).

В поверхностном горизонте осадков за пределами зоны гидротермальной активности (ст. 37L215k) минералы-индикаторы (гидроксиды железа, сульфиды меди, барит), а также обломки пород, породообразующих и акцессорных минералов (пироксен, хромшпинель) отмечаются в виде единичных знаков (см. табл. 1).

Нашими предыдущими исследованиями осадков ст. 37L244g с использованием сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и микроанализа рентгеновского спектра в фракции >0.05 мм поверхностного горизонта установлены также минералы, не входящие в состав тя-

желой фракции: тальк (8%), серпентин (2%) и кварц (1%), хлорит и палыгорскит [Габлина и др., 2021].

Оптическая, сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Как показали исследования на оптическом и электронном микроскопах, большая часть гидроксидно-железистых зерен, установленных шлихоминералогическим анализом в поверхностном горизонте, содержит реликтовые включения сульфидных минералов. Сульфиды представлены преимущественно пиритом, халькопиритом, изокубанитом. Средний размер сульфидных зерен составляет 82.5 мкм (рис. 2). Большая часть зерен во всех колонках имеет размер от 15 до 160 мкм. В колонках 37L245g и 37L075k найдены несколько зерен большего размера: от 225 до 314 мкм и силикатные обломки размером ≥ 1500 мкм с вкраплениями сульфидов.

Поле Победа-2, станция 37L245g. В поверхностном горизонте (интервал 0–3 см) станции 37L245g среди рудных минералов преобладают гидроксиды железа, которые развиваются по сульфидам: изокубаниту, халькопириту, пириту (рис. 3а–в). Изокубанит и халькопирит представляют собой изометричные зерна с каймами гидроксидов железа (см. рис. 3а–3в). Изокубанит иногда присутствует в виде вкрапленников в силикатных обломках (рис. 4а). Он также замещается гидроксидами Fe, которые развиваются по трещинам и образуют тонкие каемки обрастания.

Пирит в верхнем горизонте осадков станции 37L245g имеет различную степень замещения: с тонкими каймами гидроксидов железа и полностью замещенные ими (см. рис. 3а, 3б). Составы изокубанита и пирита из поверхностного гори-

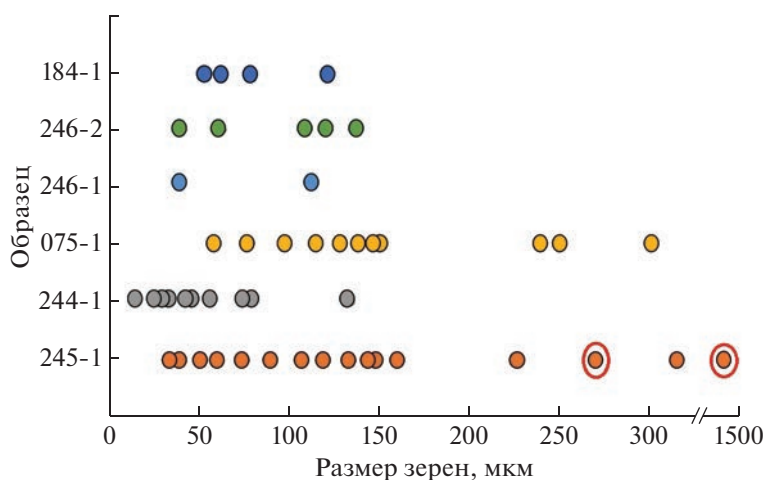


Рис. 2. Размеры сульфидных зерен в верхних горизонтах осадков колонок 37L245g, 37L244g, 37L075k, 37L246g, 37L184k. Зерна в красных кружках — силикатные обломки с включениями сульфида.

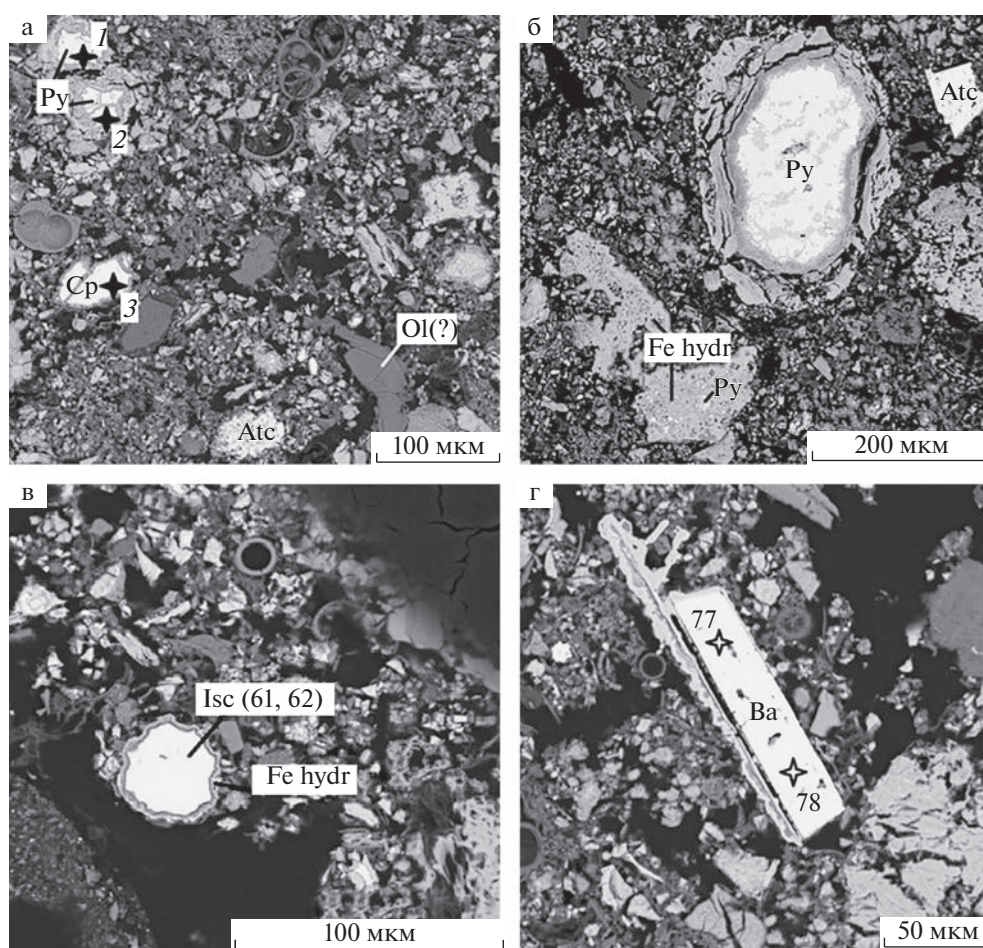


Рис. 3. Гидротермальные минералы, в различной степени замещенные гидроксидами железа в осадке, состоящем из тонкозернистого эдафогенного, гидроксидно-железистого и глинистого материала с включениями карбонатных раковин микроорганизмов. Фотографии в отраженных электронах. Образец 245-1 (интервал 0–3 см). Напыление углеродом. Черное — эпоксидная смола или тушь. В скобках — номера анализов.

а — обломки халькопирита (Cp) $\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{1.02}\text{S}_{2.01}$ (ан. 3, см. табл. 4) и пирита (Py) (ан. 1, 2, см. табл. 3) с каймами обрастания гидроксидами железа (Fe hydr), выделение атакамита (Atc), силикатный обломок (оливин?) (Ol); б — пирит с каймами замещения и обрастания гидроксидами железа и почти полностью замещенный ими, в виде мелких реликтовых включений, атакамит (Atc); в — изокубанит (ан. 61, 62, см. табл. 2) с каймой обрастания гидроксидами железа; г — барит (Ba, ан. 77, 78) с каймой обрастания гидроксидами железа.

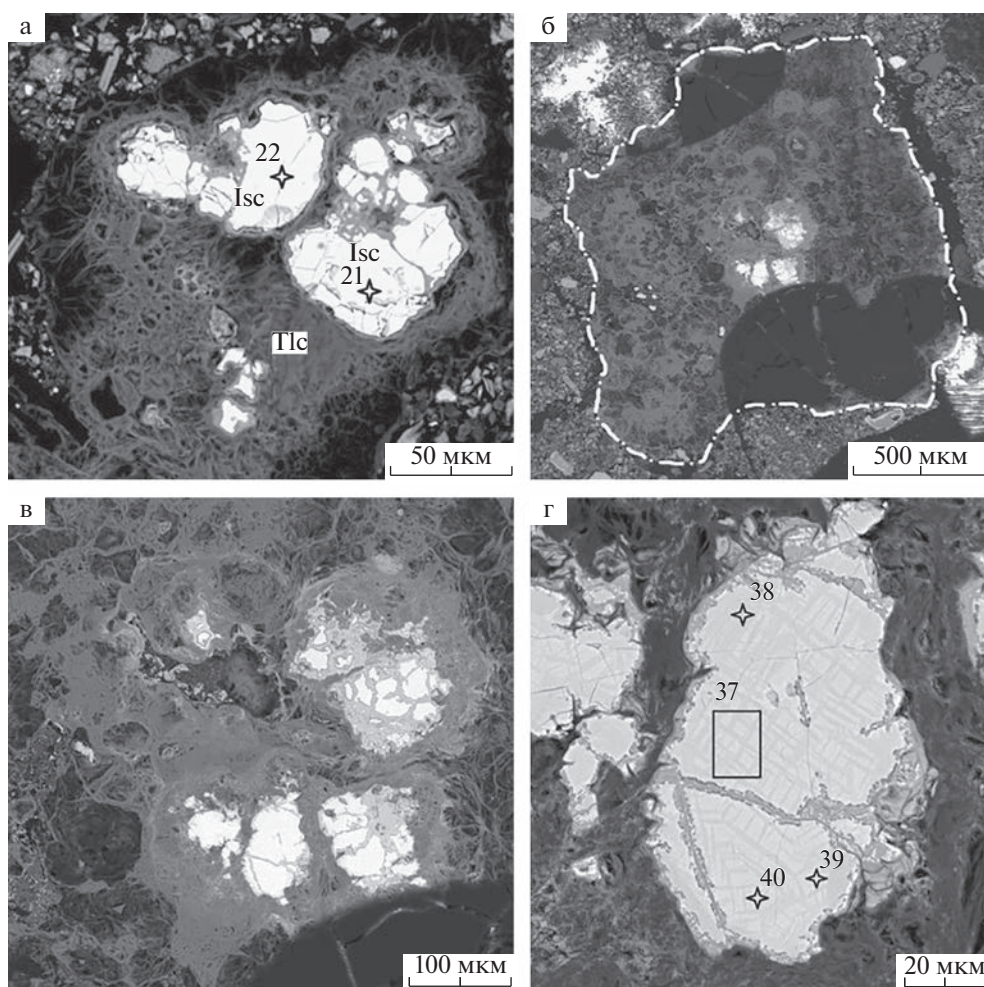


Рис. 4. Включения сульфидов меди и железа в силикатных обломках (талъке?). Фотографии в отраженных электронах. Образец 245-1 (0–3 см). Напыление углеродом.
а – включения изокубанита (Isc) (ан. 20, 21, см. табл. 2) в талъке (Tlc); б, в – не идентифицированная фаза (светлое), состава $\text{Cu}_{3.59-4.15}\text{Fe}_{1.78-2.2}\text{S}_{5.08-5.31}$, в силикатном обломке (обведен белым пунктиром, черное – следы туши); г – то же при большем увеличении: темные пластинчатые включения (ламели) – халькопирит $\text{Cu}_{0.98-1.29}\text{Fe}_{0.78-0.99}\text{S}_{1.92-2}$.

зонта осадков гидротермального узла Победа представлены в табл. 2 и 3.

Ранее в интервале 3–8 см колонки 37L245g нами был установлен пирротин состава $\text{Fe}_{0.85}\text{S}$ с примесью Co (0.23 мас. %) и Ni (0.74 мас. %) в виде единичных мелких кристаллов [Люткевич и др., 2022]. Кроме сульфидов в осадках горизонта присутствуют также атакамит и барит. Атакамит развивается по изокубаниту, в виде отдельных скоплений в основной массе (см. рис. 3а), псевдоморфоз по обломкам кристаллов сульфидов (?) (см. рис. 3б). Кристаллы барита иногда окружены тонкими каймами гидроксидов железа (см. рис. 3г).

В одном из силикатных обломков (талъке?) размером $\approx 183 \times 200$ мкм сульфид представлен изокубанитом размером $\approx 91 \times 150$ мкм. Второе сульфидное вкрапление ($\approx 325 \times 375$ мкм) в силикатном обломке ($\approx 1618 \times 1470$ мкм) представляло собой не-

известную фазу состава $\text{Cu}_{3.57-4.22}\text{Fe}_{1.71-2.19}\text{S}_{4.99-5.31}$ с более темными ламелями халькопирита $\text{Cu}_{0.98-1.29} \cdot \text{Fe}_{0.78-0.99}\text{S}_{1.92-2}$ (см. рис. 4).

Составы не идентифицированной фазы, представленной более светлой матрицей и ламелями халькопирита, приведены в табл. 4 и 5.

Сульфидные минералы (пирит, халькопирит, изокубанит), в различной степени замещенные гидроксидами железа, присутствуют также в нижней части (3–10 см) поверхностного горизонта колонки 37L245g.

Поле Победа-2, станция 37L244g. В обр. 244-1 (0–2 см) среди рудных минералов преобладают гидроксиды железа в редких случаях с реликтами замещенного пирита (рис. 5а) и изокубанита (см. рис. 5в). Вероятно, гидроксиды железа сохраняют форму обломков или кристаллов замещенных сульфидов. Некоторые мономинеральные выде-

Таблица 2. Составы изокубанита из верхнего горизонта осадков гидротермального узла Победа (мас. %)

Элементы	Номера образцов и точек анализа										
	245-1							244-1			
	20	21	57	61	62	66	67	35	29	30	22
Fe	39.23	38.94	42.59	43.18	43.58	41.97	41.85	43.2	41.1	40.88	38.48
Cu	25.27	25.32	21.35	21.33	21.38	23.09	22.92	21.87	24.03	24.15	27.45
Co	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
S	35.59	35.7	36.13	36.71	36.93	35.81	36	36.96	37.13	36.67	34.34
Сумма	100.68	100.5	100.16	101.97	102.64	101.79	101.6	102.34	102.37	101.85	101.01

Формула в расчете на 6 атомов

Fe	1.91	1.89	2.05	2.06	2.06	2.02	2.01	2.04	1.64	1.57	1.88
Cu	1.08	1.08	0.90	0.89	0.89	0.98	0.97	0.91	0.85	0.82	1.18
Co	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
S	3.01	3.02	3.04	3.05	3.05	3.00	3.02	3.05	2.59	2.46	2.92

Элементы	Номера образцов и точек анализа										
	244-1	075-1									246-1
	27	1	2	13	14	15	16	17	18	19	12
Fe	38.77	43.99	44.08	43.75	44.66	39.35	43.36	45.98	45.3	45.08	44.47
Cu	26.54	20.82	20.28	21.92	20.92	18.95	22.43	19.73	20.4	20.16	18.95
Co	н.о.	н.о.	н.о.	0.47	0.6	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
S	32.73	36.55	36.64	36.32	36.63	33.9	36.44	36.49	37.05	36.77	33.61
Сумма	98.98	101.51	101.25	102.47	102.91	99.92	102.32	102.36	102.76	102.16	101.14

Формула в расчете на 6 атомов

Fe	1.94	2.10	2.10	2.07	2.10	2.01	2.06	2.17	2.13	2.13	2.21
Cu	1.17	0.87	0.85	0.91	0.87	0.85	0.93	0.82	0.84	0.84	0.83
Co	н.о.	н.о.	н.о.	0.02	0.03	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
S	2.85	3.03	3.05	3.00	3.00	3.02	3.01	3.01	3.03	3.03	2.91

Примечание. н.о. – не обнаружено.

Таблица 3. Составы пирита из верхнего горизонта осадков гидротермального узла Победа (мас. %)

Элементы	Номера образцов и точек анализа														
	245-1									244-1			246-2	184-1	
	1	2	33	48	49	63	69	79	80	18	32	34	4	17	18
S	53.36	53.38	53.71	54.36	54.55	54.46	53.86	54.21	54.79	54.27	55.34	54.71	50.74	47.92	47.12
Fe	46.81	46.94	47.02	47.8	47.57	47.85	47.51	46.81	45.9	47.63	46.66	47.85	47.68	50.69	50.61
Cu	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.6	0.67	0.77	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Zn	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.37	н.о.	0.37	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Всего	100.17	100.32	100.73	102.16	102.1	102.68	101.97	102.07	101.46	102.06	102.2	102.8	98.99	99.69	98.91

В расчете на 3 атома

S	2.00	1.99	2.00	1.99	2.00	1.99	1.98	1.99	2.02	1.99	2.02	2.00	1.95	1.87	1.86
Fe	1.00	1.01	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	0.99	0.97	1.01	0.98	1.00	1.05	1.13	1.14
Cu	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.01	0.01	0.01	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Zn	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.01	н.о.	0.01	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.

Примечание. н.о. – не обнаружено.

Таблица 4. Составы халькопирита из верхнего горизонта осадков гидротермального узла Победа (мас. %)

Элементы	Номера образцов и точек анализа															
	245-1		245-1 (ламели)												075-1	
	3	7	3	4	5	6	7	10	11	17	30	31	36	38	29	30
Fe	31.12	29.45	26.97	26.81	27.5	25.67	30.18	25.29	23.18	25.46	25.76	30.34	26.59	26.06	34.29	34.72
Cu	33.62	34.3	38.06	38.55	37.5	40.19	34.29	40.71	43.58	39.44	40.12	34.11	38.24	39.22	32.07	31.26
Co	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.47	н.о.	н.о.	н.о.	0.23	0.27	н.о.	н.о.	0.31	0.43
Ni	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.31	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
S	35.07	34.58	33.73	33.55	33.83	33.54	35.13	33.48	32.54	32.08	33.59	35.42	33.85	33.56	36.17	36.18
Сумма	99.81	98.33	98.76	98.91	98.84	99.4	100.38	99.49	99.3	96.97	99.7	100.14	98.68	98.84	102.84	102.6

Формула в расчете на 4 атома

Fe	1.02	0.98	0.91	0.90	0.92	0.86	0.99	0.85	0.78	0.88	0.86	0.99	0.89	0.88	1.09	1.11
Cu	0.97	1.01	1.12	1.14	1.10	1.18	0.99	1.20	1.30	1.20	1.18	0.98	1.13	1.16	0.90	0.87
Co	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.01	н.о.	н.о.	н.о.	0.01	0.01	н.о.	н.о.	0.01	0.01
Ni	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.01	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
S	2.01	2.01	1.97	1.96	1.97	1.96	2.00	1.95	1.92	1.93	1.95	2.02	1.98	1.97	2.00	2.01

Примечание. н.о. — не обнаружено.

Таблица 5. Состав матрицы и результаты площадных измерений (п) сульфидного зерна, предположительно $\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{S}_5$, в силикатном обломке (обр. 245-1, мас. %)

Элемент	Номера точек анализа										
	13	33	39	40	42	18(п)	32(п)	37(п)	41(п)	19(п)	20(п)
Fe	22.91	19.82	18.74	19.44	19.08	21.69	22.46	21.7	20.47	20.92	23.42
Cu	44.11	47.48	49.73	49.23	49.43	45.37	43.92	46.08	47.81	46.54	43.39
S	32.72	32	30.73	31.26	30.82	32.46	32.73	32.06	31.54	31.44	31.76
Сумма	99.73	99.3	99.19	99.92	99.33	99.52	99.1	99.84	99.82	101.28	101.59

Формула в расчете на 11 атомов

Fe	2.12	1.86	1.78	1.83	1.81	2.02	2.09	2.02	1.92	1.97	2.20
Cu	3.59	3.91	4.15	4.06	4.11	3.71	3.60	3.77	3.94	3.86	3.59
S	5.28	5.23	5.08	5.11	5.08	5.27	5.31	5.20	5.15	5.17	5.21

ления гидроксидов железа имеют форму неправильных “короновидных” скоплений (см. рис. 5б).

Атакамит развивается в ассоциации с гидроксидами железа в межзерновом пространстве (см. рис. 5в). Эдафогенный материал представлен обломками силикатных минералов (талька?) (см. рис. 5д).

В нижней части (2–5 см) поверхностного слоя (обр. 244-2) сульфиды не обнаружены. Присутствуют гидроксиды железа (см. рис. 5г, д) и атакамит в виде псевдоморфоз по сульфидам(?) (см. рис. 5е).

Гидроксиды Fe образуют мономинеральные хлопьевидные скопления неправильной, иногда удлиненной формы (см. рис. 5г), тонко рассеянную вкрапленность в основной массе (см. рис. 5д),

редко — псевдоморфозы по мелким (до 2 мкм) идиоморфным кристаллам кубического габитуса (пирита?). Выделения гидроксидов Fe нередко содержат примесь Si (до 5.69 мас. %), замещая силикатные минералы (см. рис. 5д).

Атакамит, обычно в ассоциации с гидроксидами Fe, образует неправильной формы выделения, возможно, по сульфидам меди и железа (см. рис. 5е), а также заполняет межзерновое пространство.

Поле Победа-1, станция 37L075k. Осадки поверхностного горизонта (обр. 075-1, интервал 0–2 см) состоят из кальцитовых раковин без признаков замещения. Рудные обломки размером 0.1–0.5 мм составляют не более 10–15% площади шлифа осадков. В то же время основная масса осадков пропитана бурыми гидроксидами железа

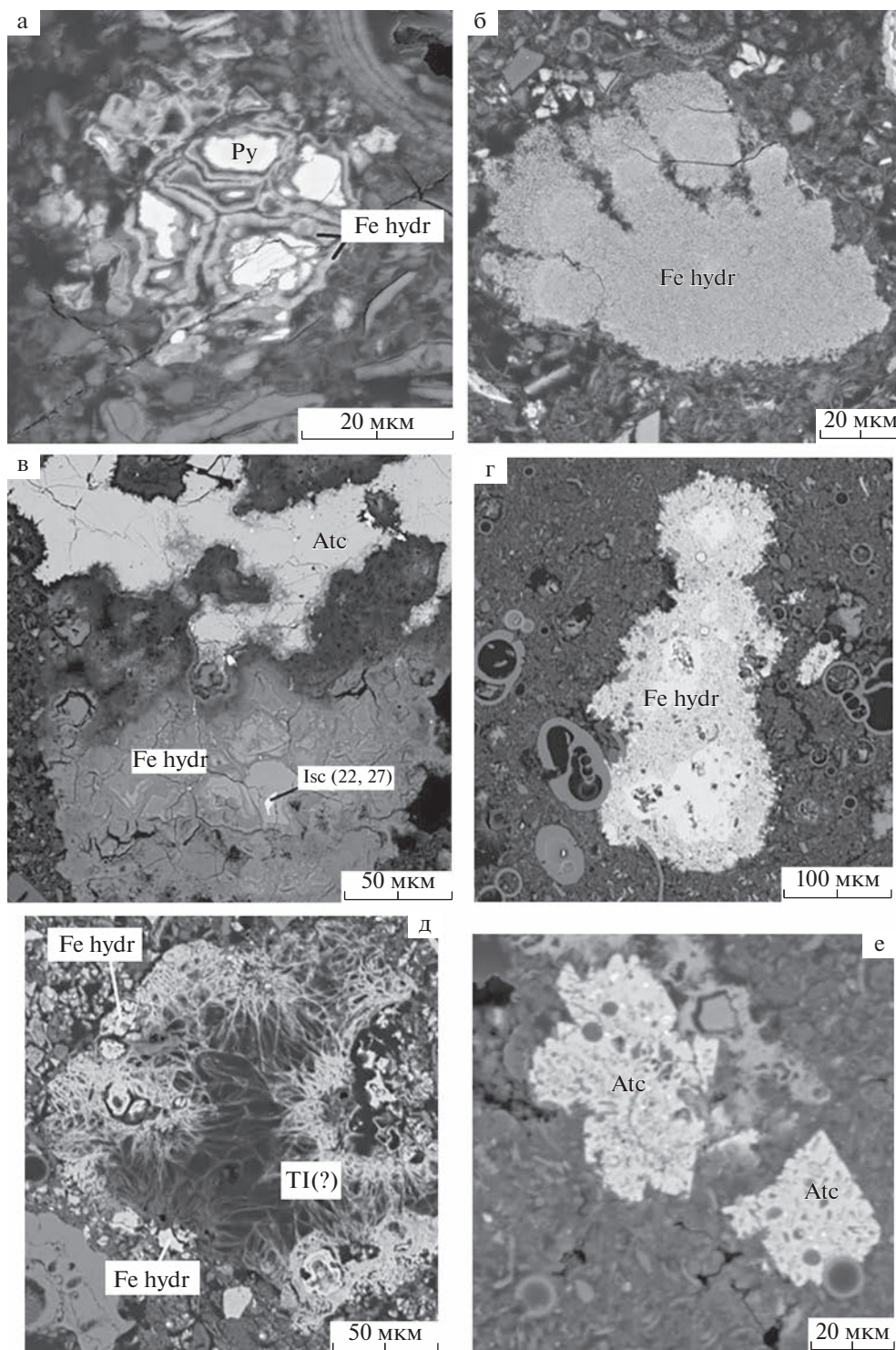


Рис. 5. Формы выделения гидроксидов железа и атакамита в поверхностном слое ст. 37L244g. Фотографии в отраженных электронах. Образцы 244-1 (0–2 см, а–в) и 244-2 (2–5 см, г–е).

а, б, г–е – напыление золотом, в – углеродом.

а – каймы обрастания гидроксидов железа (Fe hydr) в агрегате (?) пирита (Py); б – “короновидный” фрагмент железистой корки (?); в – псевдоморфозы гидроксидов железа по изокубаниту (ан. 22, 27, см. табл. 2) и атакамит в основной массе осадка (Atc) в ассоциации с гидроксидами железа; г – хлопьевидное мономинеральное выделение гидроксидов железа в биогенном осадке с раковинами хорошей сохранности; д – силикатный обломок (талк?) (Tlс) в основной массе осадка с тонкой вкрапленностью гидроксидов железа (Fe hydr); е – псевдоморфозы атакамита (Atc) по сульфидам (?).

и содержит мелкие (пылеватые) частицы сульфидов. Сульфиды представлены пиритом, халькопиритом, изокубанитом.

Преобладают гидроксиды железа, обычно с мелкой реликтовой вкрапленностью пирита (рис. 6а). Форма обломков редко угловатая или в виде отдельных кристаллов, их сростков (см. рис. 6б). В основном обломки имеют округлую форму. Иногда гидроксиды Fe, замещающие пирит, имеют коломорфную структуру (см. рис. 6в).

В существенно меньших количествах присутствуют зерна халькопирита (см. рис. 6г) и изокубанита (см. рис. 6д), которые также по краям замещаются гидроксидами Fe.

Встречаются единичные зерна барита без кайм гидроксида железа (см. рис. 6е).

Рудопоявление Побела-3, станция 37L246g. В образце 246-1 (интервал 0–2 см) установлены изокубанит и халькопирит, которые замещаются гидроксидами Fe (рис. 7а). Встречаются обломки силикатных минералов, как относительно свежие (см. рис. 7б), так и практически полностью замещенные гидроксидами Fe, содержащими примесь Si, Mg, Al и др. В некоторых гидроксидах железа присутствует S (до 19.96 мас. %), вероятно, представляющая собой реликтовую примесь после замещения пирита.

Степень окисления сульфидов и развития гидроксидов в образце 246-2 выше, чем в горизонте 0–2 см. В гидроксидах железа установлены реликты пирита (от 20 мкм). Иногда гидроксиды железа замещают призматические кристаллы с реликтами сульфида железа (см. рис. 7в) и образуют каймы по скоплениям выщелоченных призматических кристаллов, предположительно, пирротина (см. рис. 7г). Встречаются зерна изокубанита (от 20 мкм до 150 мкм) с каймами замещения и обрастания гидроксидами железа (см. рис. 7д) и в виде реликтов в нем.

Обнаружено 2 зерна ильменита $\text{Fe}_{0.97-1.12}\text{Ti}_{0.91-0.99}\cdot\text{O}_{2.83-2.93}$ (см. рис. 7е), а также барит с каймами гидроксида железа.

Рудопоявление Побела-3, станция 37L184k. Гидроксиды железа составляют не более 5–7% осадка, представленного пелитовой (глинистой) основной массой с включениями кальцитовых раковин хорошей сохранности (рис. 8). В образце 184-1 (интервал 0–5 см) присутствуют гидроксиды железа с мелкими реликтами пирита (см. рис. 8а).

Образец 184-2 (интервал 2–10 см) содержит гидроксиды железа (см. рис. 8б), присутствует эдафогенный материал, кристаллы барита, не измененные и с каймами обрастания гидроксидами железа, и не установленные фазы — оксиды (гидроксиды?) железа и марганца с примесями, со средним составом по двум анализам (мас. %) CO_2

29.35, FeO 29.33, MnO 19.6, SiO_2 7.4, CaO 4.98, MgO 2.31, Na_2O 2.05, Al_2O_3 1.28, CuO 1.03, K_2O 0.33, TiO_2 0.25.

Станция 37L215k. Поверхностный слой (0–10 см, обр. 215-1) состоит из не измененных кальцитовых раковин, погруженных в глинисто-железистый субстрат (рис. 9). Раковины фораминифер иногда окрашены гидроксидами железа до коричневого цвета, присутствуют обломки вулканического стекла, кристаллики барита, единичные знаки пирита, сульфидов меди (?). В составе фракции >0.05 мм методом рентгенофазового анализа кроме кальцита (76%) установлены также кварц, альбит, калиевые полевые шпаты, глинистые минералы, хлорит, палыгорскит, серпентин, тальк, гетит, в составе глинистой фракции: смектит, кварц, хлорит, каолинит и единичные обломки полевых шпатов. Общая карбонатность осадков горизонта составляет 76.23% при низком содержании Fe_2O_3 (5.55%) и $\text{Cu}_{\text{бкв}}$ (0.03%) [Габлина и др., 2021].

Исследования на СЭМ показали, что значительная часть раковин микроорганизмов и цементирующая масса обогащены Fe и Si (см. рис. 9). При содержании (мас. %) CaO 72.40% (суммарный спектр карты), количество SiO_2 достигает 12.48%, FeO 5.28%, Al_2O_3 4.62%, MgO 1.31%. Кроме того, установлены примеси Na, K и Yb (до 1.02% Yb_2O_3). Это связано с присутствием в основной массе глинистых минералов, хлорита, палыгорскита, полевых шпатов, гетита и других минералов, идентифицированных рентгенофазовым анализом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существенная часть минерального состава изученных осадков представлена гидроксидами железа, среди которых выделяются следующие структурно-морфологические типы: 1) тонко рассеянная вкрапленность в основной массе осадка в смеси с глинистым и эдафогенным материалом; 2) структуры замещения сульфидных и силикатных минералов — от каемок замещения до образования псевдоморфоз по ним; 3) каймы обрастания (иногда коломорфной структуры) вокруг сульфидов и барита; 4) обособленные мономинеральные выделения хлопьевидной и “короновидной” формы, сформированные в плюме(?) и/или представляющие собой фрагменты железистых корок.

Фрагменты корок и выделения, предположительно сформированные в плюме, отмечены в поверхностном горизонте (0–5 см) ст. 37L244g (см. рис. 5). Структуры различной степени замещения сульфидов (от кайм до псевдоморфоз с реликтовыми вкраплениями замещенных минералов) наблюдались во всех образцах поверхностного го-

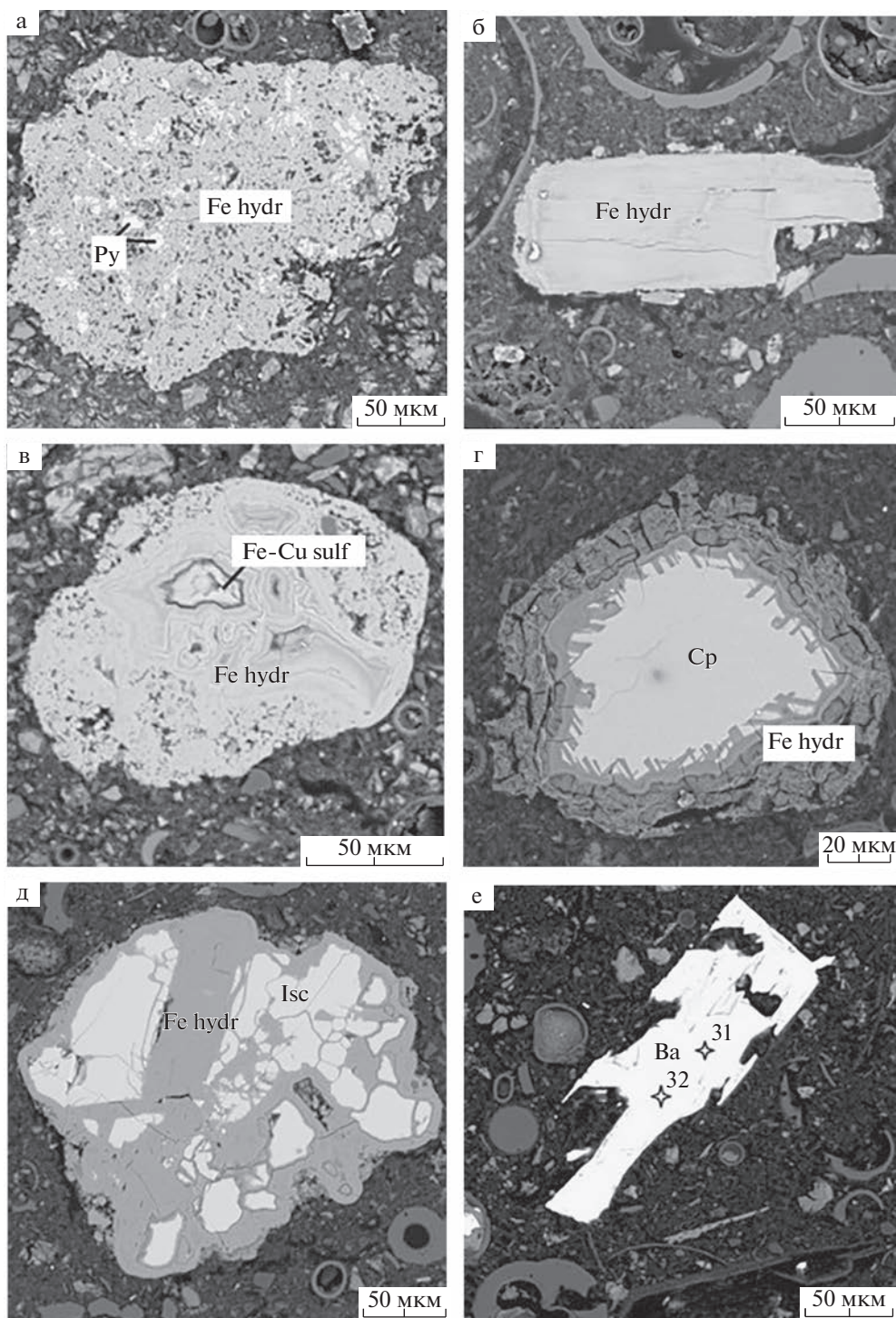


Рис. 6. Характер выделения гидроксидов железа и барита в поверхностном горизонте ст. 37L075k. Фотографии в отраженных электронах. Образец 075-1 (0–2 см).

а–д – напыление золотом, е – углеродом.

а – псевдоморфоза гидроксидов железа (Fe hydr) по пириту, с реликтовой вкрапленностью пирита (Py); б – псевдоморфоза (?) гидроксидов железа по идиоморфному кристаллу сульфида (?); в – коломорфная структура замещения гидроксидными железа зерна сульфида меди и железа (Fe–Cu sulf); г – каймы замещения и обрастания гидроксидов железа вокруг кристалла халькопирита (Cp); д – структура замещения изокубанита (Isc) гидроксидными железа; е – кристалл барита (Ba) (ан. 31, 32) в биогенном осадке.

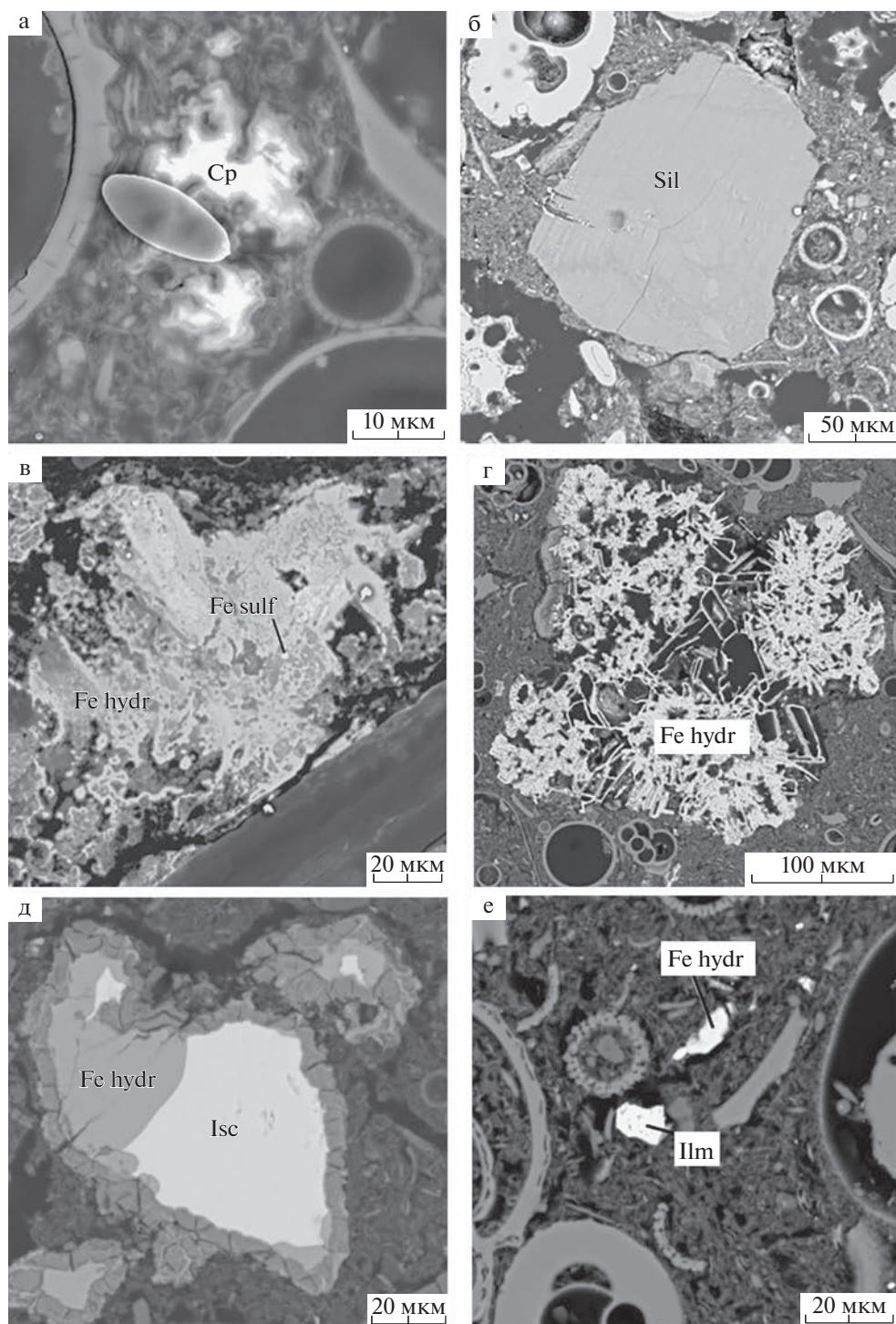


Рис. 7. Сульфидные минералы, гидроксиды железа и эдафогенный материал в поверхностном горизонте ст. 37L246g. Фотографии в отраженных электронах.

а–д – напыление золотом, е – углеродом.

а, б – обр. 246-1 (0–2 см): а – халькопирит (Cp) с каемками гидроксидов железа (?), б – силикатный обломок (Sil) состава (мас. %) О 40.66, Mg 18.72, Al 1.14, Si 16.24, Ca 0.12, Fe 4.56, Cu 0.16 (сумма 82.49); в – псевдоморфозы гидроксидов железа (Fe hydr) по призматическим кристаллам сульфида железа (Fe sulf); г – каемки и тонкокристаллические агрегаты гидроксидов железа по скоплению полностью выщелоченных призматических кристалликов, предположительно, пирротина; д – частично замещенное и обросшее каймой гидроксидов железа зерно изокубанита (Isc); е – зерно ильменита $\text{Fe}_{0.97}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.93}$ (Ilm) в биогенном карбонатном осадке.

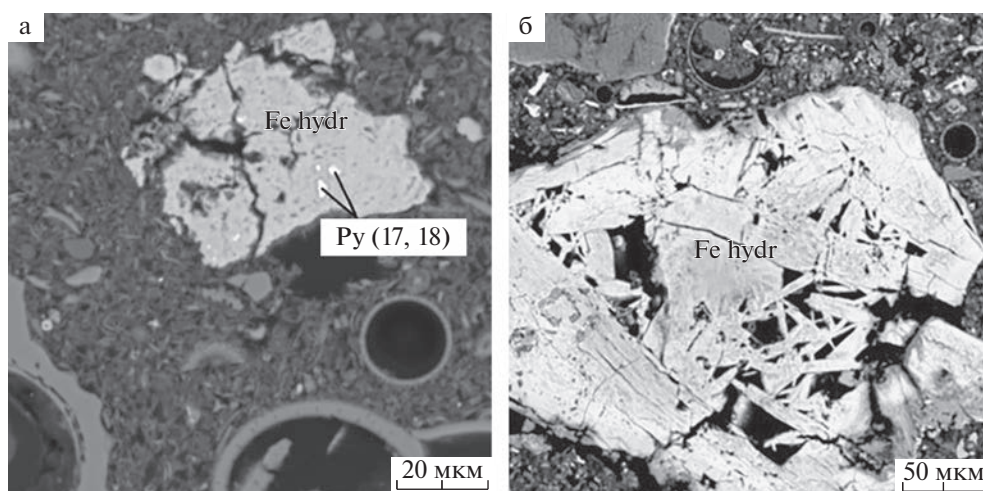


Рис. 8. Псевдоморфозы гидроксидов железа в поверхностном слое. Станция 37L184k. Фотографии в отраженных электронах. Напыление углеродом.

а — реликты пирита (Py) (ан. 17, 18) в гидроксидов железа (Fe hydr), обр. 184-1 (0–5 см); б — гидроксиды железа по скоплению кристаллов сульфида (?), обр. 184-2 (2–10 см).

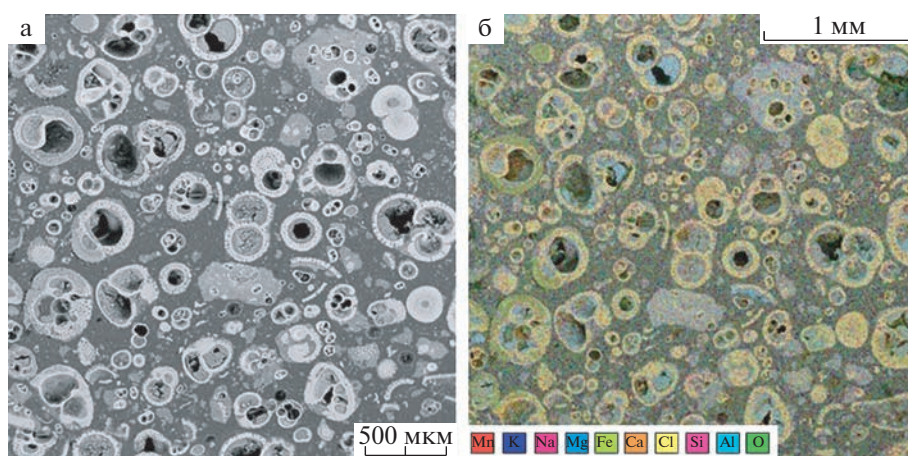


Рис. 9. Кокколит-фораминиферовые осадки ст. 37L215k. Обзорная фотография в отраженных электронах (а) с картой распределения элементов (б). Образец 215-1 (0–10 см). Напыление углеродом.

ризонта гидротермального узла Победа. Вблизи предполагаемого источника (ст. 37L245g), а также в осадках ст. 37L246g наиболее интенсивно (с образованием псевдоморфоз) замещены обломки пирита (см. рис. 3б). Сульфиды Cu–Fe чаще замещены лишь по краям (каймы замещения) и по трещинам (см. рис. 3, 4, 5). Более интенсивное замещение не только пирита, но и сульфидов Cu–Fe, с образованием псевдоморфоз наблюдаются на большем удалении от источника (ст. 37L075k, 37L184k) (см. рис. 6, 7). Каймы обрастания обычно развиваются вокруг обломков сульфидов, уже частично или полностью замещенных гидроксидами (см. рис. 3, 6, 7), а также вокруг кристаллов барита (см. рис. 3). Гидроксиды, тонко рассеянные в основной массе осадков,

распространены повсеместно, в том числе за пределами зоны гидротермальной активности (ст. 37L215k).

Образование различных структурно-морфологических типов гидроксидов Fe могло происходить: 1) в плюме под воздействием кислородсодержащей морской воды [Feely et al., 1992; Краснов и др., 1992; Гордеев, Богданов, Гурвич, 1993; Гурвич, 1998; Dias, 2006; Gurvich, 2006; Русаков, 2007, 2009; Судариков и др., 2014 и др.]; 2) в осадке, в результате гальмиролиза [Hannington et al., 1988; Maslennikov et al., 2023]; 3) под воздействием флюидов, проходящих сквозь осадки, которое проявляется в образовании бурых пятен и железистых корок на поверхности осадков [Габлина, 2022; Габлина и др., 2017]. Различия в составе этих

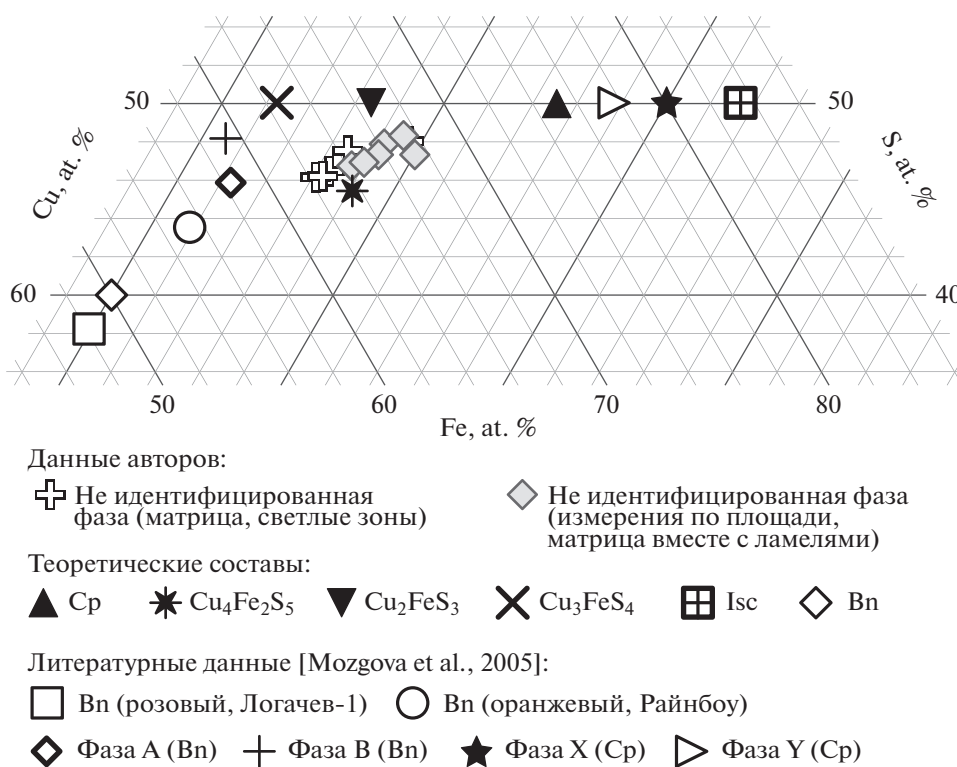


Рис. 10. Составы не идентифицированной сульфидной фазы из поверхностного горизонта колонки 37L245g и составы ранее изученных фаз, по [Mozgova et al., 2005].

морфологических типов и условия их образования является предметом дальнейших исследований.

В поверхностном горизонте осадков, вскрытых на самых близких к активному гидротермальному источнику станциях 37L244g и 37L245g (поле Победа-2), среди гидротермального материала широким распространением пользуются обломки измененных (оталькованных) пород с включениями сульфидов (изокубанита, халькопирита, пирита) размером от 20 мкм до 0.5–1 мм, в различной степени замещенных гидроксидами железа. В одном из таких обломков установлена фаза $\text{Cu}_{3.57-4.22}\text{Fe}_{1.71-2.19}\text{S}_{4.99-5.31}$ с ламелями халькопирита $\text{Cu}_{0.98-1.29}\text{Fe}_{0.78-0.99}\text{S}_{1.92-2}$ (см. рис. 4). Гидроксиды железа по ним развиты в виде узких каемок и тонких прожилков.

Составы матрицы приведены в табл. 5. Ранее подобные составы не встречались в океане (рис. 10). Формулу фазы можно представить как $\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{S}_5$ или Cu_2FeS_3 . Попытки диагностировать ее с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и EBSD не привели к результату. Несмотря на повышенное содержание меди относительно железа, фаза не попадает в поле высокотемпературного (700°C) борнитового твердого раствора, представленного на диаграмме в работе [Yund, Rullerud, 1966], из-за более высокого содержания серы.

Приуроченность сульфидов меди и железа к обломкам измененных пород субстрата в поверхностном слое ст. 37L245g свидетельствует о их эдафогенном происхождении и вероятном осаждении из восходящего плюма вблизи источника. Данные, подтверждающие близость к источнику ст. 37L244g, расположенной в ≈400 м от ст. 37L245g, приведены также в работе [Kuksa et al., 2021].

В колонке 37L075k поля Победа-1 максимальный размер частиц гидротермального материала составляет 300 мкм, преобладают более мелкие частицы (59–150 мкм). Они представлены преимущественно гидроксидами железа, замещающими те же сульфиды — изокубанит, халькопирит, пирит. Но процесс замещения здесь проявлен интенсивнее, сульфиды в редких случаях окружены широкой каймой гидроксидов, обычно они наблюдаются в виде реликтовых включений и тонкой вкрапленности в гидроксидах железа. Наиболее интенсивно замещается пирит (см. рис. 6).

Состав поверхностного слоя осадков станций 37L246g и 37L184k, расположенных в 100 м друг от друга в пределах рудопроявления Победа-3, различается. В осадках ст. 37L246g присутствуют те же рудные минералы, что и в описанных выше колонках — пирит, сульфиды Cu и Fe при преобладании гидроксидов Fe. Размер обломков до ≈137 мкм.

На основании присутствия сульфидов Cu и Fe, характерных для проксимальных отложений вблизи гидротермального источника [Гурвич, 1998], авторы работы [Kuksa et al., 2021] предположили, что в районе рудопроявления Победа-3, вблизи ст. 37L246g мог находиться гидротермальный источник. Этот вывод подтверждается присутствием в горизонте 2–5 см (обр. 246-2, см. рис. 7г) агрегатов предположительно пирротина, полностью выщелоченного и замещенного гидроксидами железа. Предположение основано на полной идентичности этих агрегатов по форме кристаллов, характеру их срастания и по структурам замещения их пиритом, рыхлым пирротиновым рудам, описанным ранее в пределах поля Победа-1 [Габлина и др., 2018]. Пирротин — наиболее ранний и наименее устойчивый сульфидный минерал, выпадающий из восходящего плюма вблизи источника.

В поверхностном слое колонки 37L184k рудные минералы практически полностью представлены гидроксидами железа, в которых иногда присутствуют реликты силикатных минералов, мелкие реликтовые включения пирита (см. рис. 8), или в химическом составе отмечается примесь Si, Al, Mg, Ca, свидетельствующая о замещении ими силикатных минералов. Также отмечаются единичные кристаллы барита, окруженные тонкой пленкой (каймой обрастания) гидроксидов железа. Размер обломков редко превышает 122 мкм, основная масса гидроксидов железа рассеяна в матрице осадков в виде тонкой (1–2 мкм) вкрапленности. Эти признаки свидетельствуют о большем удалении ст. 37L184k, чем ст. 37L246g, от предполагаемого гидротермального источника.

По данным гидрофизического зондирования (рис. 11) максимумы температуры и солености расположены между зондами 37L84z и 37L85z (37L84z — примерно на 70 м глубже и в 430 м на ЗЮЗ от станции 37L246g) и распространяются от зондов 37L84z и 37L85z в сторону уменьшения глубины (в направлении колонок 37L246g и 37L184k). Данные сопоставления позволяют предположить наличие гидротермального источника на расстоянии около 300 м от ст. 37L246g ниже по склону (см. рис. 1).

Атакамит является одним из надежных индикаторов низкотемпературных процессов в рудоносных осадках на дне океана [Hannington, 1993; Русаков и др., 2013]. В исследуемых нами поверхностных горизонтах его образование связано с переотложением меди, выщелоченной из сульфидов, в окислительной обстановке в процессе гальмиролиза при взаимодействии морская вода—осадок. Это подтверждается его ассоциацией с гидроксидами железа.

В распределении рудных минералов в поверхностном горизонте узла Победа относительно устья гидротермальных растворов установлена

следующая закономерность: вблизи источников распространены сульфиды Cu и Fe (изокубанит, халькопирит), с удалением они сменяются гидроксидами железа, а сульфиды представлены редкой мелкой реликтовой вкрапленностью в них пирита. Подобная закономерность описана ранее для других полей САХ и ВТП [Rudnicki, Elderfield, 1993; Гурвич, 1998 и др.]. Е.Г. Гурвич связывает такое распределение с тем, что железо дольше остается в растворе, в то время как медь быстрее переходит в твердую фазу в виде сульфидной взвеси и выпадает в осадок. В результате величина соотношения Cu/Fe во взвеси уменьшается с удалением от источника.

Как показали наши исследования, этот процесс отражается даже в соотношении Cu/Fe в химическом составе изокубанита и халькопирита.

Сравнение сульфидов меди и железа по соотношению Cu/Fe (ат. %) показывает разницу в их составах в зависимости от расположения колонок. В теоретическом составе изокубанита соотношение Cu/Fe = 0.5, в изокубаните верхнего горизонта колонки 37L245g соотношение Cu/Fe = 0.48, колонки 37L244g = 0.54, колонки 37L075k Cu/Fe = 0.41, колонки 37L246g, где изокубанит сильно изменен = 0.37. На диаграмме (рис. 12) видно, что состав изокубанита из верхнего горизонта колонок 37L245g и 37L244g близки к теоретическому или обогащены Cu. В верхнем горизонте колонок 37L075k и 37L246g изокубанит сильно изменен и содержит больше Fe.

Составы халькопиритов из верхнего горизонта разных колонок тоже различаются по соотношению Cu/Fe (ат. %): в теоретическом составе соотношение Cu/Fe = 1, в колонке 37L245g = 0.99, в ламелях не идентифицированной фазы из колонки 37L245g = 1.28, в колонке 37L075k = 0.8. В халькопирите руд Победа (неопубликованные данные авторов) соотношение Cu/Fe составляет 0.9. На диаграмме составов (рис. 13) видно, что халькопирит из верхнего горизонта колонки 37L245g близок к теоретическому составу, а халькопирит из верхнего горизонта колонки 37L075k отличается пониженным содержанием Cu.

Изменение состава изокубанита и халькопирита в верхних горизонтах колонок объясняется окислением меди до 2^{+} и ее выносом. При этом в осадках в процессе гальмиролиза образуется атакамит, характерный главным образом для нижних частей поверхностного горизонта, подвергавшихся более длительному воздействию окислительной среды.

В соотношении Fe/S в пирите также наблюдается изменение в зависимости от расположения колонок (рис. 14a). За счет уменьшения количества серы в пирите соотношение Fe/S растет по мере удаления колонки от гидротермального источника и достигает максимальных значений в

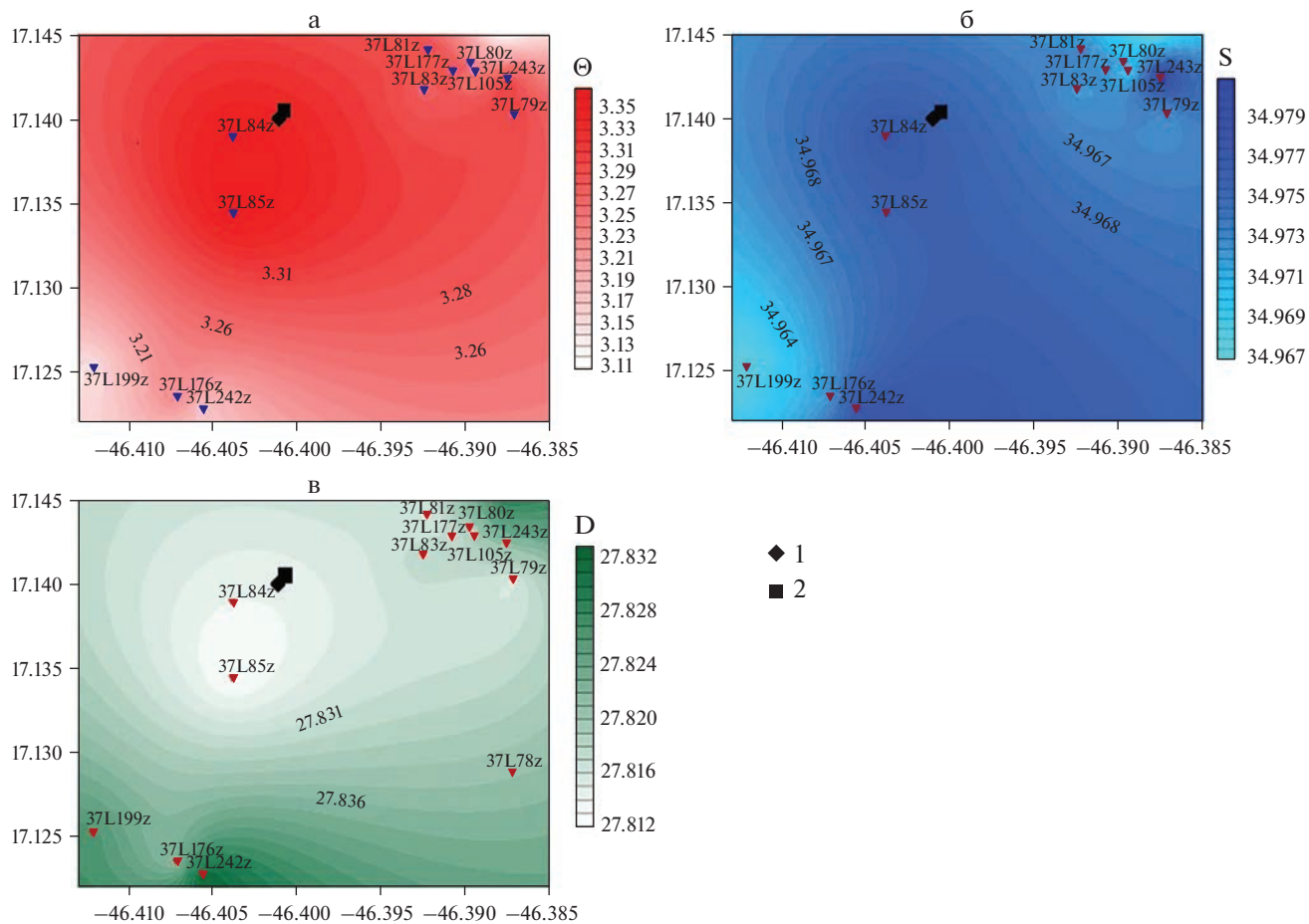


Рис. 11. Распределение гидрофизических параметров по результатам зондирования (z): потенциальной температуры Θ (а), солёности S (б) и потенциальной плотности D (в), на горизонте 2100 м.
1, 2 — станции отбора проб осадков: 1 — 37L246g, 2 — 37L184k.

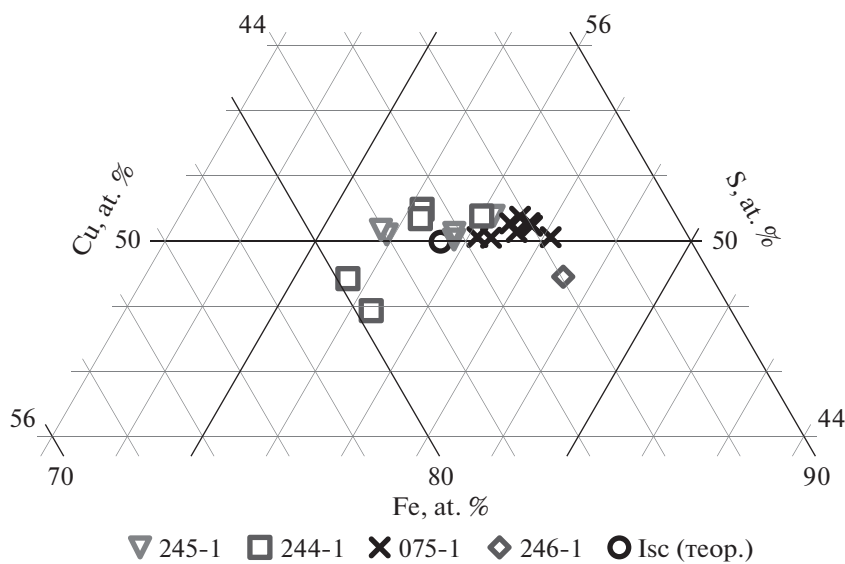


Рис. 12. Составы изокубанита из поверхностного горизонта рудоносных осадков гидротермального узла Победа.

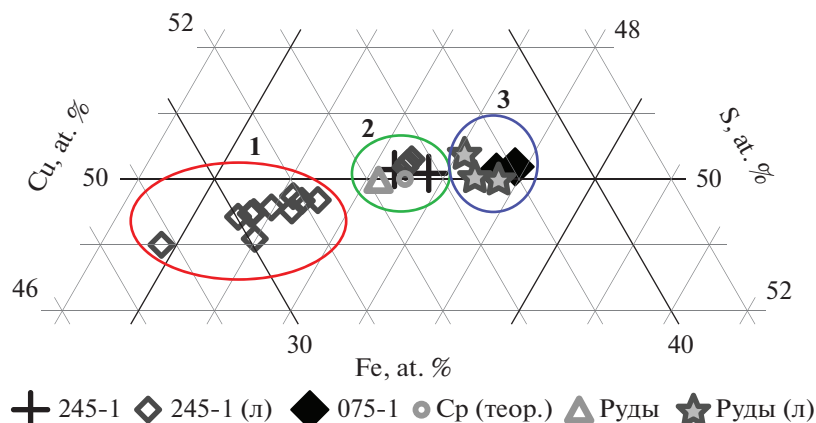


Рис. 13. Составы халькопирита из поверхностного горизонта осадков рудоносных осадков и руд гидротермального узла Победа.

Группа 1 — халькопирит из ламелей (л) не идентифицированной фазы из верхнего горизонта осадков станции 37L245g; группа 2 — теоретический состав халькопирита, халькопирит из верхнего горизонта осадков станции 37L245g и из сульфидных руд гидротермального узла Победа (ст. 37L204d, неопубликованные данные авторов); группа 3 — халькопирит из верхнего горизонта осадков станции 37L075k и из ламелей (л) в сульфидных рудах гидротермального узла Победа (ст. 37L204d и ст. 37L107d, неопубликованные данные авторов).

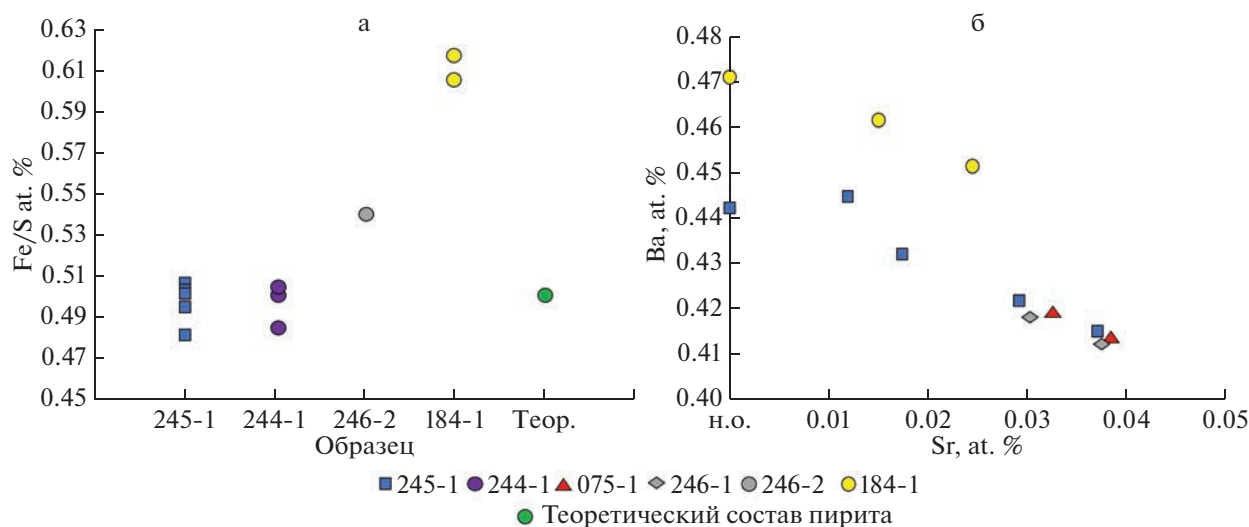


Рис. 14. Составы пирита (а) и барита (б) из верхнего горизонта рудоносных осадков гидротермального узла Победа.

колонках 37L184k и 37L246g. Теоретическому составу в большей степени отвечают пириты из колонок 37L244g и 37L245g.

Барит был обнаружен во всех колонках, кроме 37L244g, как в свежем виде, так и с каймами обрастания гидроксидами железа. Практически во всех зернах барита отмечается примесь стронция (см. рис. 14б).

Отношение Ba/Sr в колонках не зависит от их положения относительно гидротермального источника: в верхнем горизонте колонок 37L245g и 37L184k отношение Ba/Sr составляет 0.029, в колонке 37L246g 0.052, в колонке 37L075k 0.054. Как правило, Sr и Ba легко изоморфно замещают друг

друга и не характеризуют *PT*-условия в системе, но, вероятно, говорят, о разном составе флюида (И.В. Пеков, устное сообщение).

Замещение сульфидов гидроксидами железа начинается, вероятно, еще во взвеси и продолжается после выпадения частиц в осадок. Чем дальше они находятся во взвеси, тем интенсивнее замещение, что отражается в увеличении степени окисления сульфидных частиц с удалением от гидротермального источника. При удалении от источника гидроксида железа выделяются и как самостоятельная фаза, в результате интенсивного разбавления гидротермального плюма, богатого Fe, кислородсодержащей морской водой.

Таблица 6. Содержание CaCO_3 и основных элементов (%) в верхнем горизонте осадков (по материалам [Габлина и др., 2021])

№ станции (интервал)	Fe _{бкв}	Mn _{бкв}	Cu _{бкв}	Zn _{бкв}	Ba	P	CaCO ₃	Si	Mg
37L 245g (3-8)	33.37	0.05	4.55	0.24	0.12	0.40	11.67	7.19	2.90
37L 244g (5-10)	19.65	0.06	2.51	0.18	0.06	0.21	45.35	7.08	1.48
37L 184k (2-10)	16.83	0.30	0.33	0.08	0.03	0.09	71.37	3.68	1.50
37L 215 k (2-10)	8.83	0.36	0.03	0.02	0.02	0.07	76.23	3.75	0.26

Примечание. бкв — содержание элемента, рассчитанное на бескарбонатное вещество.

Изменение минерального состава осадков поверхностного горизонта отражается в их химическом составе (табл. 6): с удалением от гидротермального источника в них существенно снижается содержание всех рудных элементов, за исключением Mn, снижается также содержание Ba, P, литогенных элементов (Si, Mg). В то же время растет содержание CaCO_3 (от 11.67 до 76.23 мас. %), что связано с уменьшением в составе осадков гидротермального материала и преобладанием осадочного вещества, представленного кальцитовыми раковинами микроорганизмов.

ВЫВОДЫ

1. При удалении от источников, зафиксированных при гидрологическом зондировании и предполагаемых, наблюдается уменьшение размеров и количества обломков гидротермальных минералов и эдафогенного материала, и усиление степени окисления (замещения гидроксидами железа) обломков сульфидов. Это отражается в химическом составе осадков: с удалением от гидротермального источника в них существенно снижается содержание основных рудных элементов и возрастает содержание CaCO_3 . Такая закономерность согласуется с опубликованными данными по другим гидротермальным полям САХ и узлу Победа.

2. Исключение составляет ст. 37L246g, что дает основание согласиться с предположением, высказанным в работе [Kuksa et al., 2021], о возможности существования вблизи этой станции активного источника. Данные гидрофизических исследований позволяют предположить, что источник был расположен на расстоянии около 300 м от ст. 37L246g ниже по склону.

3. Среди гидроксидов железа выделяются следующие структурно-морфологические типы: 1) тонко рассеянная вкрапленность в основной массе осадка в смеси с глинистым и эдафогенным материалом; 2) структуры замещения сульфидных и силикатных минералов — от каеомок замещения до образования псевдоморфоз по ним; 3) каймы обрастания вокруг сульфидов и барита; 4) обособленные мономинеральные выделения,

сформированные в плюме (?) и/или представляющие собой фрагменты железистых корок. С удалением от гидротермальных источников преобладающими становятся структуры псевдоморфного замещения и тонко рассеянная вкрапленность.

4. В химическом составе сульфидов меди и железа (изокубанита, халькопирита) при удалении от источника наблюдается уменьшение отношения Cu/Fe за счет выноса меди из них в окислительных условиях. В обломках пирита в этом направлении увеличивается соотношение Fe/S.

5. В поверхностном горизонте колонки ст. 37L245g (поле Победа-2), расположенной предположительно вблизи гидротермального источника, установлена новая фаза состава $\text{Cu}_{3.57-4.22} \cdot \text{Fe}_{1.71-2.19} \text{S}_{4.99-5.31}$ с включениями ламелей халькопирита. Сульфид этого состава и изокубанит присутствуют в виде вкраплений в обломках оталькованных пород, что позволяет отнести их к эдафогенному материалу, выпавшему из плюма.

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов выражает благодарность И.В. Певкову — за консультацию и полезные советы.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (ГИН РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бельтнев В.Е., Рождественская И.И., Самсонов И.К. и др. Поисковые работы на площади Российского разведочного района в Атлантическом океане с оценкой прогнозных ресурсов ГПС категории Р2 и Р3 в блоках 31–45 // Отчет 37-го рейса НИС “Профессор Логачев”. М.: АО ПМГРЭ, 2016.
- Бич А.С. Металлоносные осадки рудного узла Победа (Срединно-Атлантический хребет, 17°08' с.ш.) // Материалы конференции “Новое в познании процессов рудообразования”. М.: ИГЕМ РАН, 2017. С. 62–65.
- Бич А.С., Петров А.Ю. Изучение металлоносных осадков для реконструкции процессов гидротермального

- рудообразования (на примере рудного узла “Победа”, САХ) // Металлогения древних и современных океанов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2018. С. 89–93.
- Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Наркевский Е.В. и др. Влияние гидротермально-метасоматических процессов на формирование современных сульфидных руд в карбонатных донных осадках Срединно-Атлантического хребта (19°–20° с.ш.) // Литология и полез. ископаемые. 2017. № 5. С. 387–408.
- Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Лайба А.А. и др. Особенности сульфидных руд гидротермального узла Победа (17°07′–17°08′ с.ш. Срединно-Атлантического хребта) // Литология и полез. ископаемые. 2018. № 6. С. 475–500.
- 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.
- Габлина И.Ф. Отличительные особенности двух генетических типов сульфидных руд в Центральной Атлантике // Литология и полез. ископаемые. 2022. № 2. С. 161–180.
- Гордеев В.В., Богданов Ю.Л., Гурвич Е.Г. Геохимия металлоносных осадков и особенности рассеяния гидротермального материала // Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики. М.: Наука, 1993. С. 54–71.
- Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 340 с.
- Краснов С.Г., Черкашев Г.А., Айнемер А.И. и др. Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана. СПб.: Недра, 1992. 278 с.
- Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.
- Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. Гидротермальные образования рифтовых зон океана. М.: Наука, 1990. 256 с.
- Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Мурдмаа И.О. и др. Металлоносные осадки и их генезис // Геолого-геофизические исследования в восточной части Тихого океана. М.: Наука, 1976. С. 289–379.
- Люткевич А.Д., Габлина И.Ф., Дара О.М. и др. Минеральные фазы цинка в рудоносных осадках гидротермального узла Победа (17°07.45′–17°08.7′ с.ш. САХ) // Литология и полез. ископаемые. 2022. № 5. С. 465–482.
- Русаков В.Ю. Поставка и осаждение гидротермального железа в рифтовой долине на 26° и 29° с.ш. Срединно-Атлантического хребта // Океанология. 2007. Т. 47. № 2. С. 266–281.
- Русаков В.Ю. Геохимические особенности гидротермальных плюмов над полями ТАГ и Брокен Спур (Срединно-Атлантический хребет) // Геохимия. 2009. № 2. С. 115–140.
- Русаков В.Ю., Шилов В.В., Рыженко Б.Н. и др. Минерало-геохимическая зональность осадков гидротермального узла “Семенов” (13°31′–13°30′ с.ш., Срединно-Атлантический хребет) // Геохимия. 2013. № 8. С. 717–742.
- Судариков С.М., Каминский Д.В., Наркевский Е.В. Гидротермальные ореолы рассеяния в придонных водах Срединно-Атлантического хребта. СПб.: ФГУП “ВНИИ-Океангеология им. И.С. Грамберга”, 2014. 161 с.
- Хусид Т.А., Оськина Н.С., Лукашина Н.П. и др. Бентосные и планктонные фораминиферы в гидротермально активных районах Срединно-Атлантического хребта // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018. Т. 26. № 1. С. 115–126.
- Dias A.S., Barriga F.J.A.S. Mineralogy and geochemistry of hydrothermal sediments from the serpentinite-hosted Saldanha hydrothermal field (36°34′ N; 33°26′) at MAR // Mar. Geol. 2006. V. 225. P. 157–175.
- Feely R.A., Massoth G.J., Baker E.T. et al. Tracking the dispersal of hydrothermal plumes from the Juan de Fuca Ridge using suspended matter compositions // J. Geophys. Res. 1992. V. 97(B3). P. 3457–3468.
- German C.R., Higgs N.C., Thomson J. et al. A Geochemical Study of Metalliferous Sediment from the TAG Hydrothermal Mound, 26°08′ N Mid-Atlantic Ridge // J. Geophys. Res. 1993. V. 98(B6). P. 9683–9692.
- Gurvich E.G. Metalliferous Sediments of the World Ocean. Fundamental Theory of Deep-Sea Hydrothermal Sedimentation. Heidelberg: Springer, 2006.
- Hannington M.D. The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern sea floor // The Canadian Mineralogist. 1993. V. 31. P. 945–956.
- Hannington M.D., Thompson G., Rona P.A., Scott S.D. Gold and native copper in supergene sulphides from the Mid-Atlantic Ridge // Nature. 1988. V. 333. P. 64–66.
- Kuksa Katherine, Bich Artem, Cherkashov Georgy et al. Mass-wasting processes input in proximal metalliferous sediments: A case study of the Pobeda hydrothermal fields // Marine Geology. 2021. V. 438. 106517.
- Kuznetsov V., Cherkashov G., Kuksa K. et al. Chronology of seafloor massive sulfides formation within the Pobeda hydrothermal cluster (Mid-Atlantic Ridge) // Geochronometria. 2020. V. 47. P. 63–70.
- Maslennikov V.V., Cherkashov G.A., Firstova A.V. et al. Trace Element Assemblages of Pseudomorphic Iron Oxyhydroxides of the Pobeda-1 Hydrothermal Field, 17°08.7′ N, Mid-Atlantic Ridge: The Development of a Halmyrolysis Model from LA-ICP-MS Data // Minerals. 2023. V. 14(4). P. 1–29.
- Metz S., Trefry J.H., Nelsen T. History and geochemistry of a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge at 26° N // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. V. 52(10). P. 2369–2378.
- Mills R.A., Elderfield H. A dual origin of the hydrothermal component in a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge // J. Geophys. Res. 1993. V. 98(B6). P. 9671–9681.
- Mottl M.J., McConachy T.F. Chemical processes in buoyant hydrothermal plumes on the East Pacific Rise near 21° N // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54(7). P. 1911–1927.
- Mozgova N.N., Borodaev Yu.S., Gablina I.F. et al. Mineral assemblages as indicators of the maturity of oceanic hydrothermal sulfide mounds // Lithology and Mineral Resources. 2005. V. 40. № 4. P. 293–319.
- Rudnitsky M.D., Elderfield H. Chemical model floating and neutral floating plume over the vent field TAG, 26° N, Mid-Atlantic ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 2939–2957.
- Yund R., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu–Fe–S system // Y. Petrology. 1966. V. 7. Pt. 3. P. 454–488.

Mineral Indicators of Hydrothermal Activity in the Surface Layer of Bottom Sediments of the Pobeda Hydrothermal Cluster (17°44.9'–17°07.6' N MAR)

A. D. Lyutkevich^{1,*}, I. F. Gablina¹, E. V. Narkevsky², I. G. Dobretsova², A. A. Kiselev¹, N. V. Gor'kova¹

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

²*Stock Venture "Polar Marine Geosurvey Expedition" (PMGE), Pobedy str., 24, Lomonosov, St. Petersburg, 198412 Russia*

**e-mail: nastya.lyutkevich@mail.ru*

The work is devoted to the study of ore minerals of the surface horizon of ore-bearing sediments of the Pobeda hydrothermal cluster. The following methods were used: optical microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray spectral microanalysis. It was found that ore minerals are represented by fragments of copper and iron sulfides (isocubanite, chalcopyrite, and pyrite), newly formed iron hydroxides, and atacamite. In addition, barite and edaphogenic material in the form of silicate clasts, sometimes with sulfide inclusions, are present. Structural and morphological types of iron hydroxides are distinguished. On the basis of hydrophysical data, the location of the assumed active hydrothermal source in the area of the Pobeda-3 ore occurrence was updated. The distribution of studied minerals depending on the location relative to active hydrothermal vents is described. A decrease in the size and amount of hydrothermal mineral clasts and edaphogenic material and an increase in the degree of sulfide replacement by iron hydroxides were observed at a distance from the sources. Also, a decrease in the Cu/Fe ratio in the chemical composition of copper and iron sulfides is observed when moving away from the source. An unidentified phase of $\text{Cu}_{3.57-4.22}\text{Fe}_{1.71-2.19}\text{S}_{4.99-5.31}$ with lamellae of chalcopyrite inclusions was established in the surface horizon of the column at 37L245g.

Keywords: Mid-Atlantic Ridge, Pobeda hydrothermal cluster carbonate metal-bearing and ore-bearing bottom sediments, mineral composition, copper and iron sulfides, iron hydroxides.

УДК 549.01

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ВИВИАНИТ В ПРОЛИВЕ КЕМБРИДЖ, ЗЕМЛЯ ФРАНЦА ИОСИФА (БАРЕНЦЕВО МОРЕ)

© 2023 г. И. О. Мурдмаа^a, *, Е. А. Овсепян^a, **,
Е. В. Иванова^a, ***, К. С. Якимова^a, ****

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

*e-mail: murdmaa@mail.ru

**e-mail: eovsepyan@ocean.ru

***e-mail: e_v_ivanova@ocean.ru

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

Поступила в редакцию 29.12.2022 г.

После доработки 29.01.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

Впервые для северной части Баренцева моря описаны находки вивианита в колонке донных осадков, поднятой в проливе Кембридж в западной части Земли Франца Иосифа. Вивианит представлен однотипными шарообразными зёрнами в большинстве диаметром 200–400 мкм и их редкими сростками. Распространение зёрен вивианита в колонке характеризуется тремя максимумами величиной до 2.7 зёрен в грамме сухого осадка, в пределах последних 4.1 тыс. лет. Линейная и плоская формы сростков зёрен указывают на образование вивианита на границе вода-осадок. Это происходит в восстановительных условиях при дефиците сульфидной серы относительно двухвалентного железа в придонной воде. Структура зёрен вивианита варьирует от криптокристаллической пористой к полнокристаллической плотной и отражает этапы кристаллизации вивианита, вероятно, после коагуляции железисто-фосфатного коллоида с участием бактерий. Признаки микроконкреций вивианита, отмеченные некоторыми авторами, не обнаружены.

Ключевые слова: восстановительная среда, коллоид, этапы кристаллизации, бактерии, органическое вещество, перерыв.

DOI: 10.31857/S0024497X23700167, **EDN:** TKXWTP

В настоящей статье рассмотрены предварительные результаты изучения распространения и основных свойств зёрен аутигенного вивианита в колонке донных осадков АМК-5454 (80°35.596 с.ш., 47°42.135 в.д., глубина 639 м), поднятой в 67-м рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш”. Колонка отобрана в глубоководной тектонической впадине пролива Кембридж, между островами Георга и Александры в западной части Земли Франца Иосифа, на севере Баренцева моря [Политова и др., 2018; Ivanova et al., 2020] (рис. 1). Колонка вскрыла 366 см мягких оливково-серых терригенных осадков (рис. 2). Согласно радиоуглеродным датировкам [Ivanova et al., 2020], возраст осадков голоценовый (в основании 9 тыс. лет). При изучении фораминиферовой микрофауны в песчаной фракции (0.1–1 мм) в верхней части колонки были обнаружены черные с синеватым оттенком зёрна, в большинстве шаровидные, которые оказались вивианитом.

Диагностика вивианита произведена в ИО РАН на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 LMU с приставкой Oxford Instruments. Перед анализом зёрна были напылены золотом толщиной 10 мкм при ускоряющем напряжении 10 кВ. Химический состав зёрен, нормированный на 100%, представлен в табл. 1. Результаты измерения достаточно близко соответствуют стандартной формуле вивианита $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (например, [Кривовичев, 2021]). Кроме того, обнаружены значительные содержания магния и марганца, значит, в колонке АМК-5454 найден не только марганцевый, но и марганцево-магнезиальный вивианит в отличие от Ботнического залива, где был обнаружен марганцевый вивианит [Egger et al., 2015].

По-видимому, первая серьезная публикация о находке аутигенного вивианита в Арктических морях принадлежит Е. Талденковой с соавторами [Taldenkova et al., 2010], которые обнаружили зёрна этого минерала в осадках интервала ранней

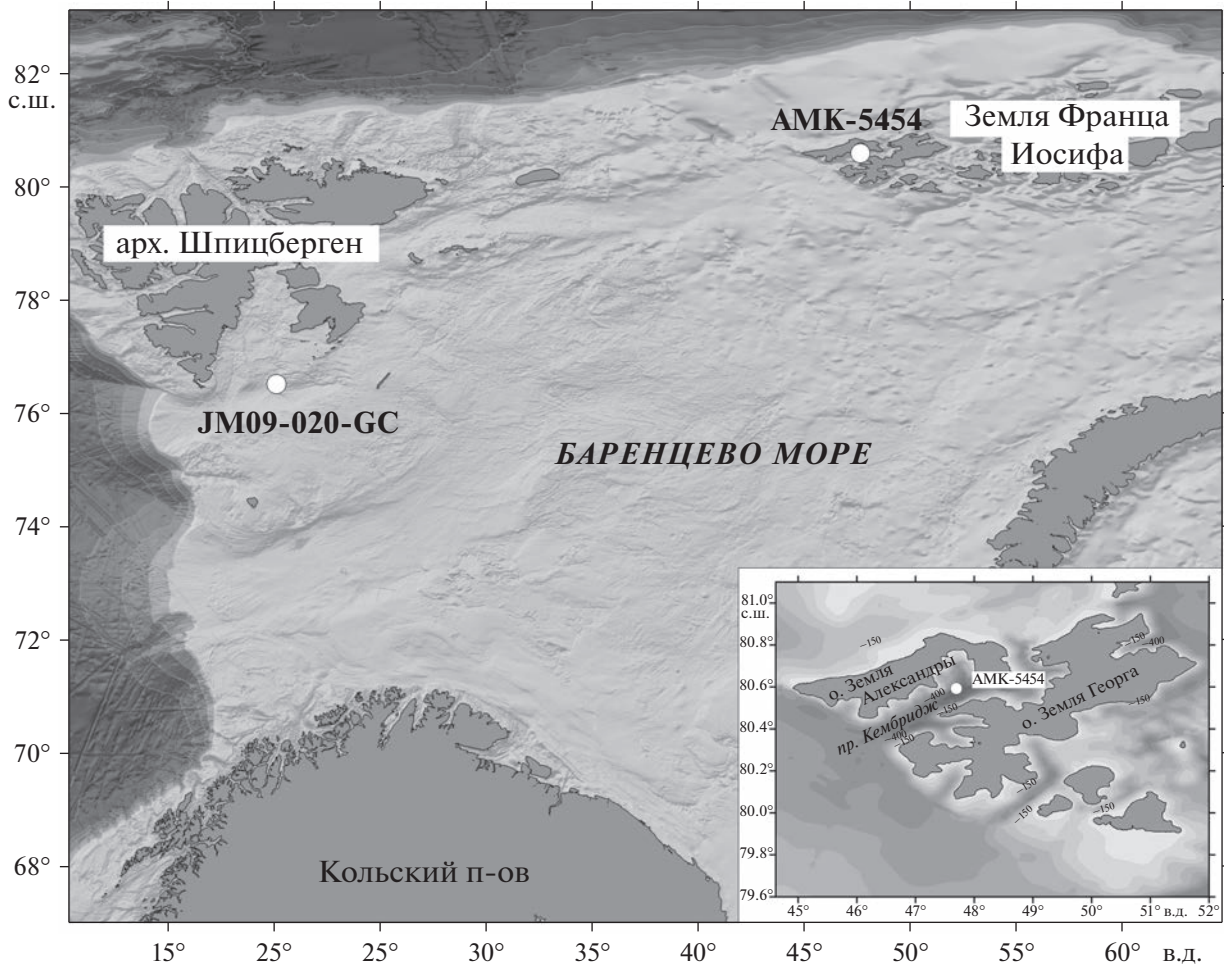


Рис. 1. Схема Баренцева моря и положение станций АМК-5454 в проливе Кембридж и JM09-020-ГС в западной части бассейна [Łącka et al., 2020].

дегляциации на континентальном склоне моря Лаптевых. В Баренцевом море, в трогe Сторфьорденна к югу от архипелага Шпицберген, вивианит был найден в осадках начала позднего дриаса группой польских исследователей [Łącka et al., 2020]. Обе группы авторов сосредоточили свое внимание на палеоокеанологических аспектах возникновения бескислородной придонной вод-

ной среды как условия образования вивианита. В данной заметке рассмотрена первая находка обильного зернистого вивианита в проливе Кембридж Баренцева моря. Авторы вслед за многими исследователями, работавшими в других районах (например, [Taldenkova et al., 2010; Dijkstra et al., 2018; Łącka et al., 2020]), признают необходимым условием образования аутигенного вивианита

Таблица 1. Химический состав вивианита, нормированный на 100%

Весовой %	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Спектр 1	62.73	—	4.81	0.22	0.49	12.31	—	—	—	4.42	15.02
Спектр 2	61.99	—	5.72	0.00	0.00	13.36	—	—	—	3.95	14.98
Спектр 3	63.46	—	4.77	0.00	0.00	12.50	—	—	—	5.92	13.36
Спектр 4	57.39	—	4.96	0.71	1.83	13.37	0.23	0.31	—	3.99	17.21
Спектр 5	65.16	0.29	3.12	5.12	7.40	6.69	0.99	0.18	0.54	2.02	8.51
Спектр 6	60.38	—	5.22	—	—	13.79	—	—	—	6.19	14.43
Спектр 7	61.63	—	4.85	1.55	3.37	10.07	0.37	0.31	—	3.40	14.45

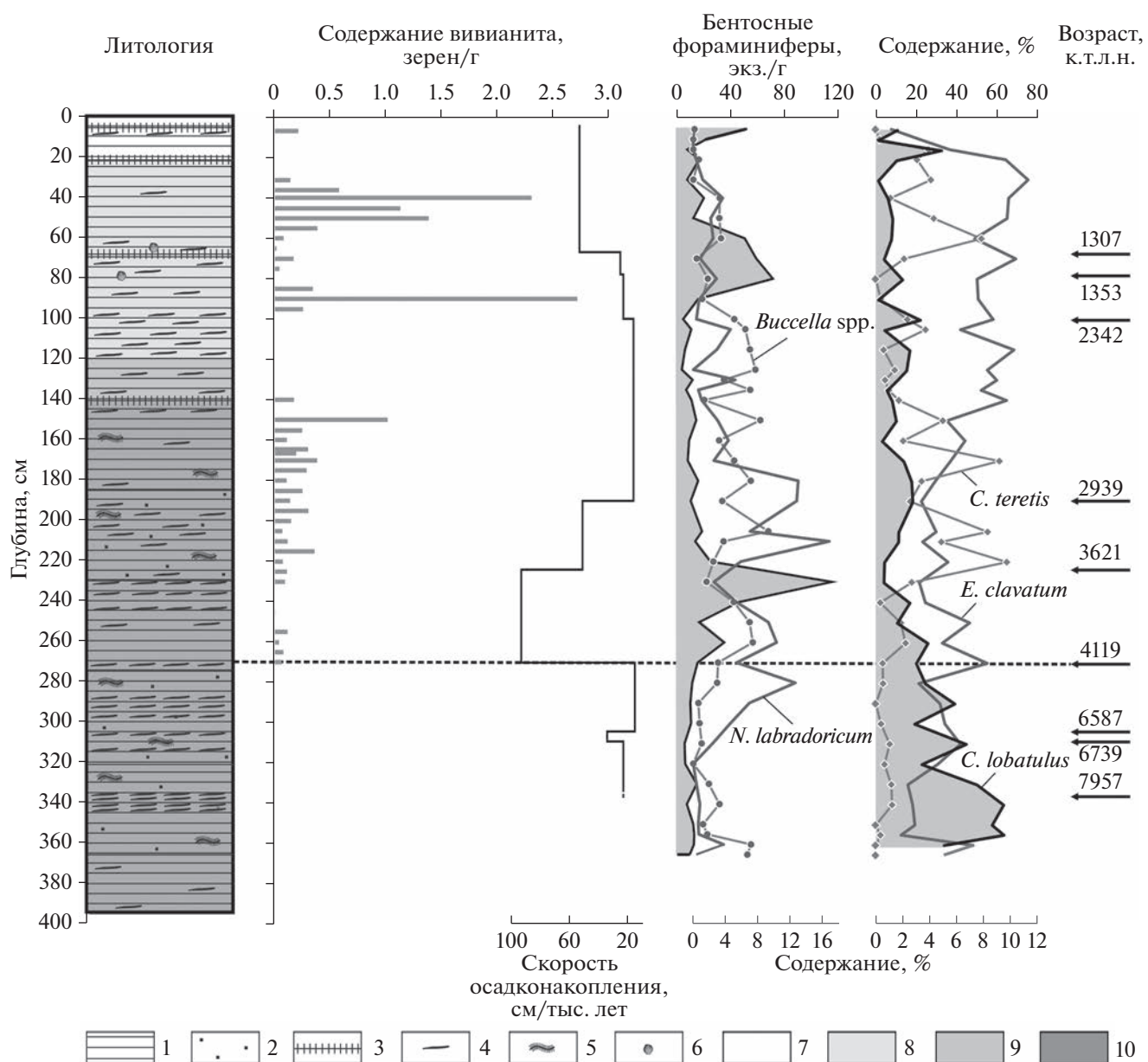


Рис. 2. Колонка АМК-5454: литология и концентрация зерен вивианита (данная работа); общая численность бентосных фораминифер, содержание индикаторных видов, радиоуглеродные датировки, пересчитанные в календарный возраст, и скорости осадконакопления между ними (по данным работы [Ivanova et al., 2020]).

1–6 – гранулометрический и вещественный состав: 1 – глинистый ил, 2 – силт, 3 – постепенный биотурбированный переход, 4 – линзы гидротроилита, 5 – фрагменты многощетинковых червей, 6 – раковины двустворчатых моллюсков; 7–10 – цвет осадка: 7 – темно-желтовато-коричневый (10YR4/2), 8 – серовато-оливковый зеленый (5GY3/2), 9 – темно-зеленовато-серый (5GY3/1), 10 – зеленовато-серый (5GY2/1).

восстановительную реакцию придонной водной среды. Некоторые авторы подчеркивают роль бактерий в синтезе вивианита (например, [Шерышева, Морев, 2012; Rothe, 2016]). Однако условия, приведенные в цитированных работах [Шерышева, Морев, 2012; Rothe, 2016], относятся к пресноводным вивианитам и далеки от Баренцева моря. В данной заметке развит минералогический подход к распространению и свойствам зер-

нистого (гранулированного) вивианита в самой глубоководной впадине Баренцева моря и высказаны оригинальные гипотезы его генезиса.

Вивианит встречается в верхней части колонки АМК-5454, в интервале 270–5 см, который соответствует 4.1–0 календарных тысяч лет назад (к.т.л.н.) [Ivanova et al., 2020]. Подсчет зерен вивианита (см. рис. 2) показал, что их количество во фракции 0.1–1 мм колеблется от 0 до 2.7 зерен в одном

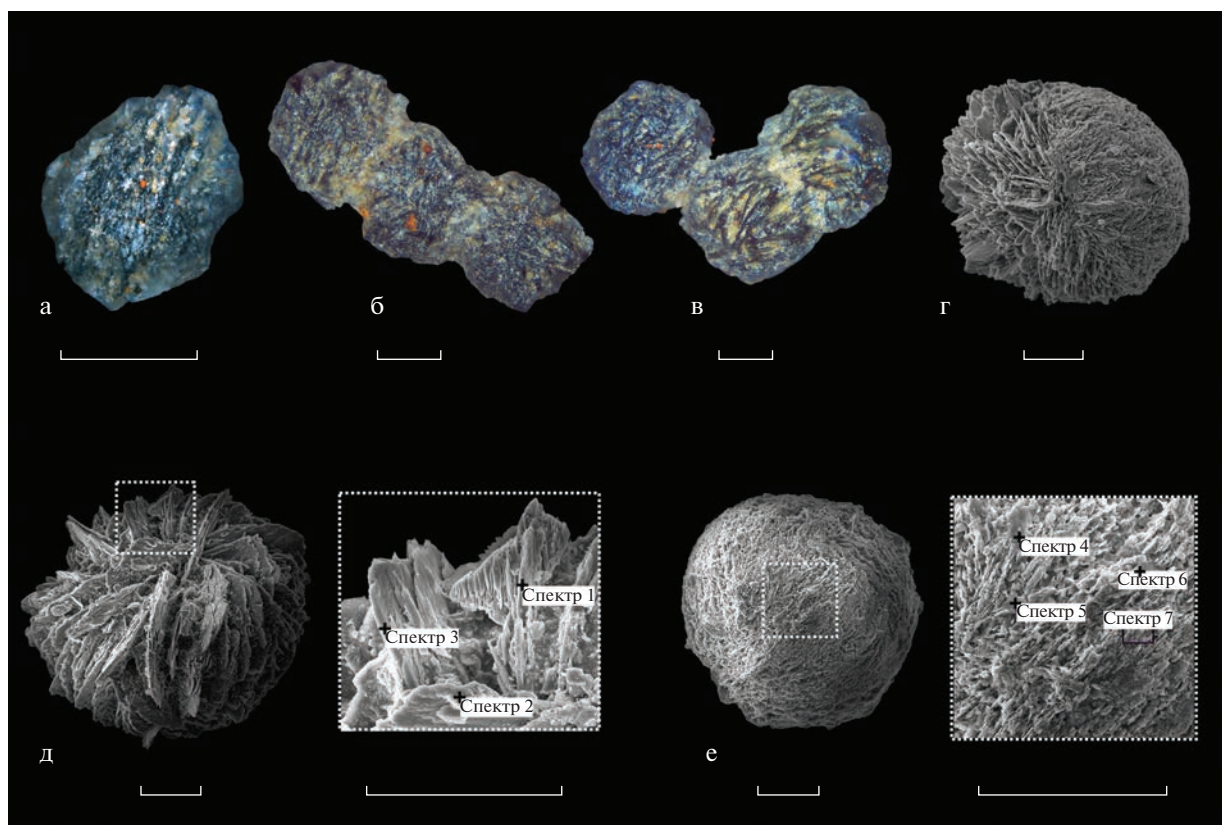


Рис. 3. Фотографии гранулированного вивианита, выполненные на световом (а–в) и сканирующем электронном (г–е) микроскопах. Размер линейки – 100 мкм, горизонт – 40–41 см.

грамме сухого осадка (#/г). Выделяются три резких пика с максимумами 2.4 #/г (40–41 см), 2.7 #/г (90–91 см) и 1.01 #/г (150–151 см) при фоновых значениях около 0.04 #/г. Нижний пик, метящий начало вивианит-содержащей части колонки, предваряет серия начальных пиков средней величины, до 0.5 #/г. Мы интерпретируем пики максимальных значений как наиболее благоприятные физико-химические условия образования зерен вивианита. Какие именно, предстоит еще выяснить. Пока важно отметить сосредоточение зерен вивианита в тонких (1 см) прослоях. На самом деле вивианитовые прослои могут быть и значительно тоньше и отражать кратковременные перерывы осадконакопления, когда обнаженная поверхность осадка со сфероидными вивианита омывалась придонной водой с восстановительной реакцией. Образование вивианита на контакте вода–осадок, а не внутри осадка (т.е. в ходе раннего диагенеза), подтверждается линейной или плоской формой сростков толщиной в одно зерно, которые изредка встречаются во фракции >0.1 мм (рис. 3). Резко преобладающие сфероидные зерна, диаметром 350–400 мкм (см. рис. 3), этой гипотезе не противоречат. Кроме того, формирование вивианита на границе вода–осадок подтверждается и наблюдением горизонтальной

миллиметровой темной прослойки в интервале его распространения при первичном описании колонки, когда присутствие в ней вивианита было еще неизвестно. Наличие плоских сростков и тонких прослоев внутри сантиметровых интервалов, показанных на рис. 2, не означает, что рассеянный вивианит не мог образовываться также внутри верхнего слоя осадков в ходе раннего диагенеза, как описано в большинстве опубликованных работ (например, [Taldenkova et al., 2010; Rothe 2016; Łacka et al., 2020]).

Структура зерен вивианита, по нашей интерпретации, отличается по степени кристалличности (см. рис. 3). Наряду с полнокристаллической, сложенной плотно упакованными пакетами крупных пластинчатых кристаллов (см. рис. 3д), выделяются переходный тип (см. рис. 3г) мелкокристаллических, пористых, по-видимому, не полностью раскристаллизованных сфероидных зерен. Третий тип представлен губчатыми, сильнопористыми, по облику колломорфными, сфероидными зернами (см. рис. 3е). При большом увеличении угадывается неупорядоченная крип-токристаллическая структура. Если наша гипотеза о начальной коллоидальности верна, то можно реконструировать эволюцию вивианита после коагуляции коллоида как кристаллизацию колло-

идного вещества железисто-фосфатного состава, возможно содержащего органическое вещество. Это согласуется с предположением о роли бактериальных процессов в формировании зернистого вивианита [Шерышева, Моров, 2012].

Определение содержания органического углерода в растертых зернах вивианита показало довольно значительную величину 0.85%. Это доказывает присутствие даже в высушенных кристаллических зернах остаточного органического вещества, возможно сохранившегося от бактериальной деятельности в бывшем коллоиде. Подобные характеристики, во всяком случае, не согласуются с общепринятым механизмом образования микроконкреций (например, [Rothe, 2016; Łaska et al., 2020]).

Авторы предполагают, что гранулированный вивианит в колонке АМК-5454 образовался из органоминерального коллоидного раствора составляющих его элементов (двухвалентного железа и фосфорнокислого радикала) при участии бактерий. Необходимым условием при этом является низкое содержание сульфидной серы [Rothe, 2016], препятствующее образованию гидротроилита. Выпадение вивианита происходило, вероятно, в виде шарообразных выделений на контакте вода—осадок, омываемом придонной водой с восстановительной реакцией. В этом смысле наша интерпретация не противоречит результатам более полных исследований в других районах [Dijkstra et al., 2018], в том числе в западной части Баренцева моря, во впадине к югу от Шпицбергена [Łaska et al., 2020]. Однако, восстановительная реакция среды генерации вивианита (иловой и придонной воды) не означает полной аноксии (например, [Rothe, 2016]). Присутствие некоторого, пусть даже ограниченного, количества кислорода доказывается не только входением его в формулу вивианита, но также богатой фауной бентосных фораминифер (БФ) в интервалах, содержащих вивианит осадков колонки АМК-5454 и данными о живых БФ в восстановленных (сероцветных) осадках Баренцева моря [Ivanova et al., 2008]. Другое отличие нашей интерпретации заключается в том, что мы нашли некоторые признаки образования гранулированного вивианита на поверхности осадков. Это и близкая к шарообразной форма основной массы зерен, указывающая на их перекатывание в подвижной воде еще на стадии золь, и присутствие плоских сростков сферических зерен. Новым в нашей работе также является предположение о двух стадиях образования зерен вивианита — тел золь и их раскристаллизации с потерей воды и органического вещества, продолжающейся в толще осадков. Это предположение прямо не высказано ни в одной из известных нам публикаций.

Между более распылчатым нижним и очень резким средним пиками наблюдается слой с практически нулевым содержанием вивианита, по визуальным наблюдениям обогащенный черными выделениями гидротроилита (139–96 см). Он отражает подчеркнутую М. Роте [Rothe, 2016] закономерную противофазность изменения содержания вивианита и гидротроилита. Авторы данной работы согласны с мнением М. Роте, что она связана с соотношением сульфидной серы и двухвалентного железа в иловой (придонной) воде. Избыток железа по отношению к сере препятствует выпадению гидротроилита и способствует соединению железа с фосфат-ионом, освобожденным при бактериальном распаде лабильного органического вещества, т.е. образованию вивианита.

Для нижней границы интервала появления вивианита (270 см, 4.1 к.т.л.н.), характерно изменение в соотношении видов БФ, а именно снижение содержания эпифауны и увеличение содержания инфавуны. Это указывает как на снижение содержания кислорода в придонных и поровых водах и/или ослабление гидродинамической активности, что хорошо согласуется с накоплением вивианита в этом интервале. Кроме того, увеличивается содержание оппортунистического вида *Elphidium clavatum* и вида-индикатора атлантических вод *Cassidulina teretis*, что свидетельствует об увеличении контрастности поверхностных и придонных условий. В то время как поверхностные условия становятся более суровыми, в придонный слой поступает трансформированная (охлажденная) атлантическая вода [Ivanova et al., 2020], по-видимому, обедненная кислородом. В интервале 300–60 см (~6.2–1.2 к.т.л.н.) отмечается максимальная численность БФ и повышенные содержания видов — индикаторов высокой биопродуктивности в Арктике: *Buccella* spp. и *Nonion labradoricum* (см. рис. 2). Как правило, повышение биопродуктивности арктических вод сопровождается понижением содержания кислорода у дна за счет усиленного поступления органического вещества на дно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в проливе Кембридж, на максимальной глубине Баренцева моря 639 м, в колонке АМК-5454 обнаружено три узких максимума распространения однотипных зерен вивианита, преимущественно шарообразной формы, диаметром 350–400 мкм. Изредка встречаются линейные и плоские сростки зерен, по нашей гипотезе свидетельствующие об образовании вивианита на контакте вода—осадок в условиях восстановительной среды придонных вод, при дефиците сульфидной серы, препятствующем связыванию избыточного двухвалентного железа гидротроилитом.

Структура зерен позволяет проследить развитие вивианита от криптористаллической пористой к полнокристаллической плотной. Этой последовательности кристаллизации, вероятно, предшествовала стадия железисто-фосфатного коллоида (золя), в образовании которого участвовали бактерии. Об их присутствии, в частности, свидетельствует остаточное органическое вещество в зернах вивианита (0.85% $C_{орг}$). Признаки микроконкреций вивианита, отмеченные некоторыми авторами, не обнаружены.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Н.В. Политову, Н.В. Козину, Е.А. Новичкову, А. Насырова и других участников экспедиции АМК-67, а также команду НИС “Академик Мстислав Келдыш” за помощь в отборе материала на борту судна и А.Г. Боева — за помощь в определении вивианита под электронным микроскопом.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Госзадания ИО РАН (проект № FMWE-2021-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кривовичев В.Г.* Минеральные виды. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2021. 600 с.
- Политова Н.В., Новигатский А.Н., Козина Н.В., Терпугова С.А.* Мультидисциплинарные исследования в Баренцевом море в 67-м рейсе научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш” // *Океанология*. 2018. Т. 58. № 3. С. 534–536.
- Шершова Н.Г., Мороз В.П.* Динамика образования вивианита в накопительных культурах метанотрофных и водородоокисляющих бактерий в процессе анаэробного Fe(III) восстановления // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2012. Т. 21. № 3. С. 16–24.
- Dijkstra N., Hagens M., Egger M.J., Slomp C.P.* Post-depositional formation of vivianite-type minerals alters sediment phosphorus records // *Biogeosciences*. 2018. V. 15. № 3. P. 861–883.
- Egger M., Jilbert T., Behrends T., Rivard C., Slomp C.P.* Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015. V. 169. P. 217–235.
- Ivanova E.V., Ovsepyan E.A., Risebrobakken B., Vetrov A.A.* Downcore distribution of living calcareous foraminifera and stable isotopes in the Western Barents Sea // *J. of Foraminiferal Research*. 2008. V. 38. № 4. P. 337–356.
- Ivanova E.V., Novichkova E.A., Kozhanova D.A.* Foraminiferal and dyncyst associations as indicators of the Holocene environmental changes at the Cambridge Strait // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2020. V. 438. 012011.
- Łącka M., Michalska D., Pawłowska J., Szymańska N., Szczuciński W., Forwick M., Zajączkowski M.* Multiproxy paleoceanographic study from the western Barents Sea reveals dramatic Younger Dryas onset followed by oscillatory warming trend // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. 15667.
- Rothe M.* Exploring vivianite in freshwater sediments — from the detection of mineral grains towards the understanding of their occurrence // *PhD Thesis*. 2016. 151 p.
- Taldenkova E., Bauch H.A., Gottschalk J., Nikolaev S., Ros-tovtseva Yu., Pogodina I., Ovsepyan Ya., Kandiano E.* History of ice-rafting and water mass evolution at the northern Siberian continental margin (Laptev Sea) during Late Glacial and Holocene times // *Quaternary Science Reviews*. 2010. V. 29. P. 3919–3935.

Granulated Vivianite in the Cambridge Strait, Franz Josef Land (Barents Sea)

I. O. Murdmaa^{1, *}, E. A. Ovsepyan^{1, **}, E. V. Ivanova^{1, ***}, K. S. Iakimova^{1, ****}

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

^{*}*e-mail: murdmaa@mail.ru*

^{**}*e-mail: eovsepyan@ocean.ru*

^{***}*e-mail: e_v_ivanova@ocean.ru*

^{****}*e-mail: yakikarina@gmail.com*

Finding of vivianite is first described in a sediment core raised from the Cambridge Strait, western Franz Josef Land. The vivianite is represented by similar spherules mainly of 200–400 micrometers in diameter and by their rare aggregates. Distribution of the vivianite grains in the core is characterized by three maximal values (up to 2.7 grains per gram of dry bulk sediment), within the time interval of the last 4.1 kyr. Linear and flat shape of the aggregates indicates generation of vivianite at the sediment/water interface. It takes place in the reducing condition and sulfide sulfur deficit in the bottom water relative to bivalent iron. Structure of the vivianite grains varies from the cryptocrystalline porous to the fully crystalline dense one reflecting stages of the vivianite crystallization, likely after coagulation of the ferrous phosphate colloid formed due to the bacterial activity. Signs of vivianite microconcretions mentioned by some authors are not observed.

Keywords: reduced environment, colloid, crystallization stages, bacteria, organic matter, hiatus.

УДК 551

ГЕОХИМИЯ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ВЕРХНЕГО ВЕНДА–НИЖНЕГО КЕМБРИЯ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ МОСКОВСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ (НЕКОТОРЫЕ ТРАДИЦИОННЫЕ И СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ)

© 2023 г. А. В. Маслов^а, *, В. Н. Подковыров^б, **

^аГеологический институт РАН,

Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

^бИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН,

наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: amas2004@mail.ru

**e-mail: vpodk@mail.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

В статье обсуждаются некоторые геохимические характеристики глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия Московской синеклизы. Показано, что в течение рассматриваемых нами нескольких десятков миллионов лет геологической истории существенного изменения состава глинистых пород не произошло. Исходя из свойственных аргиллитам и аргиллитоподобным глинам величин Zr/Sc и Th/Sc, обоснована петрогенная природа слагающей их тонкой алюмосиликокластики. Этот вывод подтверждается и значениями отношения CIA/WIP. В целом, по одним параметрам своего состава глинистые породы верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы ближе к гранитоидам, по другим — к магматическим породам основного состава. Так, по сравнению со средними позднепротерозойскими базальтами в них содержится заметно больше K₂O и Rb, Th, Zr, Hf, Nb и Ta, а средние гранитоиды архея обладают заметно более низкими концентрациями TiO₂, FeO и MgO, Sc, V, Cr, Co и Ni. Положение точек состава глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия на диаграммах La/Sc–Th/Co, La/Th–Th/Yb, Sc–Th/Sc и других графиках подтверждает сказанное. Нормированные на хондрит спектры распределения лантаноидов в глинистых породах близки к спектру лантаноидов PAAS. Высказано предположение, что транспортировка взвешенного материала в область осадконакопления осуществлялась: 1) крупными реками с водосборами, сложенными различными по составу комплексами пород, и 2) реками, дренировавшими водосборы, сложенные преимущественно осадочными породами. Присущие глинистым породам верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы значения CIA_{среднее} сопоставимы с теми, что характерны для взвеси современных крупных рек гумидного субтропического и тропического климата, а также рек районов сухого тропического климата. Локализация фигуративных точек аргиллитов и аргиллитоподобных глин на диаграммах SiO₂–(Na₂O + K₂O + MgO + CaO), Al₂O₃–(Na₂O + K₂O + MgO + CaO) и CIA–WIP позволяет думать, что именно палеоклимат определял основные характеристики их состава. Свойственный для глинистых пород верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы ряд α -коэффициентов достаточно близок к аналогичному ряду для тонких взвесей крупных современных речных систем юга Африки.

Ключевые слова: глинистые породы, Московская синеклиза, геохимия, основные особенности накопления осадочных последовательностей верхнего венда и нижнего кембрия.

DOI: 10.31857/S0024497X2370009X, **EDN:** BUFBGD

Одним из основных факторов, определяющих облик осадочных ассоциаций является, как известно, климат, в значительной степени контролирующей особенностью дифференциации вещества в экзогенезе [Страхов, 1963, 1968 и др.; Жарков, 1978 и др.; Монин, Шишков, 1979; Синицын, 1980; Ронов, Балуховский, 1981; Методы ..., 1985; Ясаманов, 1985; Климат ..., 2004; Чумаков, 2015 и др.]. Настоящая публикация продолжает исследование

авторов по проблеме палеоклиматических реконструкций позднего докембрия на основе литогеохимических подходов и методов [Маслов и др., 2003, 2016; Маслов, 2010а, 2010б, 2022; Подковыров и др., 2015, 2022; Котова и др., 2016; Подковыров, Маслов, 2022; Маслов, Подковыров, 2023 и др.]. В ней мы с определенной долей условности попытались применить комплекс приемов, используемых в настоящее время при

исследовании тонкозернистых алюмосиликокластических/пелитовых осадков современных крупных аллювиальных систем Африки, Китая, Индостана и ряда других регионов мира.

Известно, что в континентальных обстановках отложения таких систем, в том числе и тонкозернистые, представлены, как правило, материалом, минеральный и химический состав которого интегрирует параметры и современного и предшествующего (в случаях присутствия на палеоводосборах осадочных или метаосадочных пород) выветривания, а также переработки осадков после их накопления [Gaillardet et al., 1999; Viers et al., 2009; Garzanti et al., 2013a; Dellinger et al., 2014; Garzanti, Resentini, 2016; Guo et al., 2018; Dinis et al., 2020]. Формирование состава тонкозернистых терригенных речных отложений контролируется совокупностью разнообразных (состав пород на палеоводосборах, рециклинг, привнос материала из различных климатических зон, постседиментационные трансформации и др.) факторов [Johnsson, 1993; Fedo et al., 1995; Borges et al., 2008; Jury, 2010; Garzanti et al., 2013a, 2013b, 2014, 2022; Setti et al., 2014; van der Lubbe et al., 2016; Allen, 2017 и др.]. Вычленение последнего климатического сигнала из их общей цепочки, несмотря на довольно длительную уже историю рассмотрения этой проблемы, все еще считается весьма сложной задачей осадочной геохимии [Cox et al., 1995; Gaillardet et al., 1999; Garzanti et al., 2014, 2021, 2022 и др.; Dinis et al., 2020; Cruz et al., 2022]. Тем не менее, речные тонкозернистые алюмосиликокластические отложения (как и тесно связанные с ними осадки приустьевых взморья, прибрежно- и мелководно-морские отложения), рассматриваются в последние десятилетия как “превосходные архивы среды геологического прошлого”, содержащие в своем минеральном, химическом и изотопном составе соответствующие времени их накопления палеоклиматические записи [Porter, 2001; Yang et al., 2004; Garzanti et al., 2014 и др.; Schatz et al., 2015; Dinis et al., 2017, 2020; Guo et al., 2018; He et al., 2020 и др.]. В связи с этим интерес исследователей к комплексному изучению современных осадков крупных речных систем Африки и ряда других регионов, дренирующих в условиях заметно варьирующего климата разнообразные по составу слагающих их комплексов пород водосборы, в последние годы заметно вырос [Dupré et al., 1996; Le Pera et al., 2001; Singh, 2009; Garzanti et al., 2011, 2013a, 2013b, 2014, 2018, 2021a, 2021b и др.; Garçon, Chauvel, 2014; Just et al., 2014; Setti et al., 2014; van der Lubbe et al., 2014, 2016; Vezzoli et al., 2016; Maharana et al., 2018; Dinis et al., 2020; He et al., 2020; Cruz et al., 2021, 2022 и др.]. Разработанные в рамках этих работ подходы к изучению континентальных осадков и полученные результаты, некоторые из которых рассматриваются нами да-

лее, способствовали формированию новых направлений исследования влияния климата на процессы формирования внутриконтинентальных и прибрежных осадков. Что касается традиционно используемых для этих целей морских осадочных последовательностей, то в последнее время появилась точка зрения, что в морских обстановках современный климатический сигнал может быть потерян и в тонкозернистых/глинистых осадках, так как разделение минералов по морфологии и другим параметрам, смешение материала из областей различного климата, а также аутигенез в той или иной степени изменяют их состав [Thiry, 2000; Borges et al., 2008; Garzanti et al., 2011, 2014 и др.; von Eynatten, 2012, 2016; Dinis et al., 2020 и ссылки в этих работах].

ОСОБЕННОСТИ ТОНКОЙ ВЗВЕСИ РЕК ЮГА АФРИКИ (КРА ТКИЙ ОБЗОР)

Юг Африки характеризуется хорошо выраженными долготными (от субгумидного Мозамбика до гипераридной Намибии) и широтными (от влажной Анголы до засушливой Ботсваны) климатическими градиентами [McCarthy et al., 2000; Jury, 2010; Garzanti et al., 2014]. Текущие здесь реки выносят в прибрежные районы Атлантического и Индийского океанов громадные объемы кластики. Так, только р. Оранжевая каждый год поставляет на атлантическую окраину Африки порядка 60.000.000 т взвешенного и влекомого материала [Compton, Maake, 2007]. Длительная механическая обработка такого материала в речных и прибрежных, в том числе высокоэнергетических литоральных, обстановках как выясняется не сильно меняют его состав и свойства [Garzanti et al., 2015]. В результате мелководно-морские осадки могут сохранять характеристики, приобретенные ими на суше. На это, в частности, указывают результаты исследования отложений, распространенных на юго-восточном побережье Африки [Hahn et al., 2018 и ссылки в этой работе].

Крупнейшая река юга Африки – Замбези (длина 2575 км, площадь водосбора – 1.4×10^6 км²). Она дренирует кристаллические породы, плато-базальты надсерии Кару, а также течет среди песков пустыни Калахари. В ее верхнем течении в составе тонкой взвеси присутствует много кварца и калиевого полевого шпата, встречаются плагиоклазы. Глинистая фракция включает смектит (преобладает, содержание растёт вниз по реке), каолинит и иллит. Содержание большинства редких и рассеянных элементов в этой взвеси вследствие разбавляющего эффекта кварца [Garzanti et al., 2022] обеднено относительно верхней континентальной коры (UCC) и среднего постархейского австралийского глинистого сланца (PAAS). В среднем течении р. Замбези в составе тонкой взвеси увеличивается доля плагиоклаза и оксидов Fe,

снижается количество каолинита; наблюдается рост содержания Fe, Mg, Ca, Na, Sr, Ti, Eu, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu и P, что связано с эрозией основных вулканических пород ниже водопада Виктория. По данным [Garzanti et al., 2022], тонкая (<32 мкм) взвесь в верховьях р. Замбези характеризуется значением химического индекса изменения (CIA) 83; выше водопада Виктория величина CIA равна всего 62. В среднем ее течении значение CIA тонкой взвеси составляет порядка 69, а в нижнем — около 71.

Истоки р. Окаванго (длина 1600 км, 8×10^5 км²) расположены во влажном поясе, а оканчивается река в пустыне Калахари самой крупной в мире внутриконтинентальной дельтой, состоящей из сезонно затапливаемых равнин, многочисленных проток и болот [Gumbrecht et al., 2004]. Площадь дельты р. Окаванго составляет порядка 15.000 км², увеличиваясь во время паводков до 20.000 км² (это примерно 4–5% площади рассматриваемой нами в настоящей работе Московской синеклизы). Тонкая взвесь р. Окаванго содержит много кварца и калиевого полевого шпата; плагиоклаз играет подчиненную роль. Иногда наблюдается кальцит, заимствованный, вероятно, из почв с высоким его содержанием. Среди глинистых минералов преобладает смектит (количество его возрастает вниз по реке), присутствуют каолинит и иллит. Из-за разбавления кварцем большинство редких и рассеянных элементов деплетировано относительно UCC и PAAS [Garzanti et al., 2014].

Река Оранжевая (2430 км, $\sim 10^6$ км²) протекает преимущественно по областям засушливого климата. В ее верховьях на водосборах распространены терригенные породы и базальты надсерии Кару. Главный приток, р. Вааль (1460 км), течет по породам неоархея и палеопротерозоя. Ниже его впадения р. Оранжевая пересекает мезопротерозойские метаосадочные и метавулканические породы [Becker et al., 2006]. В тонкой взвеси р. Оранжевой преобладают продукты эрозии глинистых пород надсерии Кару [Compton, Maake, 2007; Garzanti et al., 2014], и доминирует иллит. Среднее значение CIA для нее, рассчитанное по данным публикаций [Konta, 1985; Савенко, 2006], составляет 57.

Южные притоки р. Лимпопо (длина 1750 км, 4.4×10^5 км²) дренируют докембрийский кратон Каапвааль, а северные — кратон Зимбабве, осадочные образования и плато-базальты надсерии Кару. В Мозамбике в Лимпопо впадает Слоновая река (560 км), пересекающая палеопротерозойский комплекс Бушveld. Эти реки несут тонкую взвесь, богатую Fe, Mg, Ca, Sc, Cr, Mn, Co, Ni и Cu, что связано с преимущественным размывом магматических пород основного состава. Взвесь р. Лимпопо также богата Na, K, Sr, Ba и Ti. Значе-

ние CIA для тонкой взвеси Слоновой реки составляет ≤ 50 (!), а для такого же материала р. Лимпопо — в среднем 60. Взвесь некоторых притоков р. Лимпопо, размывающих породы кристаллического фундамента, характеризуется величинами CIA ~ 70 [Garzanti et al., 2014].

В Намибии реки, как правило, эфемерны и часто переживают многолетние засухи. Дренируемые ими водосборы сложены плато-базальтами надсерии Кару, метаморфическими мезопротерозойскими породами и осадочными породами неопротерозоя—кембрия. Размываются также разновозрастные гранитные интрузии. В тонкой взвеси преобладает иллит (80–87%), подчиненную роль играют каолинит (9–11%) и смектит (4–9%). Реки северной Намибии эродировать плато-базальты Этендека и кварцевые латиты. Среди глинистых минералов в их тонкой взвеси преобладает смектит. Значения CIA варьируют от 43 до 76, а средние значения химических индексов (CIA_{среднее} 53 ± 9 , WIP¹_{среднее} 58 ± 8) отражают незначительную интенсивность выветривания. В целом, в южной части Африки в тонких речных взвесах наблюдается слабо выраженное деплетирование щелочных и щелочноземельных металлов по сравнению с реками экваториальных районов [Garzanti et al., 2013a, 2013b, 2014].

На примере речных систем юга Африки хорошо видно, что любой крупный водосборный бассейн включает различные комплексы пород-источников тонкой алюмосиликокластики, в том числе осадочные толщи, прошедшие один или несколько циклов осадконакопления. В результате, минеральный и химический состав новообразованного детрита отражает и современный и предыдущий режимы выветривания. Для их разделения авторы публикаций [Garzanti et al., 2014, 2022 и др.] используют результаты анализа величин WIP, CIA и α . При добавлении в осадок кварца (рециклированный материал, источник его в основном ископаемые дюны Калахари) значения WIP линейно уменьшаются, а величины CIA и α не меняются [Garzanti et al., 2013a, 2013b]. Для тонкой взвеси рек Окаванго и Замбези такой подход позволяет выявить ассимиляцию неоднократно рециклированного материала (для взвеси первого седиментационного цикла значения CIA/WIP варьируют от 0.6 для рек засушливой Намибии до 1...2 для р. Лимпопо, водосборы которой находятся в основном в субгумидном климате).

При исследовании современных осадков крупных речных систем Африки и других регионов зарубежные авторы часто используют индексы выветривания (α E) для подвижных элементов (E).

¹ WIP — индекс выветривания Паркера ($100 \times (\text{Na}/0.35 + \text{Mg}/0.9 + \text{K}/0.25 + \text{Ca}/0.7)$) [Parker, 1970].

Впервые эти параметры появились в публикации [Gaillardet et al., 1999]. Они рассчитываются на основе сравнения концентраций подвижных элементов с концентрацией какого-либо немобильного элемента (Al, Ti, Th, Sm или Nd) с аналогичными свойствами в образце и в верхней континентальной коре (UCC). Позднее в работе [Garzanti et al., 2010] было показано, что индексы выветривания, рассчитываемые не по Al, сильно зависят от процессов гидравлической сортировки, поэтому Э. Гарзанти с соавторами предложили рассчитывать такие индексы только с использованием Al ($\alpha^{Al}E = [Al/E]_{\text{образец}}/[Al/E]_{\text{UCC}}$) [Garzanti et al., 2013a, 2013b; Guo et al., 2018; Маслов, Подковыров, 2023]. При значениях $\alpha^{Al}E > 1$ содержание элемента E обеднено относительно UCC, при $\alpha^{Al}E < 1$ — обогащено. Тонкая речная взвесь в реках юга Африки наиболее сильно деплетирована на Na (величины $\alpha^{Al}Na$ в ней в засушливой Намибии варьируют от 2 до 5; во взвеси рек Лимпопо и Замбези они составляют 3...10, а во взвеси Верхней Замбези и Окаванго — 13...28) [Garzanti et al., 2013a]. Значения $\alpha^{Al}Sr$ в среднем выше, чем $\alpha^{Al}K$ и $\alpha^{Al}Ca$. Величины $\alpha^{Al}Ba$, $\alpha^{Al}Mg$ и $\alpha^{Al}Rb$ редко превышают 2, указывая на незначительное деплетирование названных элементов. Таким образом, наблюдается достаточно типичная для многих районов последовательность подвижности различных компонентов осадков: $\alpha^{Al}Na \gg \alpha^{Al}Sr > \alpha^{Al}K > \alpha^{Al}Ca > \alpha^{Al}Ba > \alpha^{Al}Mg \geq \alpha^{Al}Rb \geq \alpha^{Al}Cs$ [Gaillardet et al., 2003; Bouchez et al., 2011; Garzanti et al., 2014].

С учетом всего сказанного выше в настоящей работе на основе данных о содержании породообразующих оксидов (банк данных “PRECESED”, ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург) и впервые полученных сведений о распределении редких и рассеянных элементов в глинистых породах верхнего венда—нижнего кембрия Московской синеклизы мы вновь обращаемся к реконструкции состава пород на палеоводосборах, а также анализу взаимоотношений процессов выветривания и рециклинга при формировании указанной осадочной последовательности. К сожалению, эти, весьма актуальные в настоящее время в мире вопросы осадочной геологии, в отечественной литературе практически не рассмотрены. Данная публикация — попытка в какой-то мере восполнить указанный пробел.

ЛИТОСТРАТИГРАФИЯ ВЕРХНЕГО ВЕНДА—НИЖНЕГО КЕМБРИЯ, СОСТАВ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД И ОБСТАНОВКИ ИХ НАКОПЛЕНИЯ

Валдайская серия верхнего венда, в соответствии с работой [Вендская ..., 1985], объединяет плетеновскую, усть-пинезскую, любимскую и

решминскую свиты (рис. 1). Плетеновская свита (мощность до 50 и более м) сложена гравелитами, грубо- и мелкозернистыми пестроцветными песчаниками, алевролитами и темно-серыми черными аргиллитами. Она несогласно перекрывает кристаллические породы фундамента Восточно-Европейской платформы (ВЕП) и рифейские отложения авлакогенов, но принадлежность ее к верхнему венду дискуссионна. Усть-пинезская свита (300—400 м) представлена темными зеленовато-серыми и серыми, а также шоколадно-коричневыми аргиллитами, среди которых можно видеть прослои и пакеты сероцветных алевролитов и песчаников. Свита трансгрессивно перекрывает породы фундамента ВЕП, рифея и плетеновской свиты. Плетеновская и усть-пинезская свиты отвечают редкинскому горизонту верхнего венда. Любимская свита (до 480 м) объединяет песчаники и алевролиты, гравелиты и конгломераты, а также аргиллиты зеленовато- и темно-серой или пестрой окраски. В центральной части Московской синеклизы она залегает согласно на породах усть-пинезской свиты, а к ее бортам переходит на породы кристаллического фундамента, срезая подстилающие образования [Вендская ..., 1985]. Решминская свита (до 230 м и более) сложена красно- и пестроцветными песчаниками, алевролитами, аргиллитами и аргиллитоподобными глинами. В нашей выборке решминская свита образцами не представлена. Любимская и решминская свиты принадлежат котлинскому горизонту. На решминской свите несогласно залегают породы некрасовской свиты (10...20—100 м) ровенского горизонта балтийской серии. Свита сложена пестро- и красноцветными песчаниками, пачками переслаивания алевролитов и глинистых пород [Государственная ..., 2016]. Образцами в нашей коллекции она не представлена.

В Объяснительной записке к стратиграфической схеме вендских отложений Московской синеклизы [Кузьменко, Бурзин, 1996] усть-пинезская свита была разделена на три свиты — гаврилов-ямскую, непейцинскую и макарьевскую, а нижняя подсвита любимской свиты включена в состав макарьевской. Примерно также принимается верхний венд в Объяснительной записке к Государственной геологической карте масштаба 1 : 1 000 000 (третье поколение) листа О-37 (Ярославль) [Государственная ..., 2016] (см. рис. 1).

Венд согласно перекрыт лежской свитой (40...>100 м) нижнего кембрия [Государственная ..., 2016], представленной зеленовато-, голубовато- и темно-серыми, а также красноцветными глинистыми породами; в нижней ее части можно видеть алевролиты и песчаники с глауконитом. На лежской свите согласно залегает галичская свита (20...100 и более м) нижнего кембрия, объединяющая зеленовато- и голубовато-серые ар-

Вендская ..., 1985			Государственная ..., 2016		
Верхний венд	Ровенский горизонт	Некрасовская свита	Верхний венд	Лонтоваский горизонт	Галичская свита
	Котлинский горизонт	Решминская свита		Ровенский горизонт	Лежская свита
	Редкинский горизонт	Любимская свита		Котлинский горизонт	Некрасовская свита
		Усть-пинезская свита		Редкинский горизонт	Решминская свита
		Плетеневская свита			Любимская свита
					Макарьевская свита
					Непейцинская свита
					Гаврилов-ямская свита
					Плетеневская свита

Рис. 1. Стратиграфическое расчленение верхнего венда и нижнего кембрия Московской синеклизы, по данным [Вендская ..., 1985; Государственная ..., 2016]. Возраст границы венда и кембрия указан в млн лет. Серые прямоугольники справа – интервалы разреза, глинистые породы которых охарактеризованы аналитическими данными.

гиллиты и аргиллитоподобные глины, а в нижней части алевролиты и песчаники с глауконитом.

Авторы объяснительной записки к карте докембрийских формаций Русской платформы и ее обрамления [Карта ..., 1983] отметили, что породы решминской свиты содержат трещины усыхания, глиняные катуны, аутигенный барит, псевдоморфозы по галиту, характеризуются загипсованностью отдельных горизонтов и косой слоистостью. Очевидно, что решминский уровень вряд ли сложен бассейновыми образованиями.

По данным Е.М. Аксенова [1985 и ссылки там], накопление усть-пинезской и любимской свит происходило преимущественно в мелководно-морских обстановках. Границы современного распространения названных свит являются почти повсеместно эрозионными. Для решминского времени характерна прибрежно- и мелководно-морская седиментация, а также накопление континентальных осадков. Это дает основание думать, что область осадконакопления указанного времени мере могла быть похожа на громадную дельту р. Окаванго, или несколько таких дельт. Наличие в породах нижнего кембрия глауконита предполагает их мелководно-морской генезис.

По представлениям авторов работы [Кузьменко и др., 1996], в начале гаврилов-ямского времени на большей части территории Московской синеклизы установился бассейновый режим и накапливались преимущественно тонкозернистые терригенные осадки. В непейцинское время произошло некоторое сокращение акватории, однако, в течение всего названного времени осадконакопление происходило в нормально-морских

условиях. В любимское время, имело место, по-видимому, опреснение бассейна, а в северо-восточных районах морской режим сменился болотно-лагунными обстановками. В решминское время эти обстановки доминировали и в центральных районах синеклизы. На некрасовское время пришлось новая трансгрессия моря.

Обстановки седиментации на территории Московской синеклизы в течение позднего венда достаточно подробно рассмотрены Т.Н. Херасковой с соавторами [2005a]. Так, для гаврилов-ямской свиты ими выделено несколько фаций – туффито-песчано-алевролитовая, туфоаргиллитовая, алевролит-туффито-глинистая, туфо-туфопелитовая и туфовая, туфо-туфопелито-глинистая сероцветная и песчаная. Не имея возможности привести описания фаций полностью, остановимся только на некоторых из них. Так, туффито-песчано-алевролитовая фация представлена чередованием пестроцветных песчаников и алевролитов, обладающих разнообразными потоковыми текстурами. Песчаная фация сложена монотонными сероцветными часто грубозернистыми песчаниками с примесью гальки и гравия. Формирование рассматриваемых образований происходило, вероятно, в зоне прибрежного мелководья. Разрезы непейцинской и макарьевской свит представлены туффито-туфо-пелито-алевролитовая и туффито-аргиллитовой фациями. Для первой из них характерны горизонтально- и волнисто-слоистые текстуры, а песчаный и алевролитовый материал часто слагает маломощные линзочки, образование которых Т.Н. Хераскова с соавторами [2005a] связывают с деятельностью небольших струй

течений. Хорошая окатанность обломочного материала может указывать и на дальний перенос кластики и на неоднократное переотложение осадка на мелководье. Любимская и решминская свиты также представлены двумя фациями — песчано-алевролитово-туфопелитовой и туфово-туфопелито-аргиллитовой. Первая фация характерна для внутрибассейновых поднятий и подводных конусов выноса. Присутствующих в ее разрезах песчаники и алевролиты обладают волнисто- и косослоистыми текстурами, а также волновой рябью. Вторая фация тяготеет к депрессиям бассейна. Алевролиты и мелкозернистые песчаники в ее разрезах появляются только вблизи внутрибассейновых поднятий. Для них в основном характерны горизонтальные и субгоризонтальные текстуры, иногда можно видеть пологую косоволнистую слоистость.

В соответствии с данными, приведенными в монографии [Гражданкин и др., 2010], последовательность гаврилов-ямской и нижней подсвиты непейцинской свит сложена пачками тонкослоистых аргиллитов с прослоями вулканических туфов и тонко переслаивающимися алевролитами и аргиллитами, среди которых встречаются прослои песчаников. Макарьевская свита распространена в основном в северо-восточной части Московской синеклизы и сложена пачками тонкослоистых аргиллитов и алевролитов, чередующимися с пачками песчаников. На различных горизонтах непейцинской и макарьевской свит трансгрессивно залегают пестроцветные отложения любимской свиты. В нижней ее части на южном, юго-западном и северо-западном крыльях Московской синеклизы залегают кварцевые песчаники, образование которых возможно связано с многократным переывом донных осадков в обстановках обширной песчаной отмели.

Аргиллиты усть-пинезской свиты сложены каолинитом, смешанослойными образованиями типа иллит-сметтит и хлоритом [Аксенов, Волкова, 1969; Кузьменко и др., 1994; Хераскова и др., 2005а]. В составе любимской, решминской и некрасовской свит преобладают иллитовые глины [Хераскова и др., 2005а]. Аргиллиты лежской и галичской свит также имеют преимущественно иллитовый состав с примесью смектитового компонента [Хераскова и др., 2005б, 2006]. По представлениям И.М. Горохова с соавторами [2005], источниками существенной части тонкой алюмосиликокластики для глинистых пород верхнего венда Московской синеклизы выступали осадочные породы рифея.

По данным [Пиррус, 1980], основными компонентами глинистых пород верхнего венда являются иллит и хлориты, каолинит и смешанослойные (иллит-сметтит) образования. Базальные уровни котлинского горизонта характеризуются

присутствием заметного количества каолинита, что, возможно, связано с процессами глубокого гумидного выветривания в областях сноса. Анализ средних содержаний глинистых минералов “в отдельных разрезах” позволил Э.А. Пиррису установить, что в начале позднего венда хлорит в область седиментации поступал с северо- и юго-востока, смешанослойные образования — с востока, а каолинит — с запада. В ровенское время каолинит поступал с запада и северо-запада, а хлорит — с юго-востока. Сходные пути миграции глинистых минералов присущи и лонтоваскому времени. Все сказанное дало возможность Э.А. Пиррису [1980] считать, что в позднем венде и раннем кембрии к западу от Московской синеклизы существовал обширный, слабо расчлененный континент/суша, в пределах которого в условиях гумидного климата были проявлены процессы химического выветривания. Названный континент/суша выступал, по всей видимости, основным источником “фронтального потока” каолинита.

Минеральный состав глинистых пород верхнего венда в краевых частях Московской синеклизы, особенно там, где венд залегает на кристаллическом фундаменте и корях выветривания на нем [Тихомирова и др., 1971; Савко, 1988], несколько отличается от рассмотренного нами выше. Указывается также на уменьшение количества каолинита в осадках от южного крыла названной структуры к ее центральной части [Савко, 1988].

Детальное исследование минерального состава глинистых пород верхнего венда и кембрия западных районов ВЕП (Литва, Польша, Западная Белоруссия, Подолия и др.) предпринято авторами работы [Jewuła et al., 2022]. По данным рентгеноструктурного анализа ими выполнен количественный анализ состава глин и аргиллитов. В результате установлено, что в глинистых породах в основном присутствуют кварц, ортоклаз и микроклин, Na- и Ca-плагиоклаз, слюды 2M₁ и триоктаэдрическая, гематит, гетит, каолинит, иллит 1M_d, иллит-сметтит, пирит и бертьерин. Показано, что содержание каолинита в глинистых породах увеличивается от волинского уровня (среднее для всех регионов ~10%) к редкинскому (~16%), а затем снижается (в глинах кембрия его около 8%). Специально отмечено, что и традиционные геохимические и новые, предложенные авторами, минералогические индикаторы позволяют предполагать накопление рассматриваемых отложений в условиях выраженного химического выветривания с образованием в корях выветривания каолинита — индикатора жаркого гумидного климата. Об этом же свидетельствует и состав мезо- и неопротерозойских палеопочв, развитых на волинских базальтах и породах кристаллического фундамента [Kremer et al., 2018; Liivamagi et al.,

2018, 2021]. В их низах, как правило, преобладал диоктаэдрический смектит, а в верхах — каолинит и гематит. Повышенное содержание каолинита в глинистых породах может быть следствием эрозии именно верхних горизонтов палеопочв [Liivamagi et al., 2021; Jewuła et al., 2022] или обусловлено *in situ* “каолинитовым выветриванием” вендских осадков [Bojanowski et al., 2020; Dudzisz et al., 2021; Jewuła et al., 2022].

Расчет значений гидролизатного модуля (ГМ [Юдович, Кетрис, 2000]) и химического индекса изменения (CIA [Nesbitt, Young, 1982]) позволил нам судить о палеоклимате времени формирования названных образований [Подковыров и др., 2022]. Так, средние значения CIA в глинистых породах отвечают интервалу 72...77, т.е. источники тонкой алюмосиликокластики находились, вероятно, в областях относительно теплого климата.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И ЕГО ОБСУЖДЕНИЕ

Опробование глубоких скважин Гаврилов Ям 1–5, Орехово 3, Даниловская 11, Красавино 2 и других, вскрывших отложения валдайской и балтийской серий в центральной части Московской синеклизы (рис. 2), выполнено А.В. Сочавой и В.Н. Подковыровым в 1989 и 1992–1994 гг. Стратиграфическое расчленение верхневендских отложений было принято ими в соответствии с представлениями, изложенными в монографии [Вендская ..., 1985]. “Встроить” отобранные тогда образцы в современные схемы расчленения венда (см., например, [Государственная ..., 2016]) сейчас, к сожалению, невозможно. Поэтому мы оперируем далее принятыми тогда названиями свит.

Определение содержания петрогенных оксидов в глинистых породах выполнено в конце 1980-х–начале 1990-х гг. методом “мокрой химии” в ЦЛ Северо-Западного ПГО (г. Красное Село). Содержание редких и рассеянных элементов в образцах из этой коллекции установлено в ЦЛ ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург) методом ИСП МС.

Общие литогеохимические особенности глинистых пород

В настоящей работе использованы данные о валовом химическом составе (основные породобразующие оксиды) 98 образцов глинистых пород и содержании редких и рассеянных элементов в 39 из них. Для представительных образцов аргиллитов усть-пинезской, любимской, лежской и галичской свит эти сведения отчасти приведены в табл. 1. Дать полную характеристику указанным выборкам из-за ограниченности объема журнальной статьи трудно, поэтому ниже мы остановимся только на основных моментах.



Рис. 2. Основные тектонические элементы Восточно-Европейской платформы (по [Бискэ, 2019; Чистякова и др., 2020; Подковыров и др., 2022] с изменениями) и положение скважин (звездочки), вскрывших верхний венд и нижний кембрий в Московской синеклизе. I — Белорусская антеклиза; II — Тимано-Печорская плита.

Скважины: 1 — Даниловская 11; 2 — Орехово 3; 3 — Гаврилов Ям 1, 2, 3, 4 и 5; 4 — Галичская; 5 — Медведская 1; 6 — Красавино 2; 7 — Марьино 1.

Среднее содержание SiO_2 в глинистых породах усть-пинезской, любимской и галичской свит (мы рассматриваем здесь и далее в основном данные для свит, охарактеризованных числом образцов $n > 2$) с учетом значений стандартных отклонений сопоставимо (соответственно 57.85 ± 3.27 , 59.81 ± 2.96 и 60.65 ± 2.66 мас. %). Это же относится и к Al_2O_3 (18.82 ± 1.57 , 18.14 ± 1.15 и 17.54 ± 1.10 мас. %), Fe_2O_3^* (суммарное железо в виде Fe_2O_3), MgO (2.27 ± 0.45 , 2.28 ± 0.52 и 2.50 ± 0.21 мас. %) и CaO (0.61 ± 0.50 , 0.38 ± 0.24 и 0.34 ± 0.22 мас. %). В то же время аргиллиты галичской свиты имеют более низкое $\text{Na}_2\text{O}_{\text{среднее}}$, чем глинистые породы верхнего венда (0.70 ± 0.09 против 1.27 ± 0.41 , усть-пинезский, и 1.26 ± 0.21 , любимский уровни, мас. %). Среднее содержание K_2O в них несколько выше (4.76 ± 0.22 мас. %), чем в аргиллитах усть-пинезской (3.86 ± 0.46 мас. %) и любимской свит (3.81 ± 0.29 мас. %).

На диаграмме $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ (диаграмма НКМ–ФМ [Юдович, Кетрис, 2000]) средние точки состава глинистых

Таблица 1. Содержание основных породообразующих оксидов (мас. %) и редких и рассеянных элементов (г/т) в представительных образцах глинистых пород верхнего венда—нижнего кембрия Московской синеклизы

Компонент	Свита										
	Усть-пинезская									Любимская	
	Образец										
	970-3	970-4	970-12	970-16	970-27	972-23	930-9	931-14	939-7	931-30	972-4
SiO ₂	57.35	57.72	58.20	56.70	55.43	60.65	62.89	59.65	58.38	63.33	57.47
TiO ₂	0.61	0.65	0.79	0.92	0.81	0.80	1.00	0.83	0.92	0.95	0.81
Al ₂ O ₃	18.86	19.07	19.69	19.36	19.28	19.68	17.34	17.89	19.72	17.36	18.31
FeO*	7.34	6.63	6.64	8.06	7.92	5.54	7.02	7.58	6.75	5.95	8.04
MnO	0.03	0.03	0.04	0.11	0.12	0.06	0.05	0.12	0.05	0.03	0.06
MgO	2.10	2.19	1.91	1.73	2.07	1.84	2.09	3.01	2.46	2.40	2.30
CaO	0.39	0.39	0.45	0.41	0.57	0.38	0.29	0.39	0.50	0.41	1.39
Na ₂ O	1.23	1.23	1.08	0.95	1.05	1.10	1.47	1.88	1.66	1.17	1.42
K ₂ O	4.22	4.00	3.41	3.52	3.81	3.79	3.90	4.39	4.80	3.94	3.71
P ₂ O ₅	0.06	0.02	0.02	0.02	0.07	0.05	0.09	0.13	0.12	0.11	0.70
ппп	7.31	7.58	7.29	7.74	8.37	5.61	3.37	3.63	4.13	3.85	5.30
Сумма	101.84	101.91	101.05	100.31	99.85	99.64	99.56	99.79	99.49	99.55	99.63
Sc	15.00	15.20	13.80	16.60	14.70	15.90	14.70	12.90	18.40	12.90	16.60
V	114.00	156.00	110.00	124.00	127.00	118.00	112.00	116.00	160.00	99.40	117.00
Cr	70.60	81.50	79.20	86.80	87.20	78.60	73.90	78.60	81.00	83.70	81.40
Co	26.60	17.60	14.00	16.50	16.00	14.30	14.00	21.20	23.10	21.30	21.30
Ni	28.70	37.90	23.40	36.00	30.10	31.80	32.10	38.50	47.80	40.70	38.50
Rb	156.00	166.00	156.00	174.00	187.00	167.00	168.00	160.00	146.00	134.00	166.00
Sr	85.80	74.20	82.90	92.50	110.00	93.60	93.80	78.70	153.00	68.20	94.70
Y	27.70	29.20	27.20	37.50	28.60	27.90	31.30	25.60	35.20	25.80	39.70
Zr	143.00	146.00	185.00	185.00	162.00	164.00	215.00	154.00	163.00	245.00	243.00
Nb	15.40	15.40	19.60	20.40	19.50	16.70	19.40	16.60	19.20	18.30	20.60
Cs	7.35	8.60	7.69	8.57	9.49	8.37	7.73	8.15	8.32	5.77	7.44
Ba	403.00	337.00	401.00	374.00	336.00	311.00	339.00	384.00	2000.0	382.00	361.00
La	42.70	45.30	45.10	54.50	56.00	45.70	51.50	41.90	49.00	36.10	53.70
Ce	83.30	88.30	84.00	112.00	110.00	90.30	104.00	83.70	101.00	70.40	113.00
Pr	9.32	10.60	9.80	13.60	12.90	10.70	12.40	9.67	12.40	8.25	13.90
Nd	32.40	38.80	33.10	50.30	44.90	38.70	44.20	34.00	48.50	30.00	54.50
Sm	5.55	7.31	5.66	10.00	7.59	7.22	8.04	6.11	11.10	5.43	12.20
Eu	1.07	1.29	1.05	1.89	1.30	1.33	1.41	1.15	2.57	1.05	2.27
Gd	4.95	6.00	4.82	8.56	6.15	6.09	6.34	5.11	9.78	4.77	10.30
Tb	0.81	0.92	0.79	1.33	0.93	0.94	1.00	0.80	1.51	0.77	1.53
Dy	4.97	5.40	5.01	7.63	5.35	5.55	5.86	4.67	7.95	4.64	8.35
Ho	1.06	1.11	1.06	1.49	1.11	1.10	1.20	0.99	1.44	0.97	1.55
Er	3.26	3.18	3.26	4.15	3.31	3.28	3.54	2.91	3.76	2.95	4.29
Tm	0.50	0.48	0.49	0.62	0.49	0.49	0.51	0.44	0.52	0.45	0.61
Yb	3.32	3.17	3.17	3.88	3.20	3.27	3.46	2.92	3.21	3.05	3.96
Lu	0.52	0.46	0.48	0.58	0.49	0.46	0.52	0.44	0.51	0.47	0.59
Hf	4.46	4.51	5.87	6.01	5.29	5.08	6.49	4.58	4.87	7.51	6.59
Pb	17.60	53.40	22.90	24.20	15.20	20.00	6.09	7.88	26.30	30.70	26.30
Th	11.00	11.60	12.90	14.50	13.00	12.40	14.00	12.00	13.10	11.50	14.00
U	2.26	3.72	2.47	2.69	2.45	2.24	2.59	1.93	1.72	2.42	3.40

Таблица 1. Окончание

Компонент	Свита										
	Любимская					Лежская		Галичская			
	Образец										
	972-6	972-13	972-42	972-45	972-49	930-48	930-49	930-52	971-4	971-7	971-9
SiO ₂	56.34	57.33	62.62	59.00	61.26	63.12	65.99	62.71	57.72	56.19	62.61
TiO ₂	0.82	0.90	0.93	0.94	0.91	0.97	0.87	0.93	1.02	0.80	0.68
Al ₂ O ₃	18.26	18.08	18.79	21.14	18.35	15.91	14.98	16.64	18.87	18.89	16.25
FeO*	10.71	11.07	5.66	5.51	6.42	8.02	5.00	7.25	7.78	9.21	7.36
MnO	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.07	0.05	0.05	0.10	0.02	0.03
MgO	2.59	2.21	1.42	1.79	1.68	2.63	1.88	2.37	2.58	2.85	2.47
CaO	0.33	0.21	0.26	0.25	0.27	0.54	1.12	0.24	0.88	0.26	0.26
Na ₂ O	1.20	1.20	1.05	1.14	1.23	0.26	0.86	0.65	0.80	0.80	0.56
K ₂ O	3.86	3.85	3.24	3.81	3.48	3.69	3.39	4.53	4.67	5.16	4.51
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.26	0.08	0.07	0.04	0.02	0.02
ппп	5.33	4.57	5.48	5.89	5.83	4.03	5.28	4.07	5.04	5.31	4.75
Сумма	99.56	99.54	100.01	99.58	100.14	99.55	100.46	99.79	99.82	99.73	99.69
Sc	17.30	16.00	18.60	17.30	14.20	14.50	10.70	14.00	14.50	14.70	13.30
V	135.00	131.00	120.00	123.00	108.00	95.80	61.50	123.00	135.00	131.00	117.00
Cr	87.50	86.10	82.10	85.90	77.50	81.90	46.30	84.90	82.70	89.30	79.70
Co	25.50	19.70	17.00	24.90	15.60	34.80	50.70	25.70	20.70	60.40	39.00
Ni	40.50	39.00	25.60	39.00	24.30	44.80	28.40	40.30	36.60	46.50	38.10
Rb	180.00	187.00	153.00	178.00	155.00	146.00	93.90	175.00	170.00	180.00	154.00
Sr	90.40	91.90	75.00	86.20	80.90	93.00	74.40	80.80	67.40	73.90	61.90
Y	36.00	33.40	39.70	34.20	34.40	40.60	26.90	35.30	31.70	29.00	30.10
Zr	164.00	161.00	240.00	222.00	227.00	280.00	403.00	189.00	182.00	145.00	220.00
Nb	18.30	18.00	21.40	21.70	19.60	21.10	16.20	19.00	17.80	16.70	17.20
Cs	8.94	9.39	8.05	9.75	7.52	7.45	4.05	8.33	8.07	8.63	7.16
Ba	358.00	373.00	321.00	346.00	336.00	407.00	324.00	380.00	400.00	380.00	427.00
La	60.10	54.90	52.00	52.30	50.60	54.30	33.20	48.40	45.60	45.80	41.20
Ce	127.00	111.00	103.00	101.00	104.00	107.00	69.30	97.30	91.40	87.80	84.10
Pr	15.20	12.80	12.20	11.80	12.40	14.20	8.18	11.80	10.80	10.40	10.10
Nd	54.80	45.50	44.00	42.30	45.30	57.20	30.70	43.70	38.50	37.40	37.30
Sm	9.17	7.62	8.61	7.73	8.69	13.70	5.66	8.29	7.04	6.76	7.09
Eu	1.57	1.37	1.60	1.40	1.56	2.70	1.03	1.54	1.31	1.25	1.35
Gd	6.92	6.33	7.54	6.64	7.18	11.60	4.88	7.22	5.89	5.62	5.89
Tb	1.08	1.03	1.25	1.07	1.13	1.54	0.77	1.12	0.94	0.88	0.93
Dy	6.56	6.19	7.55	6.49	6.60	8.18	4.72	6.53	5.68	5.29	5.48
Ho	1.35	1.26	1.54	1.31	1.30	1.51	0.96	1.28	1.16	1.07	1.12
Er	3.92	3.72	4.53	3.92	3.79	4.30	2.97	3.84	3.49	3.22	3.26
Tm	0.57	0.54	0.67	0.58	0.56	0.62	0.45	0.56	0.53	0.47	0.50
Yb	3.69	3.58	4.54	3.82	3.65	4.02	3.04	3.59	3.38	3.10	3.25
Lu	0.52	0.54	0.68	0.57	0.53	0.60	0.47	0.52	0.51	0.47	0.47
Hf	5.16	4.82	7.20	6.92	6.79	8.30	11.30	5.83	5.71	4.54	6.58
Pb	44.40	32.80	27.40	48.00	39.30	47.00	36.40	31.30	28.00	35.80	35.00
Th	14.50	14.70	13.80	15.00	13.40	12.60	9.46	12.80	12.50	12.40	11.60
U	2.50	2.64	3.06	3.45	2.85	3.23	2.57	2.78	2.63	2.23	2.39

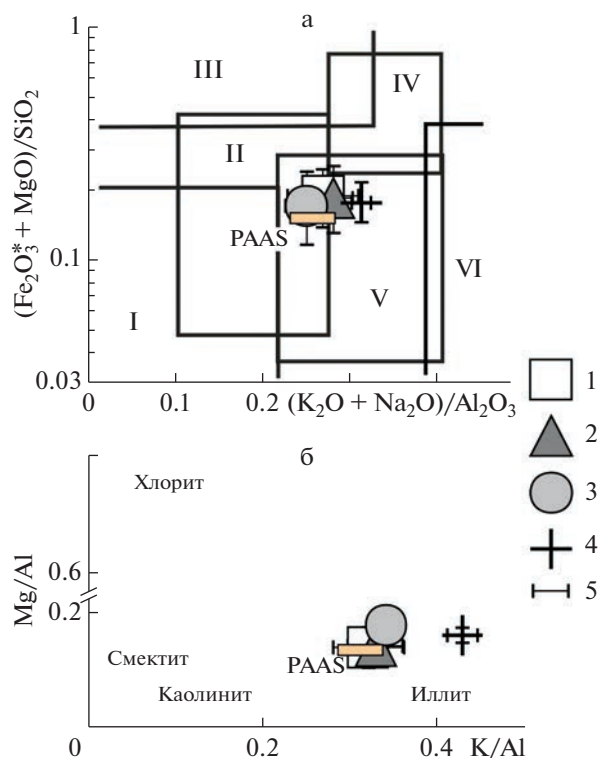


Рис. 3. Положение усредненных точек состава глинистых пород различных литостратиграфических подразделений верхнего венда и нижнего кембрия на диаграммах $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ – $(\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ (а) и K/Al – Mg/Al (б).

1–4 – средние составы аргиллитов (1 – усть-пинезская свита; 2 – любимская свита; 3 – лежская свита; 4 – галичская свита); 5 – величина стандартного отклонения ($\pm 1\sigma$).

а – I–VI – поля состава глинистых пород: I – преимущественно каолиновые, II – преимущественно смектитовые с примесью каолинита и иллита, III – преимущественно хлоритовые с примесью Fe-иллита, IV – хлорит-иллитовые, V – хлорит-смектит-иллитовые, VI – иллитовые со значительной примесью дисперсных полевых шпатов.

пород (здесь и везде далее мы используем аналитические данные только для пород с содержанием $\text{SiO}_2 < 66$ мас. %) различных литостратиграфических подразделений верхнего венда и нижнего кембрия Московской синеклизы сосредоточены в области перекрытия ее классификационных полей II (преимущественно смектитовые с примесью каолинита и иллита глины) и V (хлорит-смектит-иллитовые глины) или вблизи указанной области (рис. 3а). Это несколько контрастирует с представлениями о существенной доле каолинита в составе рассматриваемых нами образований. Распределение средних точек аргиллитов и аргиллитоподобных глин на диаграмме K/Al – Mg/Al [Turgeon, Brumsack, 2006] указывает на преобладание в их составе, по-видимому, иллита при подчиненной роли каолинита; в породах галич-

ской свиты роль иллита выше, чем в подстилающих образованиях (см. рис. 3б). Все сказанное предполагает, что в течение рассматриваемого нами интервала времени длительностью в несколько десятков миллионов лет существенного изменения состава глинистых пород не произошло.

Сопоставление содержания породообразующих оксидов в глинистых породах верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы со средним постархейским австралийским глинистым сланцем (PAAS [Taylor, McLennan, 1985]) показывает, что среднее содержание SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O и Na_2O в аргиллитах усть-пинезской свиты сопоставимо с PAAS. Среднее содержание TiO_2 несколько, а P_2O_5 и CaO заметно ниже, чем в PAAS. Среднее содержание FeO^* (суммарное железо в виде FeO) составляет 1.17 ± 0.27 PAAS. Примерно такое же распределение породообразующих оксидов характерно для глинистых пород любимской свиты. Лежские аргиллиты обладают несколько меньшим, чем в PAAS, средним содержанием Al_2O_3 (0.88 PAAS). Существенно меньше, чем в PAAS здесь $\text{Na}_2\text{O}_{\text{среднее}}$ (0.49 PAAS), а величина $\text{MgO}_{\text{среднее}}$, напротив, несколько выше (1.18 PAAS). Распределение других оксидов напоминает то, что мы уже видели для аргиллитов верхнего венда. Наконец, глинистые породы галичской свиты содержат в среднем сопоставимое с PAAS количество SiO_2 и Al_2O_3 . Среднее содержание FeO^* , MgO и K_2O в них несколько выше, чем в PAAS (соответственно 1.14 ± 0.15 , 1.14 ± 0.10 и 1.29 ± 0.06), а содержание TiO_2 , CaO , Na_2O и P_2O_5 несколько или существенно ниже, чем в PAAS (0.87 ± 0.14 , 0.26 ± 0.17 , 0.58 ± 0.08 и 0.25 ± 0.15).

К сожалению, сейчас трудно судить о том, какие конкретно комплексы пород размывались во время накопления осадочных последовательностей верхнего венда–нижнего кембрия, поэтому все возможные выводы здесь и далее мы делаем, используя, как обычно, в качестве референтных средние данные о химическом составе архейских гранитов и позднепротерозойских базальтов [Condie, 1993]. Это позволяет видеть, что исследуемые нами глинистые породы отличаются от архейских гранитоидов заметно более высокими содержаниями TiO_2 , FeO и MgO , тогда как содержание Na_2O в гранитоидах выше. Сравнение с составом базальтов демонстрирует, что глинистым породам свойственны существенно более низкие содержания CaO и, наоборот, заметно более высокие концентрации K_2O . Таким образом, по одним параметрам состава аргиллиты верхнего венда и нижнего кембрия ближе к гранитоидам, по другим – к магматическим породам основного состава.

Глинистые породы усть-пинезской, любимской и галичской свит обладают сопоставимыми

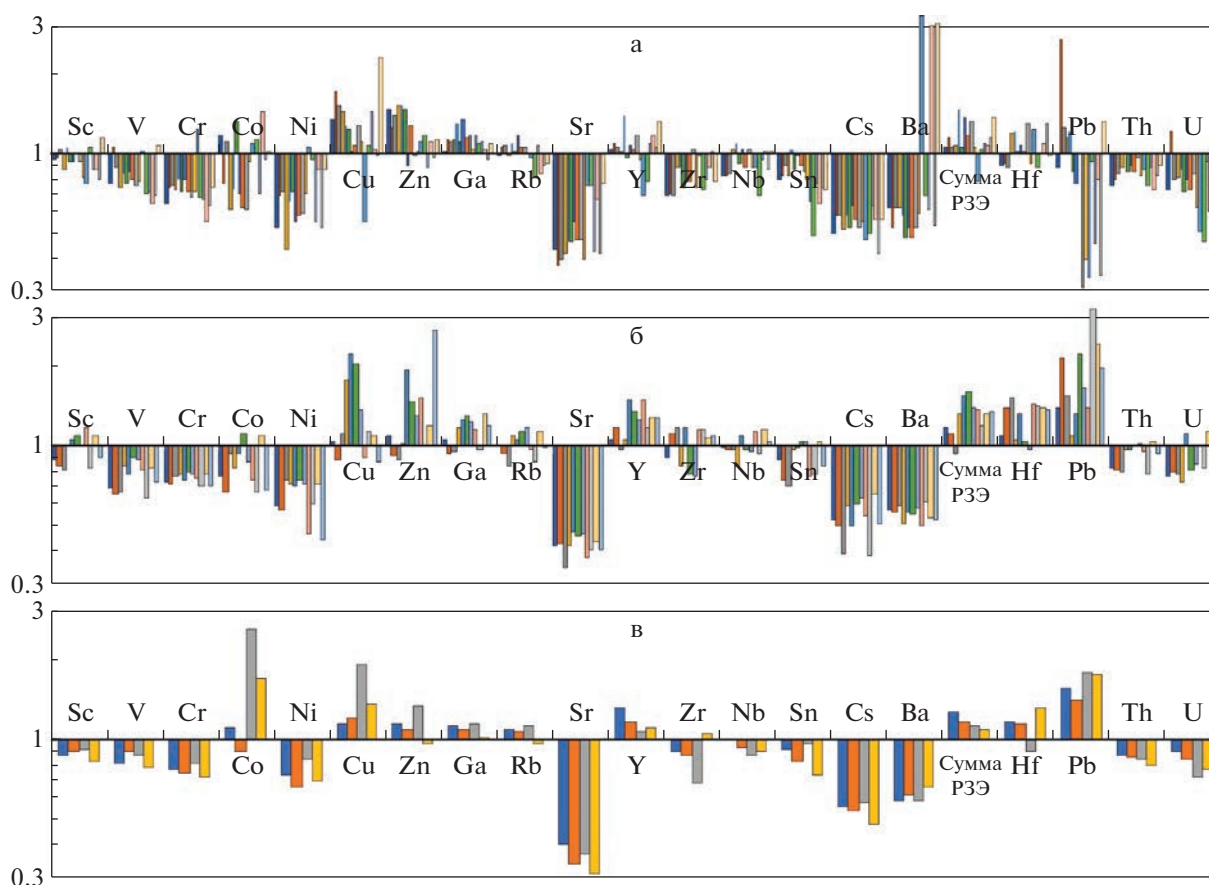


Рис. 4. Сопоставление содержания редких и рассеянных элементов в аргиллитах усть-пинезской (а), любимской (б) и галичской (в) свит с их концентрациями в PAAS, по [Taylor, McLennan, 1985]. Количество столбиков в ячейках элементов соответствует количеству проанализированных образцов.

средними концентрациями Sc, Cr (его максимальное содержание при этом заметно выше в аргиллитах усть-пинезского уровня), Rb, Y, Zr, Cs, Th и суммы редкоземельных элементов (РЗЭ). В то же время для глинистых пород усть-пинезской свиты присущи более высокие, чем аргиллитам двух других свит, средние концентрации Sr (103.54 ± 27.31 г/т, против 84.25 ± 7.66 и 71.00 ± 8.17 г/т), а аргиллиты галичской свиты обладают более высоким средним содержанием Co (36.45 ± 17.75 против 20.95 ± 5.49 и 19.04 ± 3.58 г/т). Сумма РЗЭ в глинистых породах усть-пинезской свиты составляет (среднее значение) 214.12 ± 29.77 , для аргиллитов любимской свиты этот параметр равен 236.75 ± 33.48 , а для галичских аргиллитов — 215.87 ± 14.43 г/т.

Сравнение содержаний редких и рассеянных элементов в аргиллитах усть-пинезской и любимской свит с содержаниями их в PAAS (рис. 4а, 4б) показало, что в породах обеих свит содержится в той или иной мере меньше, чем в PAAS, V, Cr, Co, Ni, Sr, Sn, Cs, Ba, Th и U. Содержания Cu, Zn и Ga, напротив, выше. Аргиллиты любимской сви-

ты отличаются от усть-пинезских более высокими, чем в PAAS, концентрациями Y, суммы РЗЭ, Hf и Pb. Глинистые породы галичской свиты обладают несколько повышенными против PAAS средними концентрациями Co, Cu и Pb; напротив, среднее содержание Sr, Cs и Ba составляет в них от 0.36 до 0.61 PAAS (см. рис. 4в).

Еще один важный инструмент литогеохимических исследований — сопоставление содержаний порообразующих оксидов и редких и рассеянных элементов в глинистых породах с содержанием их в верхней континентальной коре (UCC [Rudnick, Gao, 2003]). Повышенными против UCC в породах верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы являются содержания K_2O , Rb, Cs, Be, легких редких земель (ЛРЗЭ), Eu, тяжелых редких земель (ТРЗЭ) и Y, Nb, Ta, FeO^* , Co, Ni и Cu. Существенно более низкими концентрациями характеризуются Na_2O и CaO. Заметные вариации присущи Ba, а также MnO и P_2O_5 . По сравнению со средними позднепротерозойскими базальтами в аргиллитах содержится заметно больше K_2O и Rb, Th, Zr, Hf, Nb и Ta. На-

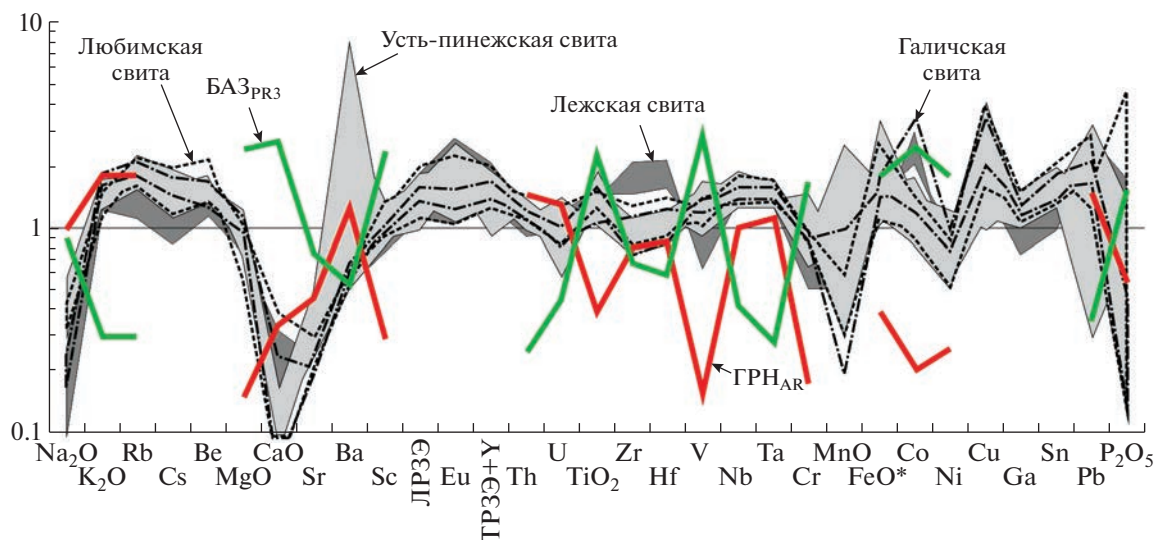


Рис. 5. Нормированные на содержание в верхней континентальной коре (UCC) концентрации ряда породообразующих оксидов и редких и рассеянных элементов в глинистых породах верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы, а также в средних гранитах архея (ГРН_{AR}) и базальтах верхнего протерозоя (БАЗ_{PR3}), по [Condie, 1993].

против, в базальтах существенно выше концентрации TiO_2 , MgO и CaO , Sc , V и Cr . Средние гранитоиды архея по сравнению с рассматриваемыми нами аргиллитами обладают заметно более низкими концентрациями TiO_2 , FeO и MgO , Sc , V , Cr , Co и Ni (рис. 5).

Нормированные на хондрит [Taylor, McLennan, 1985] спектры распределения РЗЭ в глинистых породах верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы весьма близки к аналогичному спектру PAAS (рис. 6а). Так, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{среднее}}$ для аргиллитов усть-пинезской свиты составляет 9.91 ± 0.99 , тогда как для PAAS этот параметр равен 9.15. Глинистые породы любимской, лежской и галичской свит имеют $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{среднее}}$ соответственно 9.34 ± 1.10 , 8.25 и 9.19 ± 0.59 . Деплетирование ТРЗЭ в них практически не наблюдается. Средние величины отрицательной Eu аномалии варьируют от 0.61 ± 0.01 (любимская свита) до 0.66 ± 0.16 (усть-пинезская свита). В PAAS величина Eu/Eu^* равна 0.65. Интересно, что распределение ЛРЗЭ в глинистых породах принципиально не отличается от их распределения в средних архейских гранитоидах, тогда как распределение ТРЗЭ сопоставимо с тем, что характерно для позднепротерозойских базальтов.

Тип алюмосиликокластики, слагающей глинистые породы

В работе [Подковыров и др., 2022] мы уже рассмотрели вопрос о типе слагающей глинистые породы верхнего венда и нижнего кембрия алюмосиликокластики (петрогенная/литогенная). Анализ соотношения в глинистых породах

усть-пинезской свиты литохимических модулей показал, что между ТМ и ЖМ корреляция положительная (коэффициент корреляции, $r = 0.20$), а между НКМ и ГМ² отрицательная ($r = -0.38$). Таким образом, в соответствии с представлениями [Юдович, Кетрис, 2000], аргиллиты данного уровня мы посчитали сложенными в основном слабо преобразованным процессами седиментогенеза материалом. Аргиллиты любимской и галичской свит, обладающие отрицательной корреляцией между обоими парами модулей ($r_{\text{ТМ-ЖМ}} = -0.11$, $r_{\text{НКМ-ГМ}} = -0.21$ и $r_{\text{ТМ-ЖМ}} = -0.06$, $r_{\text{НКМ-ГМ}} = -0.56$), содержат, по всей видимости, существенную долю заметно преобразованного по сравнению с материнскими породами материала [Подковыров и др., 2022]. Вместе с тем, при анализе указанных соотношений мы не учитывали критические значения коэффициентов корреляции для того или иного уровня значимости.

Если же использовать такой подход, то величину $r_{\text{ТМ-ЖМ}}$ для глинистых пород усть-пинезской свиты нельзя считать значимой, а вместе с этим под вопросом оказывается и петрогенный характер материала, слагающего аргиллиты. Такой же вывод можно сделать для значений $r_{\text{ТМ-ЖМ}}$ и $r_{\text{НКМ-ГМ}}$, характеризующих глинистые породы любимской и галичской свит. Все сказанное предполагает, что соотношения различных литохимических модулей в нашем случае не позволяет

² ТМ – титановый модуль $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ЖМ – железный модуль $(\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MnO})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$, НКМ – модуль нормированной щелочности $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$, ГМ – гидрוליизатный модуль $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MnO})/\text{SiO}_2$ [Юдович, Кетрис, 2000]. Все модули рассчитываются по мас. %.

корректно судить о типе слагающей рассматриваемые глинистые породы алюмосиликокластики. Но, как известно, есть и другой подход к решению этой задачи. Он основан на анализе собственных глинистым породам величин Zr/Sc и Th/Sc [McLennan et al., 1993]. Рассматриваемые нами аргиллиты и аргиллитоподобные глины характеризуются значениями обоих названных параметров, характерными для пород, состав которых контролируется составом пород в областях размыва (см. рис. 6б). Этот вывод имеет существенное значение для дальнейших построений. Достаточно компактное расположение фигуративных точек глинистых пород разных литостратиграфических подразделений на графике Zr/Sc – Th/Sc предполагает значительное сходство их состава.

Источники тонкой алюмосиликокластики

На большинстве традиционно используемых для реконструкции состава пород-источников тонкой алюмосиликокластики дискриминантных диаграмм (La/Sc – Th/Co , La/Th – Th/Yb , Sc – Th/Sc и др., обзор см. [Маслов и др., 2020]) фигуративные точки глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия расположены примерно посередине между референтными точками гранитоидов архея и позднепротерозойских базальтов (рис. 7а–7в), что, как и соотношение с $PAAS$ и UCC (см. выше), позволяет предполагать примерно равный вклад тех и других в состав исследуемой нами выборки. Распределение точек аргиллитов на диаграмме Cr/Th – Th/Sc (см. рис. 7г) указывает на все же, по-видимому, большую долю (до 70–90%) в их составе продуктов разрушения кислых магматических пород, а также сланцев и гнейсов метаморфогенно-осадочного происхождения. Анализ соотношений основных породообразующих оксидов в глинистых породах предполагают участие в формировании их также и продуктов эрозии осадочных и метаосадочных пород [Подковыров и др., 2022].

Сказанное подтверждает представления И.М. Горохова с соавторами [2005] о заметном вкладе в состав глин верхнего венда и нижнего кембрия продуктов разрушения подстилающих их осадочных пород рифея. На всех графиках (см. рис. 7) точки состава глинистых пород разных свит имеют компактное расположение. Это дает основание считать, что состав размывавшихся на водосборах на протяжении позднего венда и раннего кембрия комплексов пород не претерпел каких-либо заметных изменений. Такой же вывод был сделан нами [Подковыров и др., 2022] на основе анализа литохимических данных.

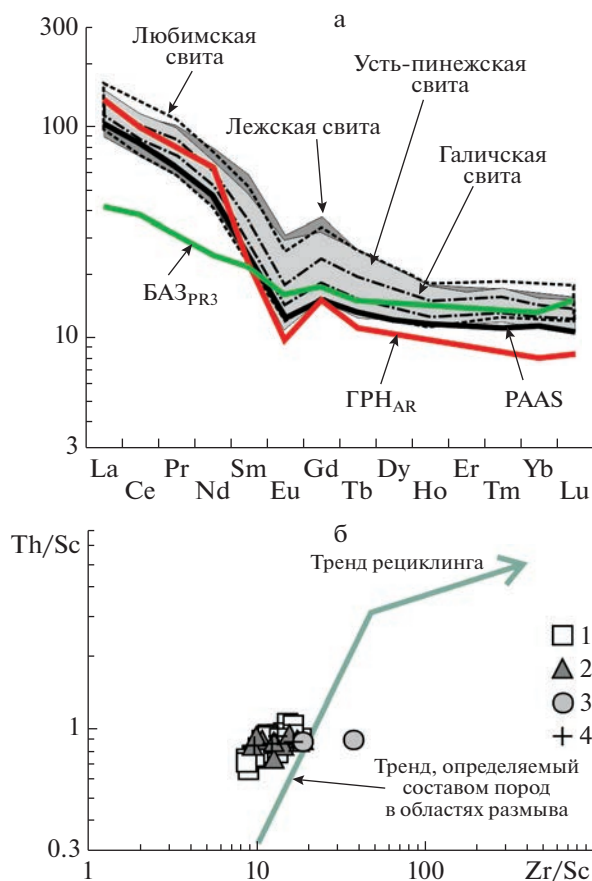


Рис. 6. Нормированные на хондрит спектры распределения редкоземельных элементов в глинистых породах верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы, а также в $PAAS$ [Taylor, McLennan, 1985], средних гранитах архея ($ГРН_{АР}$) и базальтах верхнего протерозоя ($БАЗ_{ПРЗ}$), по [Condie, 1993] (а), и распределение точек состава глинистых пород верхнего венда–нижнего кембрия на диаграмме Zr/Sc – Th/Sc (б). 1 – усть-пинезская свита; 2 – любимская свита; 3 – лежская свита; 4 – галичская свита.

Типы речных систем, транспортировавших в бассейн тонкую алюмосиликокластичку

На диаграммах $(La/Yb)_N$ – Eu/Eu^* и $(La/Yb)_N$ – Th [Маслов, Шевченко, 2019] с полями состава тонкой алюмосиликокластики, характерной для приустьевых областей разных типов современных рек (по [Bayon et al., 2015]), фигуративные точки глинистых пород усть-пинезской, любимской, лежской и галичской свит сосредоточены в полях крупных рек (категория 1) и рек, дренирующих водосборы, сложенные преимущественно осадочными породами (категория 2) (рис. 8). Сказанное позволяет считать, что водосборы таких речных систем были достаточно большими, т.е. могли быть сложены различными по составу комплексами пород, что характерно и для речных систем юга Африки.

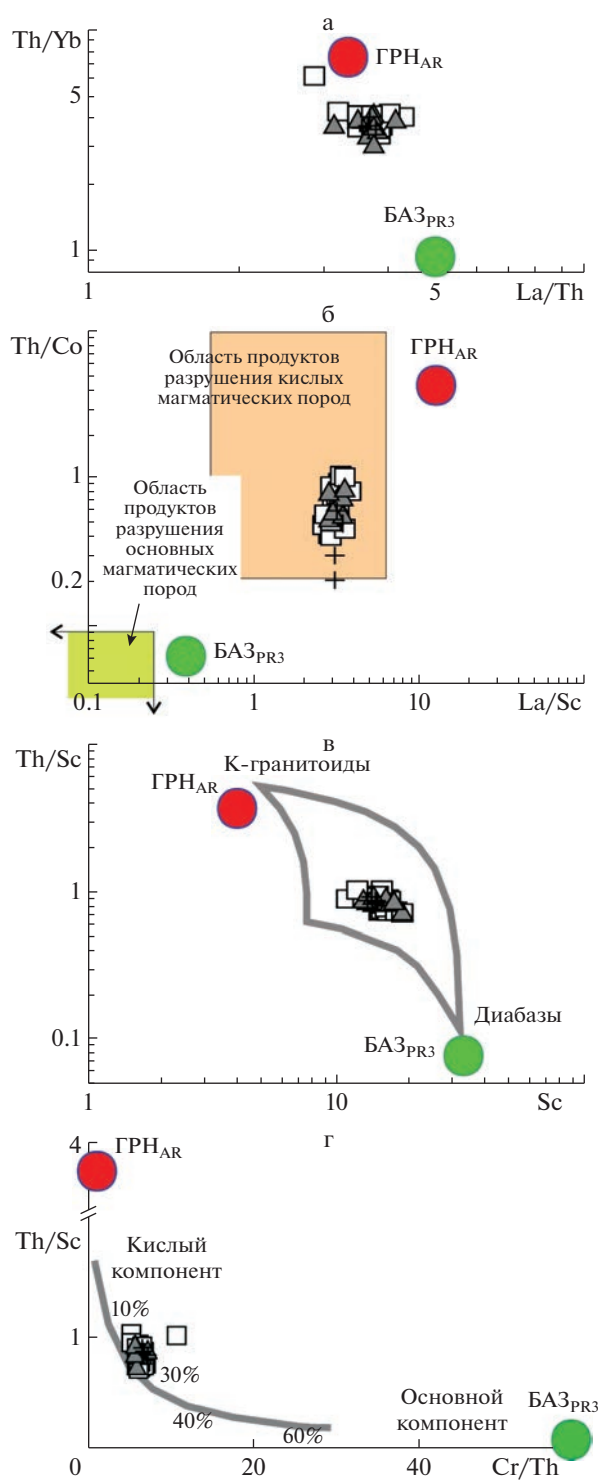


Рис. 7. Локализация точек состава глинистых пород верхнего венда—нижнего кембрия Московской синеклизы, а также референтных точек средних гранитов архея (ГРН_{АР}) и базальтов верхнего протерозоя (БАЗ_{ПРЗ}), по [Condie, 1993], на диаграммах La/Th—Th/Yb [McLennan et al., 1980] (а), La/Sc—Th/Co [Cullers, 2002] (б), Sc—Th/Sc [Fedot et al., 1997; Bhat, Ghosh, 2001] (в) и Cr/Th—Th/Sc [Condie, Wronkiewicz, 1990; Bracciali et al., 2007] (г).

Условные обозначения см. рис. 6.

Установление категорий речных систем, транспортировавших в область осадконакопления тонкую алюмосиликокластику, дает возможность, в соответствии с предложенным в публикации [González-Álvarez, Kerrich, 2012] подходом, сопоставить свойственные последней значения CIA с теми, что характерны тонкозернистым осадкам различных современных крупных речных систем. Конечно, такой подход не лишен своих подводных камней [Маслов, 2021 и ссылки там], так как крупные реки могут пересекать несколько климатических поясов, а вариации CIA, как и других подобных индексов, быть связаны с влиянием на процессы осадконакопления тектоники, различной длительности пребывания обломочного материала на водосборах и, как мы видели выше на примере речных систем юга Африки, различным составом пород на водосборах, дренируемых разными участками речной системы (в верховьях — кристаллические комплексы, в среднем течении — осадочные породы или базальтовые плато и т.п.) и др.

Известно, что в современных крупных речных системах значения CIA для взвешенного материала варьируют от ~51 (р. Святого Лаврентия, зона тундры и тайги) и 54–64 (реки умеренного гумидного климата, Дунай, Миссисипи и др.) до 90–95 (реки тропического климата, Конго, Нигер и др.) [McLennan, 1993; González-Álvarez, Kerrich, 2012]. Средние для глинистых пород разных свит верхнего венда—нижнего кембрия Московской синеклизы значения CIA варьируют в интервале 72–76 (рис. 9). Такие величины индекса химического изменения характерны для взвеси современных крупных рек гумидного субтропического и тропического, а также рек районов сухого тропического климата (Хуанхэ, Ориноко, Нил и др.). Индивидуальные образцы аргиллитов усть-пинезской свиты демонстрируют более широкий разброс значений CIA (56–77), чем это характерно для глинистых пород перекрывающих ее литостратиграфических подразделений (например, любимская свита — 67–77). Возможно, данное обстоятельство связано с недостаточно интенсивным и недостаточно равномерным преобразованием водосборов той эпохи процессами химического выветривания. Тонкие взвеси крупных речных системы юга Африки характеризуются, в отличие от глинистых пород венда—нижнего кембрия Московской синеклизы, значительным разбросом минимальных и максимальных величин CIA. Так, для системы р. Замбези этот разброс составляет 62–83, для р. Окаванго — 57–80, для р. Лимпопо — 47–79. Это существенно больше, чем средние оценки CIA [McLennan, 1993] для рек разного климата, и связано с масштабами их водосборов, расположенных в разных климатических поясах, и различным составом слагающих их комплексов пород.

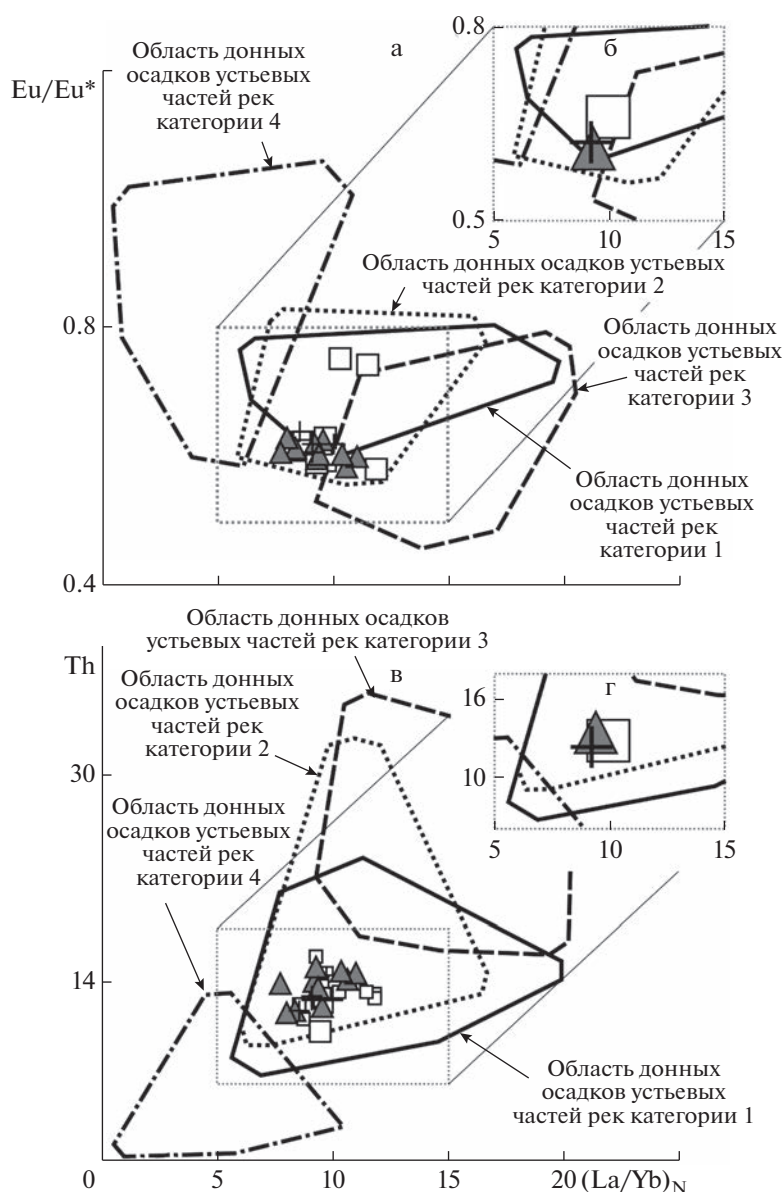


Рис. 8. Положение индивидуальных (а, в) и усредненных (б, г) точек состава глинистых пород верхнего венда–нижнего кембрия на диаграммах $(La/Yb)_N$ – Eu/Eu^* и $(La/Yb)_N$ –Th. Условные обозначения см. рис. 6.

Соотношение процессов выветривания и рециклинга

Еще один вопрос, который можно рассмотреть с учетом подходов, разработанных при исследовании осадков современных речных систем юга Африки, это соотношение процессов выветривания и рециклинга при формировании глинистых пород верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы. Так, в работах [Garzanti et al., 2014, 2022 и др.] показано, что добавление кварца к референтному составу UCC ведет к постепенному росту содержания SiO_2 в песках, а выветривание – к снижению содержания подвижных ме-

таллов относительно и Si и Al и в песках и в илах. В нашем случае фигуративные точки аргиллитов и аргиллитоподобных глин верхнего венда и нижнего кембрия на диаграммах SiO_2 – $(Na_2O + K_2O + MgO + CaO)$, Al_2O_3 – $(Na_2O + K_2O + MgO + CaO)$ и CIA–WIP (рис. 10а, 10б, 10г) расположены вблизи или непосредственно на трендах выветривания. Несколько иначе выглядит их распределение на диаграммах SiO_2 – Al_2O_3 [Garzanti et al., 2014] и Al_2O_3/SiO_2 –CPA [Bosq et al., 2020] (см. рис. 10в, 10д), но и здесь в первом случае очевидно отсутствие влияния процессов рециклинга на состав глинистых пород, а во втором – заметное отличие их

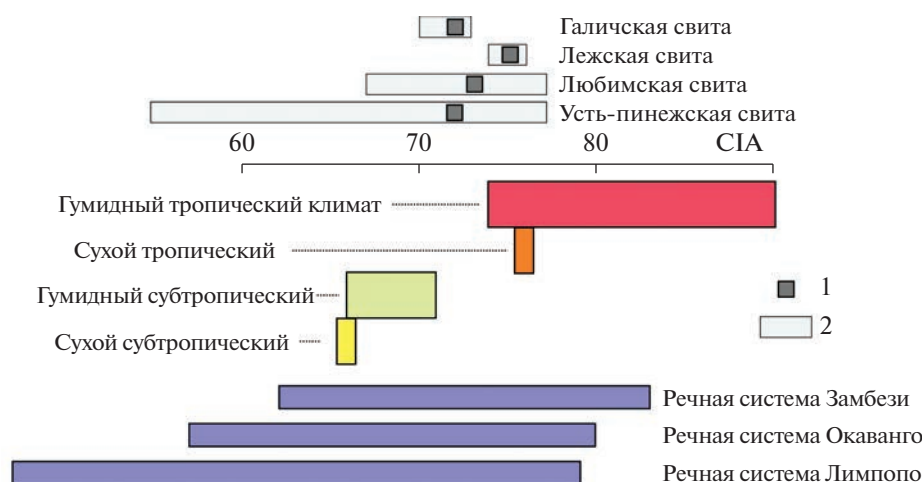


Рис. 9. Сопоставление средних, минимальных и максимальных величин CIA, свойственных глинистым породам верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы со значениями данного параметра, характерными для тонкой взвеси современных рек разных климатических обстановок, по данным [McLennan, 1993]. Величины CIA для тонких взвесей речных систем юга Африки заимствованы из работы [Garzanti et al., 2014]. 1 – среднее значение CIA; 2 – минимальное и максимальное значения CIA.

состава от УСС, обусловленное, скорее всего, процессами выветривания. Свойственные глинистым породам средние значения CIA/WIP (усть-пинежская свита – 1.40 ± 0.20 , любимская свита – 1.45 ± 0.16 , лежская свита – 1.73 и галичская свита – 1.33 ± 0.07), являются еще одним аргументом в пользу вывода о том, что состав слагающей их тонкой алюмосиликокластики слабо отличается от состава материнских пород.

Наконец, на рис. 11, построенном в отличие от аналогичных иллюстраций, приведенных в работе [Garzanti et al., 2014], только по аналитическим данным для фракции < 32 мкм пелитовых илов ряда рек юга Африки и содержаниям Na, Ca, Sr, Mg, K, Rb, Ba и Cs в глинистых породах верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы, хорошо видно, что большинство тонких взвесей современных африканских речных систем, кроме, по-видимому, р. Лимпопо, отличаются от глинистых пород верхнего венда–нижнего кембрия существенно более высокими величинами $\alpha^{Al}Na$. Напротив, значения $\alpha^{Al}Ca$ в глинистых породах верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы варьируют в интервале 3.1–20.1. Это заметно выше, чем характерно для тонких речных взвесей современных рек юга Африки, но обусловлено изначальным дефицитом CaO в составе аргиллитов. Если исключить из рассмотрения данный параметр, то весь остальной ряд α -коэффициентов для глинистых пород верхнего венда–нижнего кембрия окажется близок к аналогичному ряду для африканских рек. Свойственный ему небольшой максимум $\alpha^{Al}Sr$ (2.7–5.8) сближает этот ряд с теми, что характерны для взвеси рр. Лимпопо и Замбези.

ВЫВОДЫ

Приведенный выше фактический материал и его обсуждение позволяют сделать ряд выводов. Во-первых, очевидно, что в течение рассматриваемых нами нескольких десятков миллионов лет геологической истории существенного изменения состава формировавшихся на территории современной Московской синеклизы глинистых пород не произошло.

Во-вторых, по одним параметрам состав аргиллитов верхнего венда и нижнего кембрия ближе к гранитоидам, по другим – к магматическим породам основного состава. Это указывает на участие в их составе продуктов эрозии и тех и других породных ассоциаций, а также подстилающих осадочных и метаосадочных пород. В пользу данного вывода свидетельствуют и особенности распределения в глинистых породах верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы также редких и рассеянных элементов. Так, по сравнению со средними позднепротерозойскими базальтами в них содержится заметно больше K_2O и Rb, Th, Zr, Hf, Nb и Ta, тогда как в базальтах существенно выше концентрации TiO_2 , MgO и CaO, Sc, V и Cr. Средние гранитоиды архея по сравнению с аргиллитами обладают заметно более низкими концентрациями TiO_2 , FeO и MgO, Sc, V, Cr, Co и Ni.

В-третьих, нормированные на хондрит спектры распределения РЗЭ в глинистых породах близки к спектру лантаноидов PAAS ($(La/Yb)_{\text{среднее}}$ варьирует в них от 9.91 до 8.25). Параметр $Eu/Eu^*_{\text{среднее}}$ составляет от 0.61 до 0.66. Все это также предполагает присутствие в составе аргиллитов материала разрушения и кислых магмати-

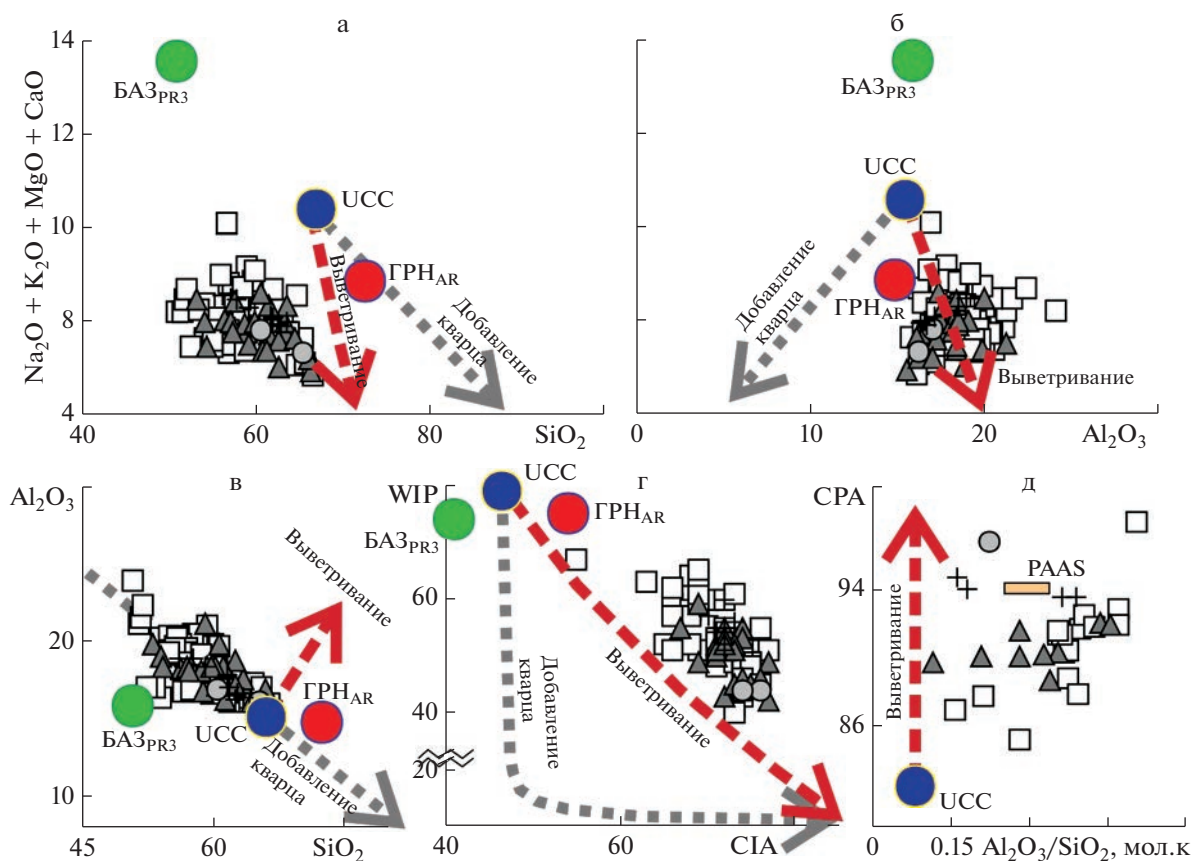


Рис. 10. Распределение индивидуальных точек состава глинистых пород верхнего венда–нижнего кембрия, а также референтных точек верхней континентальной коры (UCC) [Rudnick, Gao, 2003], средних гранитов архея (ГРН_{AR}) и базальтов верхнего протерозоя (BAZ_{PR3}), по [Condie, 1993], на диаграммах SiO₂–(Na₂O + K₂O + MgO + CaO) (а), Al₂O₃–(Na₂O + K₂O + MgO + CaO) (б), SiO₂–Al₂O₃ (в), CIA–WIP (г), все по [Garzanti et al., 2014], и Al₂O₃/SiO₂–CPA (д) [Bosq et al., 2020].

Условные обозначения см. рис. 6.

ческих пород и пород основного состава. Положение точек состава глинистых пород верхнего венда и нижнего кембрия на дискриминантных диаграммах La/Sc–Th/Co, La/Th–Th/Yb, Sc–Th/Sc и других графиках подтверждает сказанное, а распределение фигуративных точек аргиллитов на диаграмме Cr/Th–Th/Sc позволяет считать, что доля в их составе продуктов разрушения кислых магматических пород могла составлять до 70–90%.

В-четвертых, данные по соотношению в глинистых породах верхнего венда и нижнего кембрия Московской синеклизы не позволяют сделать определенного вывода о характере слагающей их алюмосиликокластики (петрогенная? литогенная?). Но в пользу в целом незначительного отличия ее от состава материнских пород свидетельствуют свойственные аргиллитам и аргиллитоподобным глинам величины Zr/Sc и Th/Sc, ведущие к размещению на графике с указанными отношениями фигуративных точек исследуемых нами глинистых пород у тренда, определяемого составом пород на палеоводосборах.

В-пятых, распределение точек состава аргиллитов верхнего венда–нижнего кембрия Московской синеклизы на диаграммах (La/Yb)_N–Eu/Eu* и (La/Yb)_N–Th с полями состава тонкой алюмосиликокластики, характерной для приустьевых областей разных типов современных рек, дает основание предполагать, что транспортировка взвешенного материала в область осадконакопления осуществлялась крупными реками (водосборы которых должны быть сложены различными по составу комплексами пород, что характерно и для речных систем юга Африки) и реками, дренировавшими водосборы, сложенные преимущественно осадочными породами. Свойственные глинистым породам верхнего венда и нижнего кембрия Московской синеклизы значения CIA_{среднее} сопоставимы, как будто бы, с теми, что характерны для взвеси современных крупных рек гумидного субтропического и тропического климата, а также рек районов сухого тропического климата. В то же время разброс минимальных и максимальных значений CIA в тонкой взвеси крупных

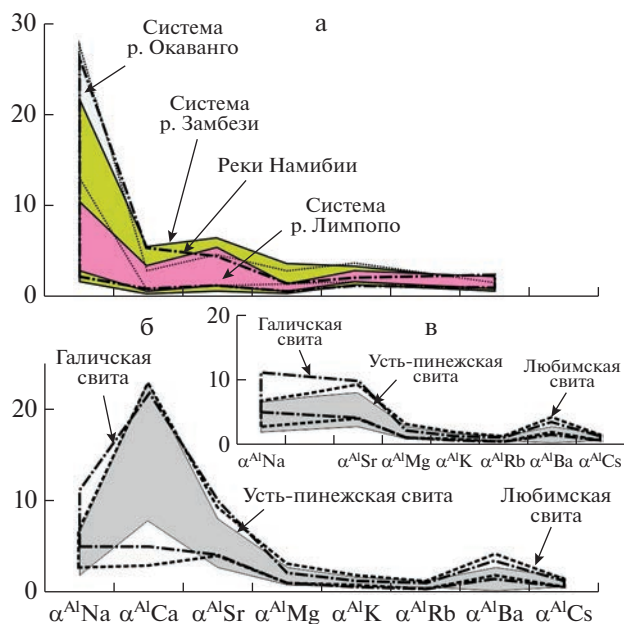


Рис. 11. Значения $\alpha^{Al}E$ во фракции <32 мкм пелитовых осадков речных систем юга Африки (а), по [Garganti et al., 2014], и в глинистых породах верхнего венда—нижнего кембрия Московской синеклизы (б, в).

речных систем юга Африки существенно шире, чем свойственно глинистым породам усть-пинейско—галичской осадочной последовательности. Это указывает на зависимость данного параметра в последнем случае и от климата, и от состава водосборов (для верхневендско—нижнекембрийских отложений — это не так). Локализация фигуративных точек аргиллитов и аргиллитоподобных глин верхнего венда и нижнего кембрия на диаграммах $SiO_2-(Na_2O + K_2O + MgO + CaO)$, $Al_2O_3-(Na_2O + K_2O + MgO + CaO)$ и CIA—WIP у трендов выветривания позволяет думать, что именно палеоклимат определял основные характеристики их состава. Свойственные им значения CIA/WIP — еще один аргумент в пользу вывода о петрогенной природе слагающей их тонкой алюмосиликокластиков.

В-шестых, большинство тонких взвесей речных систем юга Африки (по-видимому, за исключением только р. Лимпопо) отличаются от глинистых пород верхнего венда—нижнего кембрия Московской синеклизы существенно более высокими величинами $\alpha^{Al}Na$. Это предполагает, что материнские для них породы претерпели в целом более сильное химическое выветривание, чем те, что являлись источниками тонкой алюмосиликокластиков для рассматриваемых нами в данной работе глинистых пород. Напротив, значения $\alpha^{Al}Ca$ в глинистых породах заметно выше (3.1—20.1), чем характерно для тонких речных взвесей, но связано это с изначальным дефицитом CaO в составе аргиллитов. Если же, как предлагается вы-

ше, исключить из рассмотрения такой параметр, как $\alpha^{Al}Ca$, то остальной ряд α -коэффициентов для глинистых пород венда—нижнего кембрия Московской синеклизы окажется подобен аналогичному ряду для африканских рек. Даже максимум $\alpha^{Al}Sr$ (2.7—5.8) сближает этот ряд с теми, что характерны для тонкой взвеси рр. Лимпопо и Замбези.

Конечно, к прямым сопоставлениям осадков и осадочных пород (аргиллиты верхнего венда и нижнего кембрия Московской синеклизы находятся на ранней стадии катагенеза, а осадки африканских рек не прошли и диагенеза) следует, как считают многие специалисты, относиться с большой осторожностью, так как глинистые минералы довольно чутко реагируют на изменения параметров среды при литогенезе. Нас, как представляется, “спасает” при таком подходе как минимум одно обстоятельство — существенное сходство, при всем разнообразии отдельных характеристик, содержания и особенностей распределения основных породообразующих оксидов, а также редких и рассеянных элементов в референтных объектах/глинистых породах/глинистых сланцах (NASC, PAAS, RPSC и др.) и наших образцах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне признательны анонимным рецензентам, советы и пожелания которых способствовали более точной формулировке ряда положений работы и сделанных в ней выводов.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования проведены в рамках государственного задания ГИН РАН и ИГГД РАН (темы 0135-2019-0043 и FMUW-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аксенов Е.М. Венд Восточно-Европейской платформы // Вендская система. Историко-геологическое и палеонтологическое обоснование. Т. 2. Стратиграфия и геологические процессы / Под ред. Б.С. Соколова, М.А. Федонкина. М.: Наука, 1985. С. 3—34.
- Аксенов Е.М., Волкова С.А. Вулканогенно-осадочные горизонты редкинской свиты валдайской серии // Докл. АН СССР. 1969. Т. 188. № 3. С. 635—638.
- Бискэ Ю.С. Геология России. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2019. 228 с.
- Вендская система. Историко-геологическое и палеонтологическое обоснование. Т. 2. Стратиграфия и геологические процессы / Под ред. Б.С. Соколова, М.А. Федонкина. М.: Наука, 1985. 238 с.
- Горохов И.М., Фелицын С.Б., Турченко Т.Л. и др. Минералогическое, геохимическое и изотопно-геохронологическое исследование верхневендских аргиллитов

- Московской синеклизы // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2005. Т. 13. № 5. С. 21–41.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1000000 (третье поколение). Лист О-37 (Ярославль). Объяснительная записка. СПб.: МПР РФ, ФГУП “ВСЕГЕИ”, 2016. 356 с.
- Гражданкин Д.В., Маслов А.В., Крупенин М.Т., Ронкин Ю.Л. Осадочные системы сыльвицкой серии (верхний венд Среднего Урала). Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 280 с.
- Жарков М.А. История палеозойского соленакопления. Новосибирск: Наука, 1978. 172 с.
- Карта докембрийских формаций Русской платформы и ее складчатого обрамления (со снятыми фанерозойскими отложениями). Масштаб 1 : 2500000. Объяснительная записка / Ред. Ю.Р. Беккер. Л.: ВСЕГЕИ, 1983. 172 с.
- Климат в эпохи крупных биосферных перестроек / Под ред. М.А. Семихатова, Н.М. Чумакова. М.: Наука, 2004. 299 с.
- Котова Л.Н., Подковыров В.Н., Граунов О.В. Литохимия тонкозернистых обломочных пород венда Непского свода Сибирской платформы // Литосфера. 2016. № 1. С. 74–87.
- Кузьменко Ю.Т., Бурзин М.Б. Стратиграфическая схема вендских отложений Московской синеклизы. Объяснительная записка. М., 1996. 46 с.
- Кузьменко Ю.Т., Бурзин М.Б., Аксенов Е.М. Верхневендский осадочный бассейн Русской платформы: стратиграфия, история развития и районирование // Палеогеография венда-раннего палеозоя (ПВРП-96). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1996. С. 83–85.
- Кузьменко Ю.Т., Кузлинский А.Я., Пименов Ю.Т. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности верхнего протерозоя г. Москвы // Литология и полез. ископаемые. 1994. № 1. С. 100–118.
- Маслов А.В. Венд Среднего Урала: палеоклиматические реконструкции на основе химических индексов изменения состава пород // Литосфера. 2022. Т. 22. № 2. С. 153–178.
- Маслов А.В. Возможные “актуальные климатические образы” отложений различных литостратиграфических единиц рифея и венда Урала // Геологический вестник. 2021. № 1. С. 38–45.
- Маслов А.В. Гляциогенные и связанные с ними осадочные образования: основные литохимические особенности. Сообщение 1. Поздний архей, протерозой // Литология и полез. ископаемые. 2010а. № 4. С. 423–445.
- Маслов А.В. Гляциогенные и связанные с ними осадочные образования: основные литохимические особенности. Сообщение 2. Палеозой, кайнозой // Литология и полез. ископаемые. 2010б. № 5. С. 496–518.
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З. Литологические, литохимические и геохимические индикаторы палеоклимата (на примере рифея Южного Урала) // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 5. С. 427–446.
- Маслов А.В., Мельничук О.Ю., Мизенс Г.А. и др. Реконструкция состава пород питающих провинций. Статья 2. Лито- и изотопно-геохимические подходы и методы // Литосфера. 2020. Т. 20. № 1. С. 40–62.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н. Индексы химического выветривания и их использование для палеоклиматических реконструкций (на примере разреза венда-нижнего кембрия Подольского Приднестровья) // Литология и полез. ископаемые. 2023. № 3. С. 249–273.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н., Гареев Э.З., Граунов О.В. Изменения палеоклимата в позднем докембрии (по данным изучения верхнедокембрийского разреза Южного Урала) // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 2. С. 129–149.
- Маслов А.В., Шевченко В.П. Систематика редких земель и Th во взвеси и донных осадках устьевых зон разных категорий/классов рек мира и ряда крупных рек Российской Арктики // Геохимия. 2019. Т. 64. № 1. С. 59–78.
- Методы реконструкции палеоклиматов. М.: Наука, 1985. 198 с.
- Монин А.С., Шишков Ю.Л. История климата. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 407 с.
- Пиррус Э.А. Глинистые минералы в вендских и кембрийских породах и их значение для палеогеографии и стратиграфии // Палеогеография и литология венда и кембрия запада Восточно-Европейской платформы. М.: Наука, 1980. С. 97–113.
- Подковыров В.Н., Котова Л.Н., Голубкова Е.Ю., Ивановская А.В. Литохимия тонкозернистых обломочных пород венда Непско-Жуинского региона Сибирской платформы // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 4. С. 337–349.
- Подковыров В.Н., Маслов А.В. Условия образования протолитов метапелитов верхнего рифея и венда Бодайбинской зоны Байкало-Патомского складчатого пояса // Геохимия. 2022. Т. 67. № 9. С. 842–863.
- Подковыров В.Н., Маслов А.В., Котова Л.Н. Литохимия глинистых пород верхнего венда–нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы: общие особенности формирования // Геохимия. 2022. Т. 67. № 1. С. 19–36.
- Ронов А.Б., Балуховский А.Н. Климатическая зональность материков и общая тенденция изменения климата в позднем мезозое и кайнозое // Литология и полез. ископаемые. 1981. № 5. С. 118–136.
- Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 174 с.
- Савко А.Д. Глинистые породы верхнего протерозоя и фанерозоя Воронежской антеклизы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 192 с.
- Синицын В.М. Введение в палеоклиматологию. Л.: Недра, 1980. 248 с.
- Страхов Н.М. К теории геохимического процесса в гумидных зонах // Геохимия осадочных пород и руд. М.: Наука, 1968. С. 102–133.
- Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 534 с.
- Тихомирова Н.Н., Толстихина М.М., Утсал К.Р. Глинистые минералы девонских отложений Пачелмского прогиба // Изв. вузов. Геология и разведка. 1971. № 3. С. 36–41.
- Хераскова Т.Н., Андреева Н.К., Воронцов А.К., Кагарманян Н.А. История развития и геодинамика осадочного бассейна Московской синеклизы в позднем венде // Литосфера. 2005а. № 1. С. 16–40.
- Хераскова Т.Н., Андреева Н.К., Воронцов А.К., Кагарманян Н.А. Развитие осадочного бассейна Московской синеклизы в раннем палеозое // Литология и полез. ископаемые. 2005б. № 2. С. 172–191.
- Хераскова Т.Н., Волож Ю.А., Замозья Н.Г. и др. Строение и история развития западной части Восточно-Европейской платформы в рифее–палеозое по данным

- геотрансекта ЕВ-1 (Лодейное Поле–Воронеж) // Литосфера. 2006. № 2. С. 65–94.
- Чистякова А.В., Веселовский Р.В., Семёнова Д.В. и др. Стратиграфическая корреляция пермо–триасовых разрезов Московской синеклизы: первые результаты U–Pb-датирования обломочного циркона // Докл. РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 492. № 1. С. 23–28.
- Чумаков Н.М. Оледенения Земли: история, стратиграфическое значение и роль в биосфере. М.: ГЕОС, 2015. 160 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
- Ясаманов Н.А. Древние климаты Земли. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 294 с.
- Allen P.A. Sediment routing systems: the fate of sediment from source to sink. Cambridge: Cambridge University Press, 2017. 407 p.
- Bavinton O.A. The nature of sulfidic metasediments at Kambalda and their broad relationships with associated ultramafic rocks and nickel ores // Econ. Geol. 1981. V. 76. P. 1606–1628.
- Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C. et al. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 170. P. 17–38.
- Becker T., Schreiber U., Kampunzu A.B., Armstrong R. Mesoproterozoic rocks of Namibia and their plate tectonic setting // J. Afr. Earth Sci. 2006. V. 46. P. 112–140.
- Bhat M.I., Ghosh S.K. Geochemistry of the 2.51 Ga old Rampur group pelites, western Himalayas: implications for their provenance and weathering // Precambrian Res. 2001. V. 108. P. 1–16.
- Bojanowski M.J., Goryl M., Kremer B. et al. Pedogenic siderites fossilizing Ediacaran soil microorganisms on the Baltica paleocontinent // Geology. 2020. V. 48. P. 62–66.
- Borges J.B., Huh Y., Moon S., Noh H. Provenance and weathering control on river bed sediments of the eastern Tibetan Plateau and the Russian Far East // Chem. Geol. 2008. V. 254. P. 52–72.
- Bosq M., Bertran P., Degeai J.-P. et al. Geochemical signature of sources, recycling and weathering in the Last Glacial loess from the Rhône Valley (south-east France) and comparison with other European regions // Aeolian Res. 2020. V. 42. 100561.
<https://doi.org/1016/j.aeolia.2019.100561>. v2
- Bouchez J., Gaillardet J., France-Lanord C. et al. Grain size control of river suspended sediment geochemistry: clues from Amazon River depth profiles // Geochem. Geophys. Geosyst. 2011. V. 12. Q03008.
<https://doi.org/10.1029/2010GC003380>
- Braccialli L., Marroni M., Pandolfi L., Rocchi S. Geochemistry and petrography of Western Tethys Cretaceous sedimentary covers (Corsica and Northern Apennines): from source areas to configuration of margins // Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry / Eds J. Arribas, S. Critelli, M.J. Johnsson // Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 2007. V. 420. P. 73–93.
- Compton J.S., Maake L. Source of the suspended load of the upper Orange River, South Africa // S. Afr. J. Geol. 2007. V. 110. P. 339–348.
- Condie K.C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales // Chemical Geol. 1993. V. 104. P. 1–37.
- Condie K.C., Wronkiewicz D.A. The Cr/Th ratio in Precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of craton evolution // Earth Planet. Sci. Lett. 1990. V. 97. P. 256–267.
- Cox R., Lowe D.R., Cullers R.L. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mud-rock chemistry in the southwestern United States // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 2919–2940.
- Cruz A., Dinis P.A., Gomes A., Leite P. Influence of Sediment Cycling on the Rare-Earth Element Geochemistry of Fluvial Deposits (Caculuar–Mucupe, Cunene River Basin, Angola) // Geosciences. 2021. V. 11. 384.
<https://doi.org/10.3390/geosciences11090384>
- Cruz A.T., Dinis P.A., Lucic M., Gomes A. Spatial variations in sediment production and surface transformations in sub-tropical fluvial basins (Caculuar River, south-west Angola): Implications for the composition of sedimentary deposits // Depositional Rec. 2022. V. 00. P. 1–16.
<https://doi.org/10.1002/dep2.208>
- Cullers R.L. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA // Chemical Geol. 2002. V. 191. P. 305–327.
- Dellinger M., Gaillardet J., Bouchez J. et al. Lithium isotopes in large rivers reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion // Earth Planet. Sci. Lett. 2014. V. 401. P. 359–372.
- Dinis P., Garzanti E., Hahn A. et al. Weathering indices as climate proxies. A step forward based on Congo and SW African river muds // Earth-Sci. Rev. 2020. V. 201. 103039.
- Dinis P., Garzanti E., Vermeesch P., Huvi J. Climatic zonation and weathering control on sediment composition (Angola) // Chemical Geol. 2017. V. 467. P. 110–121.
- Dudzisz K., Lewandowski M., Werner T. et al. Paleolatitude estimation and premises for geomagnetic field instability from the Proterozoic drilling core material of the south-western part of the East European Craton // Precambrian Res. 2021. V. 357. 106135.
- Dupré B., Gaillardet J., Rousseau D., Allègre C.J. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 1301–1321.
- Fedo C.M., Nesbitt H.W., Young G.M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance // Geology. 1995. V. 23. P. 921–924.
- Fedo C.M., Young G.M., Nesbitt H.W. Paleoclimatic control on the composition of the Paleoproterozoic Serpent Formation, Huronian Supergroup, Canada: a greenhouse to icehouse transition // Precambrian Res. 1997. V. 86. P. 201–223.
- Gaillardet J., Dupré B., Allègre C.J. Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or recycling tracer? // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 4037–4051.
- Gaillardet J., Viers J., Dupré B. Trace elements in river waters // Surface and Ground Water, Weathering, Erosion and Soils / Eds H.D. Holland, K.K. Turekian, J.I. Drever // Treatise on Geochemistry. V. 5. Oxford: Pergamon, 2003. P. 225–272.
- Garçon M., Chauvel C. Where is basalt in river sediments, and why does it matter? // Earth Planet. Sci. Lett. 2014. V. 407. P. 61–69.
- Garzanti E., Andò S., France-Lanord C. et al. Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments. 1. Bedload sand (Ganga-Brahmaputra, Bangladesh) // Earth Planet. Sci. Lett. 2010. V. 299. P. 368–381.

- Garzanti E., Andò S., France-Lanord C. et al. Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments. 2. Suspended-load silt (Ganga-Brahmaputra, Bangladesh) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2011. V. 302. P. 107–120.
- Garzanti E., Bayon G., Dennielou B. et al. The Congo deep-sea fan: mineralogical, REE, and Nd-isotope variability in quartzose passive-margin sand // *J. Sediment. Res.* 2021a. V. 91. P. 433–450.
- Garzanti E., Pastore G., Resentini A. et al. The segmented Zambezi sedimentary system from source to sink: 1. Sand petrology and heavy minerals // *J. Geol.* 2021b. V. 129. P. 343–369.
- Garzanti E., Bayon G., Dinis P. et al. The Segmented Zambezi Sedimentary System from Source to Sink: 2. Geochemistry, Clay Minerals, and Detrital Geochronology // *J. Geol.* 2022. V. 130. № 3. <https://doi.org/10.1086/719166>
- Garzanti E., Padoan M., Setti M. et al. Provenance versus weathering control on the composition of tropical river mud (southern Africa) // *Chemical Geol.* 2014. V. 366. P. 61–74.
- Garzanti E., Padoan M., Setti M. et al. Weathering geochemistry and Sr–Nd isotope fingerprinting of equatorial upper Nile and Congo muds // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2013a. V. 14. P. 292–316.
- Garzanti E., Padoan M., Andò S. et al. Weathering at the equator: petrology and geochemistry of East African Rift sands // *J. Geol.* 2013b. V. 121. P. 547–580.
- Garzanti E., Resentini A. Provenance control on chemical indices of weathering (Taiwan river sands) // *Sediment. Geol.* 2016. V. 336. P. 81–95.
- Garzanti E., Resentini A., Andò S. et al. Physical controls on sand composition and relative durability of detrital minerals during ultra-long distance littoral and aeolian transport (Namibia and southern Angola) // *Sedimentology.* 2015. V. 62. P. 971–996.
- Garzanti E., Vermeesch P., Rittner M., Simmons M. The zircon story of the Nile: time-structure maps of source rocks and discontinuous propagation of detrital signals // *Basin Res.* 2018. V. 30. P. 1098–1117.
- González-Álvarez I., Kerrich R. Weathering intensity in the Mesoproterozoic and modern large-river systems: A comparative study in the Belt–Purcell Supergroup, Canada and USA // *Precambrian Res.* 2012. V. 208–211. P. 174–196.
- Gumbricht T., McCarthy T.S., Merry C.L. The topography of the Okavango Delta, Botswana, and its tectonic and sedimentological implications // *S. Afr. J. Geol.* 2001. V. 104. P. 243–264.
- Guo Y., Yang S., Su N. et al. Revisiting the effects of hydrodynamic sorting and sedimentary recycling on chemical weathering indices // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2018. V. 227. P. 48–63.
- Hahn A., Miller C., Andó S. et al. The provenance of terrigenous components in marine sediments along the east coast of southern Africa // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2018. V. 19. <https://doi.org/10.1029/2017GC007228>
- He J., Garzanti E., Dinis P. et al. Provenance versus weathering control on sediment composition in tropical monsoonal climate (South China) – 1. Geochemistry and clay mineralogy // *Chemical Geol.* 2020. V. 558. 119860.
- Jewula K., Srodon J., Kędzior A. et al. Sedimentary, climatic, and provenance controls of mineral and chemical composition of the Ediacaran and Cambrian mudstones from the East European Craton // *Precambrian Res.* 2022. V. 381. 106850.
- Johnsson M.J. The system controlling the composition of clastic sediments // *Processes controlling the composition of clastic sediments* / Eds M.J. Johnsson, A. Basu // *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 1993. V. 284. P. 1–19.
- Jury M. Climate and weather factors modulating river flows in southern Angola // *Int. J. Climatol.* 2010. V. 30. P. 901–908.
- Just J., Schefuß E., Kuhlmann H. et al. Climate induced sub-basin source-area shifts of Zambezi River sediments over the past 17 ka // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2014. V. 410. P. 190–199.
- Konta J. Mineralogy and chemical maturity of suspended matter in major rivers sampled under the SCOPE/UNEP Project // *Mitt. Geol.-Palaont. Inst. Univ. Hamburg.* 1985. H. 58. S. 569–592.
- Kremer B., Kazmierczak J., Srodon J. Cyanobacterial-algal crusts from Late Ediacaran paleosols of the East European Craton // *Precambrian Res.* 2018. V. 305. P. 236–246.
- Le Pera E., Arribas J., Critelli S., Tortosa A. The effects of source rocks and chemical weathering on the petrogenesis of siliciclastic sand from the Neto River (Calabria, Italy): implications for provenance studies // *Sedimentology.* 2001. V. 48. P. 357–378.
- Liivamagi S., Srodon J., Bojanowski M.J. et al. Paleosols on the Ediacaran basalts of the East European Craton: a unique record of paleoweathering with minimum diagenetic overprint // *Precambrian Res.* 2018. V. 316. P. 66–82.
- Liivamagi S., Srodon J., Bojanowski M.J. et al. Precambrian paleosols on the Great Unconformity of the East European Craton: an 800 million year record of Baltica's climatic conditions // *Precambrian Res.* 2021. V. 363. 106327.
- Maharana C., Srivastava D., Tripathi J.K. Geochemistry of sediments of the Peninsular rivers of the Ganga basin and its implication to weathering, sedimentary processes and provenance // *Chemical Geol.* 2018. V. 483. P. 1–20.
- McCarthy T.S., Cooper G.R.J., Tyson P.D., Ellery W.N. Seasonal flooding in the Okavango Delta Botswana – recent history and future prospects // *S. Afr. J. Sci.* 2000. V. 96. P. 25–33.
- McLennan S.M. Weathering and global denudation // *J. Geol.* 1993. V. 101. P. 295–303.
- McLennan S.M., Hemming S.R., McDaniel D.K., Hanson G.N. Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics // *Processes controlling the composition of clastic sediments* / Eds M.J. Johnsson, A. Basu // *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 1993. V. 284. P. 21–40.
- McLennan S.M., Nance W.B., Taylor S.R. Rare earth element–thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1980. V. 44. P. 1833–1839.
- Nesbitt H.W., Young G.M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites // *Nature.* 1982. V. 299. P. 715–717.
- Parker A. An index of weathering for silicate rocks // *Geol. Mag.* 1970. V. 107. P. 501–504.
- Porter S.C. Chinese loess record of monsoon climate during the last glacial–interglacial cycle // *Earth-Sci. Rev.* 2001. V. 54. P. 115–128.
- Roser B.P., Korsch R.J. Provenance signatures of sandstone–mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data // *Chemical Geol.* 1988. V. 67. P. 119–139.
- Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // *The crust* / Eds R.L. Rudnick, H.D. Holland, K.K. Turekian // *Treatise on geochemistry.* V. 3. Oxford: Elsevier Pergamon, 2003. P. 1–64.

- Schatz A.-K., Qi Y., Siebel W. et al. Tracking potential source areas of Central European loess: examples from Tokaj (HU), Nussloch (D) and Grub (AT) // *Open Geosciences*. 2015. V. 7. P. 678–720.
- Setti M., López-Galindo A., Padoan M., Garzanti E. Clay mineralogy in southern Africa river muds // *Clay Miner.* 2014. V. 49. P. 717–733.
- Singh P. Major, trace and REE geochemistry of the Ganga River sediments: influence of provenance and sedimentary processes // *Chemical Geol.* 2009. V. 266. P. 242–255.
- 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.
- Thiry M. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: An outlook from the continental origin // *Earth-Sci. Rev.* 2000. V. 49. P. 201–221.
- Turgeon S., Brumsack H.-J. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche basin of central Italy // *Chemical Geol.* 2006. V. 234. P. 321–339.
- van der Lubbe H.J.L., Frank M., Tjallingii R., Schneider R.R. Neodymium isotope constraints on provenance, dispersal, and climate-driven supply of Zambezi sediments along the Mozambique Margin during the past ~45000 years // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2016. V. 17. P. 181–198.
- van der Lubbe H.J.L., Tjallingii R., Prins M.A. et al. Sedimentation patterns off the Zambezi River over the last 20000 years // *Mar. Geol.* 2014. V. 355. P. 189–201.
- Vezzoli G., Garzanti E., Limonta M. et al. Erosion patterns in the Changjiang (Yangtze River) catchment revealed by bulk-sample versus single-mineral provenance budgets // *Geomorphology*. 2016. V. 261. P. 177–192.
- Viers J., Dupré B., Gaillardet J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database // *Sci. tot. Env.* 2009. V. 407. P. 853–868.
- von Eynatten H., Tolosana-Delgado R., Karius V. Sediment generation in modern glacial settings: grain-size and source-rock control on sediment composition // *Sediment. Geol.* 2012. V. 280. P. 80–92.
- von Eynatten H., Tolosana-Delgado R., Karius V. et al. Sediment generation in humid Mediterranean setting: grain-size and source-rock control on sediment geochemistry and mineralogy (Sila Massif, Calabria) // *Sediment. Geol.* 2016. V. 336. P. 68–80.
- Yang S.Y., Li C.X., Yang D.Y., Li X.S. Chemical weathering of the loess deposits in the lower Changjiang Valley, China, and paleoclimatic implications // *Quat. Int.* 2004. V. 117. P. 27–34.

Geochemistry of Upper Vendian and Lower Cambrian Clay Rocks of the Moscow Syncline (Some Traditional and Modern Approaches)

A. V. Maslov¹, *, V. N. Podkovyrov², **

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

²*Institute of Precambrian Geology and Geochronology of the Russian Academy of Sciences, Makarov emb., 2, Saint-Petersburg, 199034 Russia*

*e-mail: amas2004@mail.ru

**e-mail: vpodk@mail.ru

The article discusses some geochemical characteristics of Upper Vendian and Lower Cambrian clay rocks that form the base of the Moscow syncline. It is shown that during the several tens of millions of years of geological history we are considering, there was no significant change in the composition of clay rocks. Based on the Zr/Sc and Th/Sc values characteristic of argillites and argillite-like clays, the petrogenic nature of the fine-grained aluminosiliciclastics composing them is substantiated. This conclusion is also confirmed by the values of the CIA/WIP ratio. In general, according to some parameters of their composition, the Upper Vendian and Lower Cambrian clay rocks of the Moscow syncline are closer to granitoids, according to others, to basic igneous rocks. Thus, compared with the average Late Proterozoic basalts, they contain noticeably more K₂O and Rb, Th, Zr, Hf, Nb, and Ta, while the average Archean granitoids have noticeably lower concentrations of TiO₂, FeO, and MgO, Sc, V, Cr, Co, and Ni. The position of the data points for Upper Vendian and Lower Cambrian clay rocks on the La/Sc–Th/Co, La/Th–Th/Yb, Sc–Th/Sc and other plots confirms what has been said. Chondrite-normalized lanthanide distribution spectra in clay rocks are close to the PAAS lanthanide spectrum. It has been suggested that the transportation of suspended material to the area of sedimentation was carried out by: 1) large rivers with source areas composed of rock complexes of different composition, and 2) rivers that drained provenances composed mainly of sedimentary rocks. The average CIA values inherent in the Upper Vendian and Lower Cambrian clay rocks of the Moscow syncline are comparable to those typical for the suspended particulate matter of modern large rivers of a humid subtropical and tropical climate, as well as rivers of dry tropical climate regions. The localization of the data points of argillites and argillite-like clays on the SiO₂–(Na₂O + K₂O + MgO + CaO), Al₂O₃–(Na₂O + K₂O + MgO + CaO) and CIA–WIP diagrams suggests that it was the paleoclimate that determined the main characteristics of their composition. The series of α -coefficients characteristic of clay rocks of the Upper Vendian–Lower Cambrian of the Moscow syncline is quite close to the similar series for fine-grained suspended particulate matter of modern large river systems in southern Africa.

Keywords: clay rocks, Moscow syncline, geochemistry, main features of accumulation of Upper Vendian and Lower Cambrian sedimentary sequences.

УДК 551.464.6.02;551.734.2;551.734.3(476)

ИЗОТОПЫ С, О, S, Sr В ОТЛОЖЕНИЯХ ОСВЕЙСКОГО ГОРИЗОНТА НИЖНЕГО ЭЙФЕЛЯ НА ТЕРРИТОРИИ БЕЛАРУСИ

© 2023 г. А. А. Махнач^а, *, Б. Г. Покровский^б, **, О. В. Мурашко^а

^аФилиал “Институт геологии” Государственного предприятия “НПЦ по геологии”,
ул. акад. Купревича, 7, Минск, 220141 Беларусь

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

*e-mail: amahnach1951@gmail.com

**e-mail: pokrov@ginras.ru

Поступила в редакцию 02.12.2022 г.

После доработки 19.01.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

Комплексная интерпретация распределения значений $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах, $\delta^{34}\text{S}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в гипсе из освейского горизонта нижнего эйфеля на территории Беларуси показала, что значимость постседиментационных изотопных сигналов незначительна и что изотопные вариации могут быть непротиворечиво объяснены в рамках седиментационной модели. Наряду с интервалами, которые характеризуются стандартными морскими значениями $\delta^{13}\text{C}$, в разрезах имеются отрицательные экскурсы этого параметра (до $-7\ldots-11\%$), маркирующие интервалы карбонатно-сульфатных пород и менее масштабных проявлений сульфатов. Экскурсы соответствуют эвапоритовым эпизодам, когда бассейн мелел и, возможно, распался на отдельные ванны, что приводило к увеличению роли обогащенных почвенным углеродом континентальных вод в геохимической системе седиментации за счет активизации их притока и/или в связи с обмелением. Эти воды могли поступать как с длительно обнаженных участков суши, где и в настоящее время эйфельские отложения отсутствуют, так и с периодически существовавших островов. Изотопный состав кислорода не “реагирует” на отрицательные экскурсы $\delta^{13}\text{C}$ аналогичными сдвигами в связи с возможным отсутствием существенной разницы между значениями $\delta^{18}\text{O}$ метеорных осадков, дающих начало водам суши, и морской воды в низких широтах, где в девоне находилась территория Беларуси. Величины $\delta^{18}\text{O}$ в 40% проанализированных проб заключены в пределы $-4\ldots-2\%$, т. е. соответствуют эйфельскому “плато” ($\sim-3\%$) на генерализованной хемотратиграфической кривой, построенной с использованием кальцита раковин брахиопод из разных регионов мира. Значения $\delta^{18}\text{O} > -2\%$ (44% образцов), вероятно, являются следствием испарительного концентрирования воды, а значения $\delta^{18}\text{O} < -2\%$ (16%), которые могут опускаться на пиках эвапоритовых эпизодов до $-7.0\ldots-9.5\%$ обусловлены прогревом воды (иногда весьма значительным) при обмелении бассейна. Активизация роли континентальных вод, сопровождающая эвапоритовые эпизоды, подтверждается тем, что отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в освейском гипсе (0.708402–0.708742) гораздо более высокое, чем то, что характерно для морской воды эйфельского века по глобальным оценкам (0.70772), а значения $\delta^{34}\text{S}$ гипса (15.5–21.2‰) более чем в половине проанализированных проб ниже свойственных морскому сульфату среднего девона (19–20‰).

Ключевые слова: геохимия изотопов, нижний эйфель, Беларусь.

DOI: 10.31857/S0024497X23700155, **EDN:** TNDAFX

В результате проводимых в Беларуси региональных геологоразведочных работ нового поколения, включающих параметрическое бурение, глубинное геологическое картирование, геологическое доизучение площадей, получен новый обширный керновый материал. Это позволило активизировать изотопно-геохимические исследования хемотратиграфического характера. Так, в 2019–2022 гг. было выполнено такого рода изучение карбонатных и карбонатсодержащих нижне- и среднедевонских отложений в отдельно взятых

разрезах пяти скважин (рис. 1) [Махнач и др., 2019а, 2019б, 2021, 2022а, 2022б, 2022в]. В настоящей статье даны результаты сопоставления изотопных данных по этим разрезам для основной части нижнего эйфеля, выделяемой в Беларуси как освейский горизонт. Его образования коррелируются с отложениями дорогобужского горизонта Московской синеклизы и вадьяского подгоризонта наровского горизонта Литвы и широко распространены на Центральном и Главном девонских полях [Валюкявичюс, Голубцов, 1986;

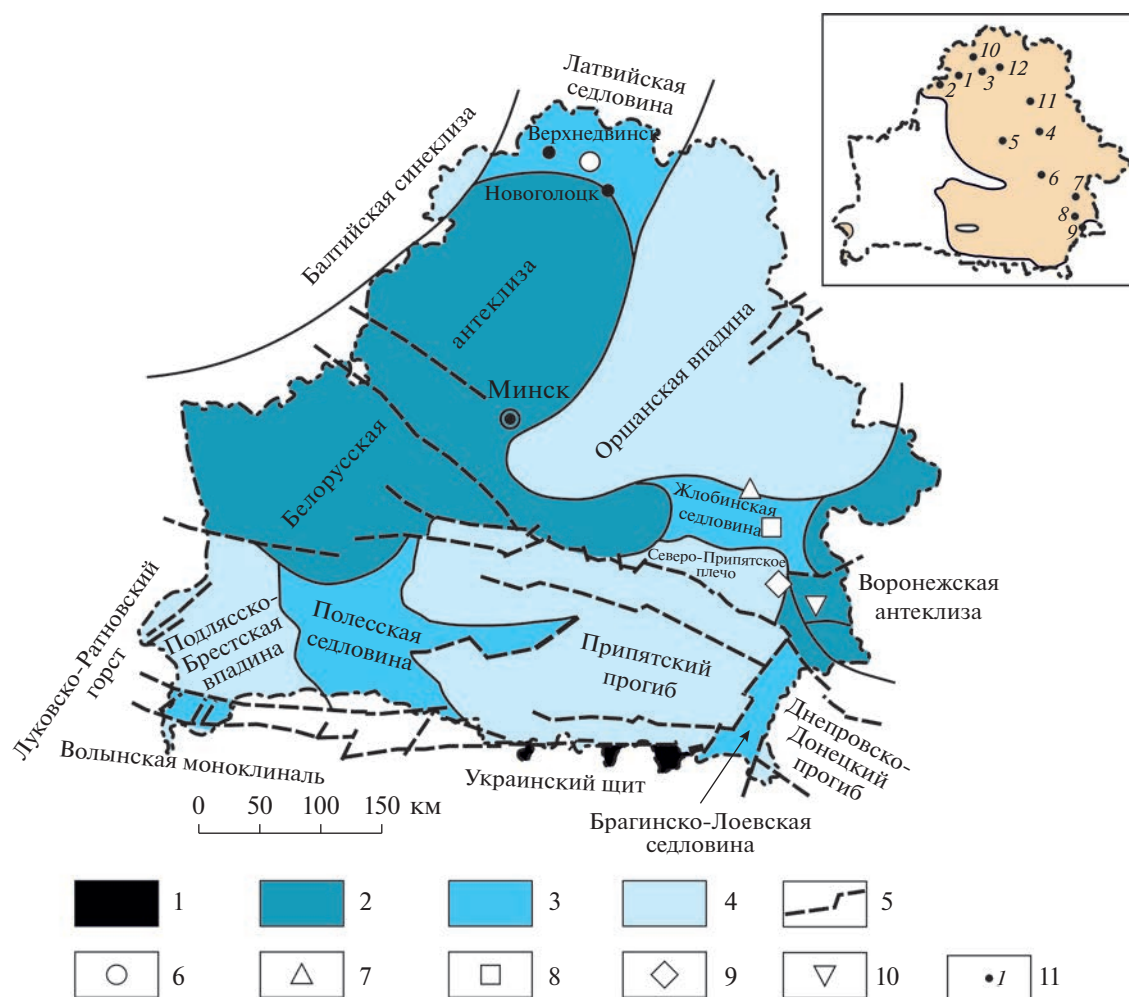


Рис. 1. Расположение скважин, материалы по которым использованы в работе, на схеме тектонического районирования территории Беларуси и в контуре распространения ниже-среднедевонских отложений (врезка) [Геология Беларуси, 2001].

1 – кристаллический щит; 2 – антеклиз; 3 – седловина, горст; 4 – прогиб, впадина, синеклиз; 5 – разлом; 6–10 – скважины на основной картосхеме: 6 – Северо-Полоцкая; 7 – Быховская; 8 – Кормянская; 9 – Приволье; 10 – ГГК-1; 11 – скважины на врезке (1 – Балаи 15, 2 – Оцковичи 5, 3 – Сахновичи 1, 4 – Кляпиничи 38, 5 – Боровино 3, 6 – Озераны 3 к, 7 – Бердыж ЖТ-1, 8 – Прибор 1, 9 – Васильевка 1, 10 – Заборье 8, 11 – Замощье 26, 12 – Ухвище 2).

Родионова и др., 1995; Стратиграфические схемы ..., 2010].

Освейский горизонт как объект для реконструкций палеогеографических обстановок и корреляции отложений по изотопным характеристикам весьма интересен в связи с разнообразием строения и вещественного наполнения его разрезов и наличием в них эвапоритов. Далеко не всегда наблюдаются полные разрезы, которые в Беларуси состоят из карбонатно-сульфатной (нижней) и доломитово-мергельной (верхней) пачек. В пределах присводовых участков Белорусской антеклизы и местами на юго-западной центриклинали Оршанской впадины сульфатные породы отсутствуют, а на их месте нередко залегают брекчии глинисто-карбонатного состава [Геология Беларуси, 2001]. Дополнить информацию о разнообра-

зии условий седиментации в освейское время можно не имеющим прямого отношения к предмету наших исследований упоминанием о каменной соли этого возраста, встречающейся на отдельных структурах Припятского прогиба, каменной и даже калийной (Ярцево) солях в Московской синеклизе [Высоцкий и др., 1988; Геология Беларуси, 2001].

Как увидим дальше, пять обсуждаемых в статье освейских разрезов также достаточно разнообразны по литологии слагающих их пород.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Скважины, давшие основной материал для статьи, пробурены на разных тектонических структурах Беларуси и выстраиваются в профиль с

северо-запада на юго-восток (см. рис. 1). Это параметрические скважины Северо-Полоцкая (на юго-востоке Латвийской седловины), Быховская (в зоне сочленения Оршанской впадины и Жлобинской седловины), Кормянская (на Жлобинской седловине), Приволье (на Северо-Припятском плече Припятского прогиба) и картировочная скважина ГГК-1 (в Клиновском грабене на юго-западном краю Воронежской антеклизы).

Коллекция каменного материала из керна указанных скважин включала 103 образца карбонатных и карбонатсодержащих пород освейского горизонта, использованных для определения изотопного состава углерода и кислорода, карбонатности пород и содержания в них органического углерода ($C_{орг}$), и 9 проб гипса — для изотопного анализа серы.

Разрешение построенных кривых вариаций изотопного состава углерода и кислорода в освейском горизонте, определяемое метражом разреза, охарактеризованным одним образцом, оказалось следующим: скв. Северо-Полоцкая — 1.0 м, Быховская — 1.6, Кормянская — 1.7, Приволье — 1.7, скв. ГГК-1 — 0.7 м. Эти цифры регламентированы степенью полноты отбора керна при бурении и достаточностью содержания карбонатов в породах для изотопного анализа.

Изотопные определения углерода, кислорода и серы производились на масс-спектрометре Delta V Advanced с использованием установки Gas-Bench-I в лаборатории геохимии изотопов и геохронологии Геологического института РАН (Москва). Изотопные отношения даны относительно следующих стандартов: $\delta^{13}C$ — PDB, $\delta^{18}O$ — PDB, $\delta^{34}S$ — CDT. Точность (воспроизводимость) определений находится в пределах $\pm 0.2\%$. Карбонатность пород газометрическим методом и содержание $C_{орг}$ посредством оксидометрии определялись в Институте геологии (Минск).

В работе использовались также опубликованные ранее результаты изотопного анализа серы [Махнач и др., 1987] и стронция [Махнач и др., 2000] в образцах гипса освейского горизонта Беларуси. Масс-спектрометрический анализ серы в этих образцах произведен во ВСЕГЕИ (Ленинград). Выделение стронция из гипса выполнялось в Институте наук о Земле Еврейского университета (Иерусалим), определение отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ — в лаборатории изотопной геологии Научного совета по окружающей среде (Ноттингем). Многократные измерения стандарта SRM NBS 987 в названной лаборатории дают величину $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.710248 \pm 0.000008$. Эмиссионно-спектральный анализ содержания стронция делался в Институте геологических наук НАН Беларуси (Минск).

ЛИТОЛОГИЯ

Во всех пяти изучавшихся в этой работе разрезах (рис. 2, 3) отложения освейского горизонта подстилаются образованиями адровского горизонта нижнего эйфеля (верхняя часть ряжского горизонта Центрального девонского поля, прынский горизонт Главного девонского поля) и перекрываются породами городокского горизонта среднего эйфеля (клинцовский и мосоловский горизонты Московской синеклизы, лейвуский подгоризонт наровского горизонта Литвы [Сорокин и др., 1981; Валуявичюс, Голубцов, 1986; Родионова и др., 1995; Стратиграфические схемы ..., 2010]).

В разрезе скв. Северо-Полоцкая освейский горизонт залегает в интервале глубин 313.5–327.6 м, имеет мощность 14.1 м и представлен карбонатно-сульфатной пачкой. Это серые, темно- и светло-серые доломитовые мергели, доломитистые глины, глинистые доломиты с прослоями, прожилками и корками розового и белого гипса.

В Быховском разрезе горизонта (250.0–294.1 м; мощность 44.1 м) выделяются карбонатно-сульфатная (нижняя) и доломитово-мергельная (верхняя) пачки. Нижняя, мощностью 15.1 м, сложена глинисто-карбонатно-сульфатными породами, массивными и горизонтально-слоистыми, переслаиванием глин и гипса (рис. 4а, 4б). Цвет пород светло-серый, зеленовато- и коричневатосерый. Структура гипса от мелко- до крупнокристаллической, окраска белая, светло-серая, розовая, коричневая. Характерно поперечно-волокнистое сложение гипсовых прослоев. Верхняя, доломитово-мергельная, пачка (29 м) представляет собой чередование глин, глинистых доломитов, доломитовых мергелей, песчаников с карбонатно-сульфатным цементом. Породы зеленовато-серые, иногда с темно-коричневыми разводами. Отмечаются прослойки и вкрапления гипса белого, светло-серого, красновато-коричневого цвета.

Породы освейского горизонта в скв. Кормянская (295.8–311.0 м; мощность 15.2 м) состоят, главным образом, из карбонатного, глинистого и сульфатного материала в разных сочетаниях и структурных взаимоотношениях (см. рис. 4в, 4г). Это зеленовато-серые и светло-серые мергели с пропластками глин, доломитов, реже песчаников, а также с линзовидными прослоями, гнездами, вкраплениями и разноориентированными прожилками волокнистого, шестоватого, таблитчатого и чешуйчатого гипса.

Освейский разрез скв. Приволье (830.4–880.8 м; мощность 50.4 м) сложен серыми, зеленовато-серыми, бежево-серыми, реже бурыми доломитовыми мергелями, известковистыми и глинистыми доломитами, в меньшей мере — доломитистыми глинами и разнозернистыми песчаниками.

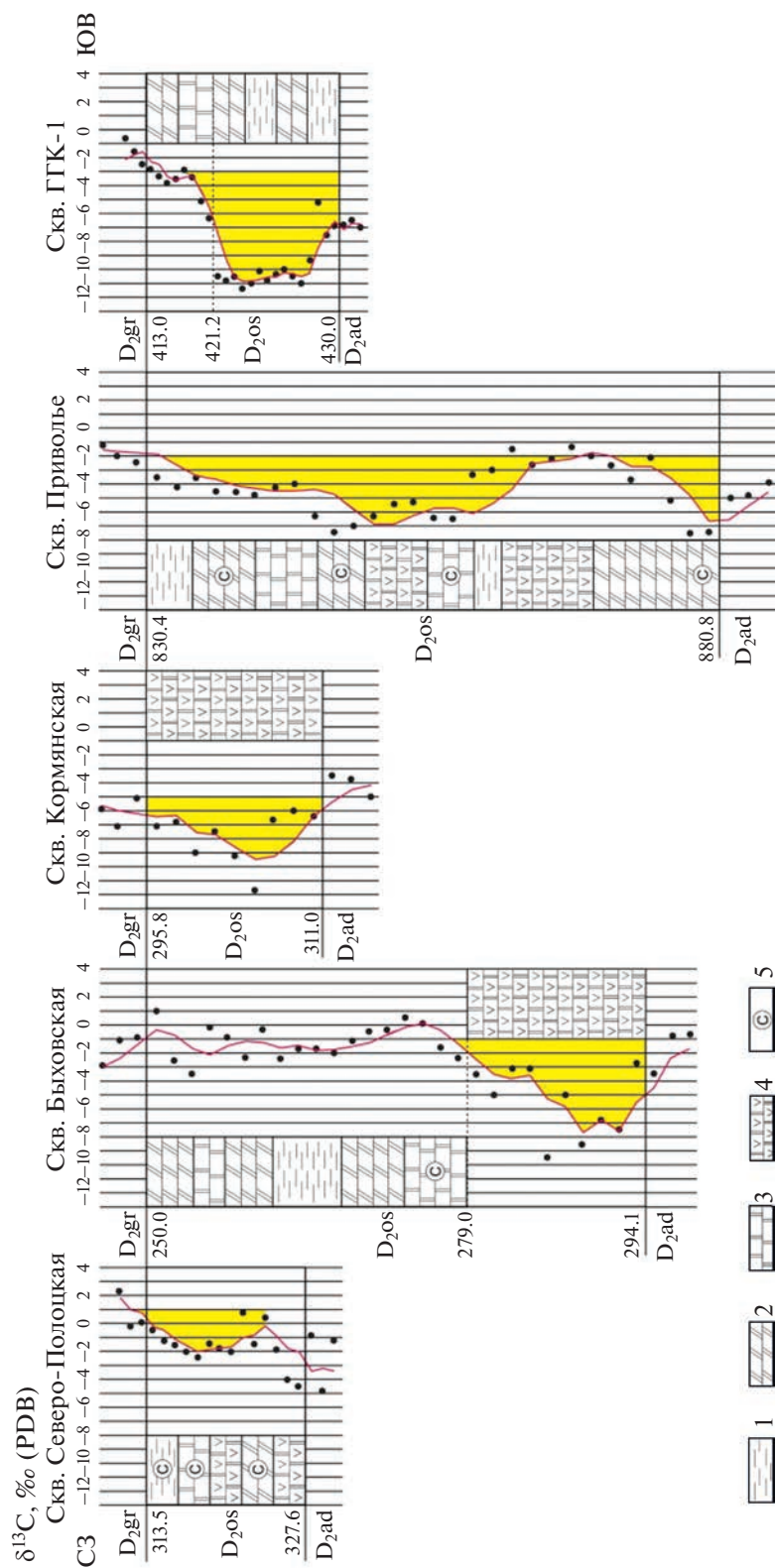


Рис. 2. Вариации изотопного состава карбонатного углерода в отложениях освейского горизонта (D₂os) нижнего эйфеля на территории Беларуси. 1 – глина доломитистая; 2 – мергель доломитовый; 3 – доломит; 4 – карбонатно-сульфатная порода; 5 – гипсовые и/или ангидритовые прожилки, включения, цемент. Точки – фактические значения $\delta^{13}\text{C}$; кривые – линии вариаций, сглаженных методом скользящего среднего (шаг 3); заливка – отрицательные экскурсы $\delta^{13}\text{C}$; D₂gr – горючехватский горизонт, D₂ad – адвовский горизонт; цифры слева от графиков – глубины залегания кровли и подошвы освейского горизонта и границы между пачками (м).

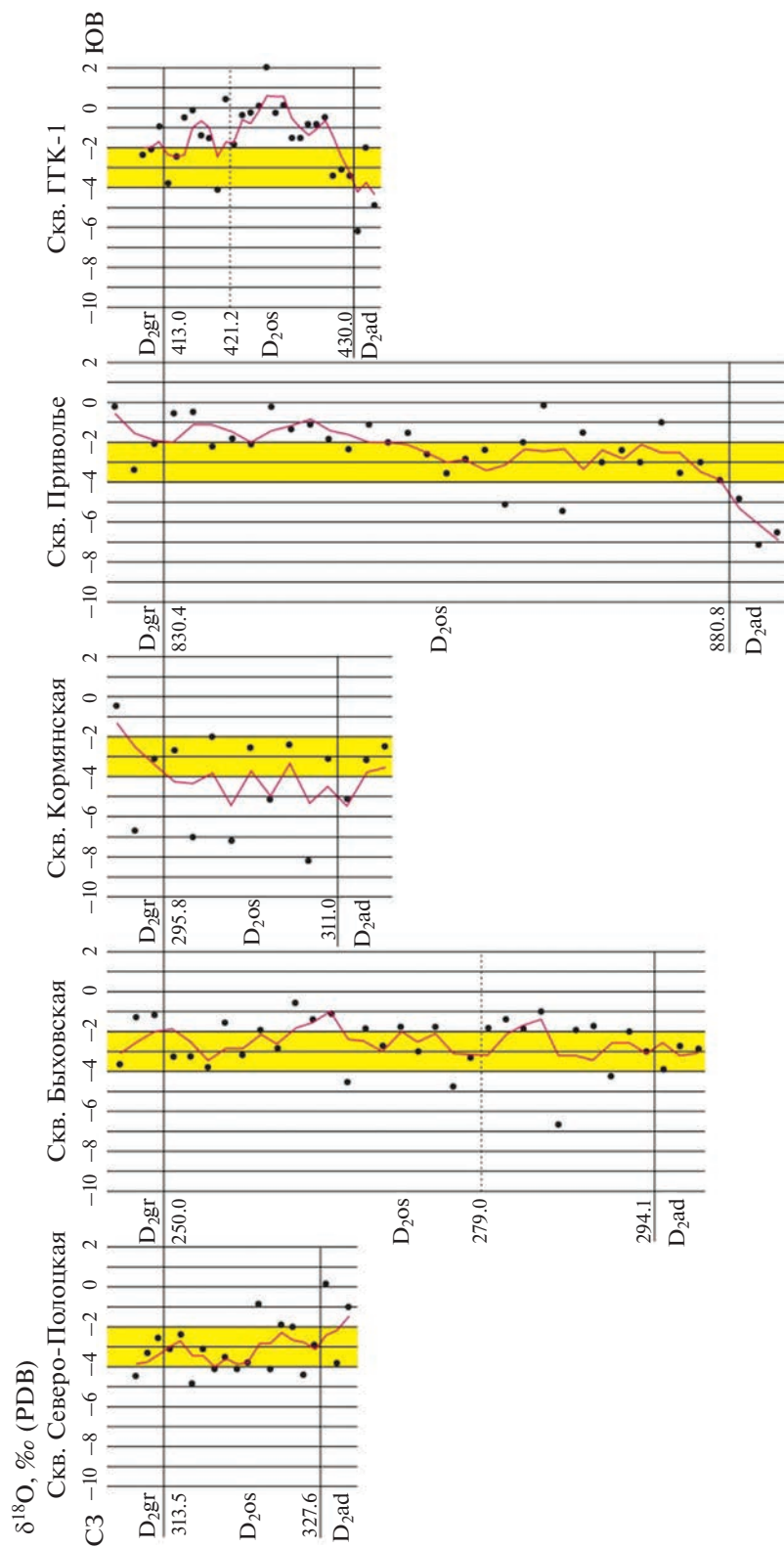


Рис. 3. Вариации изотопного состава карбонатного кислорода в отложениях освейского горизонта (D_{2os}) нижнего эйфеля на территории Беларуси. Точки — фактические значения $\delta^{18}\text{O}$; кривые — линии вариаций, сглаженных методом скользящего среднего (шаг 3); заливка — интервал значений $\delta^{18}\text{O}$, наиболее характерных для карбонатов эйфельского моря по глобальным оценкам [Veizer et al., 1999; Joachimski et al., 2004; Van Geldern, 2006; Grossman, 2012; Grossman, Joachimski 2020]; D_{2gr} — городокский горизонт; D_{2ad} — адровский горизонт; цифры слева от графиков — глубина залегания кровли и подошвы освейского горизонта и граница между пачками (м).



Рис. 4. Проявления эвапоритового процесса в отложениях освейского горизонта (нижний эйфель) Беларуси (керна, б—г — фото А.Г. Лапцевич).

а — карбонатно-сульфатная порода с прожилками гипса, скв. Быховская, гл. 289 м; б — доломитистая глина с прослоем гипса-селенита, скв. Быховская, гл. 282 м; в — терригенно-карбонатно-сульфатная порода с гипсовыми прожилками, скв. Кормянская, гл. 304 м; г — гипс-селенит с линзой доломитистой глины, скв. Кормянская, гл. 301 м.

Характерно значительное количество разнообразных сульфатных проявлений: прослои карбонатно-сульфатных пород (1–30 см), сульфатные желваки, гнезда, линзы (до 2–4 см), субвертикальные и субгоризонтальные прожилки, цемент в песчаниках. Сульфатный материал представлен как ангидритом, так и гипсом (в том числе селенитом) белого цвета.

В скв. ГГК-1 освейский горизонт (413.0–430.0 м) имеет мощность 17.0 м, начинается пластом песчаников с карбонатным цементом и, в основном, сложен серыми, зеленовато-серыми и темно-серыми доломитовыми мергелями, доломитистыми глинами с прослоями доломитов и песчаников. По данным каротажа горизонт делится на две равновеликие пачки: верхнюю, менее глинистую (доломитово-мергельную), и нижнюю, более глинистую. Последняя, возможно, является не содержащим гипса стратиграфическим аналогом карбонатно-сульфатной пачки, представленной

во многих освейских разрезах на территории Беларуси.

Как видим, освейская толща в выбранных для изотопно-геохимического изучения разрезах характеризуется разной мощностью и глубиной залегания. Неодинакова и структура вещественного наполнения разрезов. Мы имеем “классический”, Быховский, разрез с двумя пачками (карбонатно-сульфатной и доломитово-мергельной), три разреза с карбонатно-сульфатными породами и сульфатными проявлениями по всей мощности горизонта (скв. Северо-Полоцкая, Кормянская и Приволье) и разрез, полностью лишенный сульфатных проявлений (скв. ГГК-1). Примечательно, что разница в мощностях и литологическом составе отложений наблюдается в восточных—юго-восточных разрезах, находящихся относительно недалеко друг от друга. Это наводит на мысль о непростой палеогеографической ситуации в освейское время, что интересно поверить изотопно-геохимическими данными. А наличие в нашем наборе разрезов одного (скв. Приволье) с глубиной залегания отложений, в два, а то и в три раза большей, чем в остальных, дает возможность оценить значимость инфильтрационного катагенеза при интерпретации распределения изотопов углерода и кислорода.

ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ

Диапазон вариаций изотопного состава углерода и кислорода в породах освейского горизонта широкий (см. рис. 2, 3, табл. 1). По скважинам значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ заключены в следующие интервалы: Северо-Полоцкая — $-4.5...+0.8\text{‰}$ и $-4.8...-0.8\text{‰}$ соответственно; Быховская — $-9.5...+1.0$ и $-6.7...-1.0$; Кормянская — $-11.7...-6.0$ и $-8.2...-2.4$; Приволье — $-7.5...-1.3$ и $-5.4...-0.1$; ГГК-1 — $-11.3...-2.9$ и $-4.1...+2.2\text{‰}$. Существенные отклонения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ от собственных морским седиментационным карбонатам требуют рассмотреть ряд возможных вариантов трактовки распределения изотопов.

Оценка роли окисления органического вещества в осадках

Один из основных факторов, вызывающих негативное отклонение значений $\delta^{13}\text{C}$ от стандартных морских — это мобилизация изотопно-легкого углерода в образующихся карбонатах при окислении органического вещества (ОВ), рассеянного в осадках [Фор, 1989]. Окислителем может выступать как водорастворенный свободный кислород, так и кислород сульфат-иона при бактериальной сульфат-редукции. Процесс с участием кислорода и в той, и в другой форме может протекать как в зоне седиментации, так и в зоне диагенеза.

Таблица 1. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов в отложениях освейского горизонта (нижний эйфель) Беларуси

Глубина, м	Литология	Кальцит, %	Доломит, %	C _{орг} , %	δ ¹³ C, ‰ (PDB)	δ ¹⁸ O, ‰ (PDB)
Скв. Северо-Полоцкая						
313.6	Мергель доломитовый с гипсом в трещине	н/д	68.0	0.19	−0.5	−3.1
313.8	Доломит глинистый	0.4	78.3	0.30	−1.2	−2.4
314.0	Мергель глинистый доломитовый с выделениями гипса	н/д	47.9	0.35	−1.6	−4.8
314.3	Глина доломитистая	»	11.8	0.82	−2.0	−3.1
314.4	Мергель глинистый доломитовый с корками гипса	»	39.3	0.98	−2.4	−4.1
314.8	Глина доломитистая	»	14.0	4.22	−1.4	−3.6
315.1	Мергель доломитовый с прожилками гипса	»	62.7	0.54	−1.7	−4.1
315.7	»	»	73.5	0.26	−2.0	−3.8
316.2	Доломит с выделениями гипса	2.2	93.6	0.20	0.8	−0.8
316.4	Доломит глинистый с гнездами гипса и сульфидами	н/д	75.7	0.47	−1.4	−4.1
317.5	Доломит глинистый	1.5	91.2	0.27	0.4	−1.9
319.4	Доломит известковистый глинистый	8.7	66.9	0.44	−1.8	−2.0
321.0	Глина доломитистая с выделениями гипса	н/д	9.2	0.49	−4.0	−4.4
322.0	Глина доломитистая	»	21.7	0.33	−4.5	−2.9
Скв. Быховская						
250.1	Глина доломитистая	1.1	21.0	0.23	1.0	−3.3
251.4	Глина песчанистая доломитистая	0.7	4.8	0.18	−2.6	−3.3
252.7	Песчаник с карбонатным цементом	1.1	1.9	0.10	−3.5	−3.8
254.2	Мергель глинистый доломитовый	2.3	39.5	0.19	−0.1	−1.6
255.0	Мергель доломитовый песчанистый	1.1	24.3	0.25	−0.9	−3.2
256.7	»	1.6	27.5	0.20	−2.3	−1.9
259.7	»	1.1	24.9	н/д	−0.4	−2.8
260.7	»	3.4	50.1	0.12	−2.4	−0.7
261.5	Мергель глинистый доломитовый	3.2	28.6	0.17	−1.7	−1.3
263.0	»	3.9	43.0	0.14	−1.7	−1.1
263.8	Глина карбонатсодержащая	1.1	3.0	0.21	−2.0	−4.6
264.9	Песчаник с карбонатным цементом	5.6	37.2	0.10	−1.1	−1.8
266.0	Глина доломитистая	1.1	19.0	0.22	−0.5	−2.7
267.3	Мергель доломитовый	4.9	69.3	н/д	−0.4	−1.7
268.2	Мергель глинистый доломитовый	1.1	26.5	0.25	0.6	−3.0
268.8	Мергель доломитовый	4.3	49.9	0.20	0.1	−1.7
269.9	Песчаник с карбонатным цементом	0.4	5.9	0.11	−1.7	−4.7
271.4	Глина карбонатсодержащая	н/д	1.0	0.33	−2.3	−3.3
273.5	Мергель доломитовый	3.4	59.3	0.39	−3.6	−1.8
274.6	Песчаник с карбонатным цементом	н/д	2.0	0.07	−5.0	−1.4
275.9	Мергель глинистый доломитовый	2.3	43.8	0.21	−3.1	−1.8
277.2	»	3.0	28.6	0.21	−3.1	−1.0
277.6	Глина карбонатсодержащая	0.4	1.3	н/д	−9.5	−6.7
279.3	Мергель доломитовый	8.2	42.5	0.37	−5.0	−1.9

Таблица 1. Продолжение

Глубина, м	Литология	Кальцит, %	Доломит, %	C _{орг} , %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (PDB)
280.0	Мергель глинистый доломитовый	8.6	29.2	0.70	−8.6	−1.7
287.3	Глинисто-карбонатно-сульфатная порода	2.3	13.3	0.26	−6.8	−4.2
292.7	Глина доломитистая	2.0	7.0	1.50	−7.4	−2.0
293.8	Известковисто-доломитовая глинистая порода	17.0	59.3	1.26	−2.7	−3.0
Скв. Кормянская						
298.2	Глина алевролитистая доломитистая	0.7	5.5	0.60	−7.1	−2.7
300.3	Глина песчанистая доломитистая	0.9	5.5	0.25	−6.8	−7.0
301.7	Глина доломитистая	1.1	20.8	0.59	−9.0	−2.0
302.1	Глина алевролитистая слабодломитистая	0.4	5.0	0.77	−7.5	−7.2
302.7	Мергель доломитовый с розетками гипса	2.7	22.5	0.93	−9.2	−2.6
303.3	Глина доломитистая с сульфидами	0.7	5.7	2.25	−11.7	−5.1
304.0	Мергель доломитовый	3.0	54.3	0.25	−6.7	−2.4
306.2	Карбонатно-сульфатная порода	2.0	7.5	0.26	−6.0	−8.2
307.2	Терригенно-карбонатная порода с прослоем гипса	3.2	23.2	0.48	−6.3	−3.1
Скв. Приволье						
831.6	Мергель известковисто-доломитовый	6.1	62.5	0.49	−3.5	−0.6
833.2	Доломит	н/д	100.0	0.73	−4.2	−0.5
834.0	Известковисто-доломитовая порода глинистая	9.7	67.6	1.22	−3.6	−2.2
834.5	Мергель доломитовый	н/д	57.4	1.46	−4.6	−1.8
835.2	Глина доломитистая	»	13.6	1.37	−4.7	−2.1
835.8	Доломит глинистый с гнездами ангидрита	»	84.9	0.79	−4.8	−0.2
837.0	Известково-доломитовая порода глинистая	21.3	67.1	0.28	−4.2	−1.3
839.0	Мергель глинистый доломитовый	0.4	47.2	0.48	−4.0	−1.1
843.0	Доломит известковистый слабоглинистый	8.5	85.4	0.56	−6.3	−1.8
844.7	Мергель доломитовый	н/д	72.3	1.78	−7.4	−2.3
845.5	Известковисто-доломитовая песчанистая порода	11.5	69.0	0.41	−7.0	−2.0
847.5	Мергель доломитовый с песчаным и алевролитовым материалом	н/д	29.2	0.51	−6.3	−1.6
849.0	Мергель доломитовый	0.4	40.0	0.43	−5.4	−2.7
851.5	Доломит глинистый	3.9	80.3	0.31	−5.3	−3.6
852.0	Мергель известковисто-доломитовый	13.5	55.5	2.14	−6.4	−2.8
852.8	»	7.0	58.6	1.31	−6.5	−2.3
855.6	Песчаник доломитистый	н/д	9.7	0.13	−3.3	−5.1
856.6	Доломит известковистый глинистый	8.7	68.1	0.29	−3.0	−2.0
859.7	Мергель доломитовый на контакте с пластовым ангидритом	н/д	61.3	0.23	−1.6	−0.1
861.0	Песчаник известковистый	»	7.9	0.10	−2.7	−5.4
862.4	Мергель глинистый доломитовый	»	40.2	0.18	−2.2	−1.5
862.8	Глина доломитистая	»	14.5	0.41	−1.3	−3.0
866.0	»	»	22.6	0.19	−2.0	−2.4

Таблица 1. Окончание

Глубина, м	Литология	Кальцит, %	Доломит, %	C _{орг} , %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (PDB)
867.1	Песчаник доломитовый	»	35.5	0.13	–2.7	–3.0
869.0	Доломит слабоизвестковистый глинистый	6.1	82.1	0.15	–3.7	–1.0
870.4	Мергель глинистый доломитовый	н/д	28.9	0.19	–2.1	–3.6
872.0	»	»	25.3	0.23	–5.1	–3.0
877.0	»	»	29.2	0.32	–7.5	–3.9
880.5	Глина доломитистая	»	15.8	2.48	–7.4	–4.8
Скв. ГГК-1						
413.0	Песчаник с доломитом в цементе	н/д	18.1	0.09	–2.9	–3.8
413.2	Глина с малой примесью доломита	»	3.8	0.15	–3.3	–2.4
413.7	Мергель глинистый доломитовый	»	42.5	0.15	–3.8	–0.6
414.1	Мергель известково-доломитовый	17.5	49.8	0.31	–3.6	–0.1
414.6	Глина доломитистая	0.1	21.5	0.16	–2.9	–1.4
416.0	Доломит известковистый глинистый	7.5	79.9	0.12	–3.4	–1.6
416.8	Мергель глинистый доломитовый	0.7	41.6	0.18	–5.1	–4.1
418.8	Доломит известковистый глинистый	12.1	77.1	0.20	–6.3	0.4
421.2	Мергель известково-доломитовый	26.4	29.4	1.22	–10.6	–1.8
421.5	Мергель глинистый доломитовый	н/д	32.8	0.27	–10.8	–0.3
422.5	Мергель доломитовый	3.1	68.9	0.18	–10.5	–0.2
424.0	Глина доломитистая	н/д	16.2	0.22	–11.3	0.1
424.5	Мергель доломитовый	»	24.5	0.21	–11.0	2.2
425.0	»	2.0	52.4	0.26	–10.1	–0.2
425.6	Мергель глинистый доломитовый	1.8	44.6	0.23	–10.8	0.1
426.5	Мергель глинистый известковисто-доломитовый	11.3	25.7	0.33	–10.3	–1.6
427.0	Мергель глинистый доломитовый	2.7	23.3	1.33	–10.0	–1.6
427.4	Доломит известковистый глинистый	12.9	65.4	0.25	–10.5	–0.8
427.9	Мергель известковисто-доломитовый	10.2	43.3	1.00	–11.0	–0.8
428.9	Мергель известково-доломитовый	20.6	34.6	0.57	–9.3	–0.5
429.0	Глина доломитистая	н/д	22.6	0.18	–5.2	–3.3
429.2	Песчаник с известково-доломитовым цементом	8.8	24.4	0.20	–7.6	–3.1
429.8	Песчаник с доломитовым цементом	0.3	12.4	0.15	–6.9	–3.3

Примечание. C_{орг} – концентрация органического углерода, н/д – нет данных.

Средние содержания C_{орг} в освейских разрезах изучавшихся скважин находятся в диапазоне 0.32–0.71% (табл. 2). Приняв во внимание, что состав отложений, в основном, карбонатно-глинистый и глинисто-карбонатный и то, что субкларки C_{орг} по разным оценкам [Вассоевич, 1973; Ронов, 1993] составляют для глинистых пород 0.8–1.14%, а для карбонатных – 0.2–0.45%, концентрацию ОВ в освейских отложениях наших скважин остается признать невысокой. А если учесть, что в “формировании” приведенных в

табл. 2 общих поскважинных средних величин C_{орг} доминирующее место занимают субдоманикоиды [Шванов и др., 1998] со средними содержаниями 0.20–0.33%, то сделанный вывод о невысокой концентрации ОВ может быть усилен. Низкий уровень содержания C_{орг} в породах, с одной стороны, можно считать аргументом для предположения об отсутствии сколько-нибудь существенной роли окисления ОВ осадков в распределении изотопов карбонатного углерода. Но, с другой стороны, именно невысокое содержание ОВ мо-

Таблица 2. Статистическая характеристика распределения содержания $C_{орг}$ (%) в породах освейского горизонта (нижний эйфель) Беларуси

Скважина (<i>n</i>)	$\bar{x}$	Субдоманикоиды (0.1–0.5% $C_{орг}$)				Доманикоиды (0.5–5.0% $C_{орг}$)			
		<i>n</i>	x_{min}	x_{max}	$\bar{x}$	<i>n</i>	x_{min}	x_{max}	$\bar{x}$
Северо-Полоцкая (14)	0.70	10/71	0.19	0.49	0.33	4/29	0.54	4.22	1.64
Быховская (25)	0.32	22/88	0.07	0.39	0.20	3/12	0.70	1.50	1.20
Кормянская (9)	0.71	4/44	0.25	0.48	0.31	5/56	0.59	2.25	1.03
Приволье (29)	0.67	18/62	0.10	0.49	0.28	11/38	0.51	2.48	1.30
ГГК-1 (23)	0.38	19/83	0.09	0.33	0.24	4/17	0.57	1.33	1.03

Примечание. *n* – число определений (знаменатель – в процентах), $\bar{x}$ – среднее арифметическое, x_{min} и x_{max} – минимальное и максимальное значения.

жет быть следствием его окисления в осадке и указывать на имевшее место превращение органического углерода в карбонатный. Например, в изученном нами недавно верхнефаменском сланценосном разрезе Припятского прогиба наиболее бедные органическим веществом известняки и глинистые известняки ($C_{орг}$ $0.92 \pm 0.11\%$) оказались значительно более изотопно-легкими $\delta^{13}C$ ($-9.6 \pm 0.3\text{‰}$), чем мергели, глинистые мергели и карбонатсодержащие глины с $C_{орг}$ $6.02 \pm 0.80\%$ ($\delta^{13}C = -3.5 \pm 0.6\text{‰}$) [Махнач и др., 2020].

Обратимся к рассмотрению структуры корреляционных отношений $\delta^{13}C$ – $C_{орг}$ в освейских разрезах (рис. 5).

В Северо-Полоцком разрезе нет даже намек на какую-либо корреляцию этих параметров. Самый богатый органическим веществом образец доломитистой глины (4.22% $C_{орг}$), стоящий особняком на диаграмме, характеризуется нормаль-

ной морской цифрой $\delta^{13}C$ (-1.4‰). Точно такое же значение $\delta^{13}C$ отмечено в глинистом доломите с сульфидами (см. табл. 1).

Отсутствует корреляция между обсуждаемыми параметрами и в разрезе скв. Быховская. Примечательны следующие “незакономерные” сочетания в образцах пород значений $\delta^{13}C$ и концентраций $C_{орг}$: -2.7 и 1.26% , -6.8 и 0.26% , -7.4 и 1.50% , -8.6 и 0.70% соответственно (см. табл. 1).

В Кормянском разрезе имеется тенденция к обратной корреляции $\delta^{13}C$ и $C_{орг}$, а образец с самой низкой цифрой $\delta^{13}C$ (-11.7‰) характеризуется точкой, стоящей особняком на диаграмме, и представлен содержащей сульфиды доломитистой глиной с $C_{орг}$ 2.25% . Вместе с тем, диапазон вариаций параметров по всем остальным образцам небольшой: для $\delta^{13}C$ $-9.0\ldots-6.0\text{‰}$, для $C_{орг}$ $0.25\text{--}0.93\%$ (см. табл. 1).

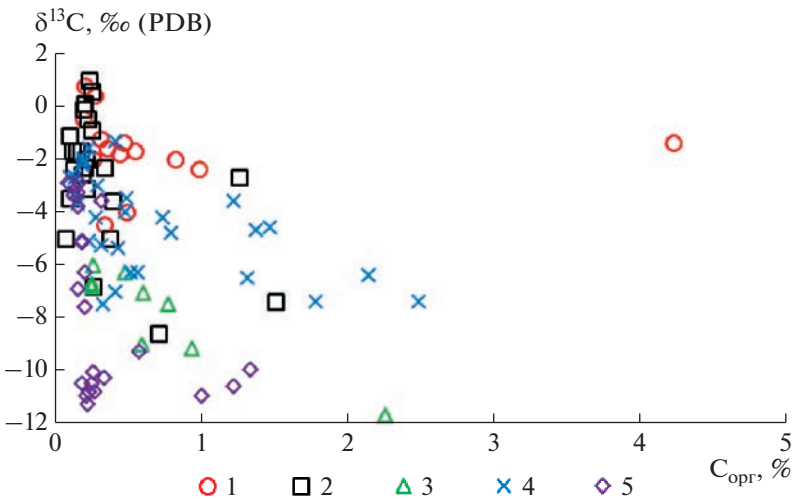


Рис. 5. Корреляционные отношения изотопного состава углерода и содержания органического углерода ($C_{орг}$) в отложениях освейского горизонта (нижний эйфель) Беларуси. 1–5 – скважины: 1 – Северо-Полоцкая, 2 – Быховская, 3 – Кормянская, 4 – Приволье, 5 – ГГК-1.

В разрезе Приволье породы с наивысшими содержаниями $C_{\text{орг}}$ (1.78, 2.14 и 2.48%) имеют низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (–7.4, –6.4 и –7.4‰ соответственно). Но таким же изотопным составом углерода характеризуются и образцы, существенно более бедные органическим веществом (табл. 1). Преобладающая же часть образцов пород разреза скв. Приволье заключена в диапазоне содержания $C_{\text{орг}}$ 0.10–0.79%; значения $\delta^{13}\text{C}$ здесь самые разные: –7.5...–1.3‰; корреляции между параметрами нет.

На диаграмме $\delta^{13}\text{C}$ – $C_{\text{орг}}$ (см. рис. 5) можно усмотреть, что в скв. ГГК-1 породы нижней пачки освейского горизонта, имеющие более легкий изотопный состав углерода, чем верхней, в целом характеризуются большим содержанием ОВ. Однако, когда мы дополнили данные, по которым строилась диаграмма, результатами определений $C_{\text{орг}}$ в образцах пород, обогащенных органическим веществом и не включенных в круг изотопной аналитики из-за их низкой карбонатности, то средние содержания $C_{\text{орг}}$ в нижней (27 определений) и верхней (18) пачках оказались близкими между собой (0.57 ± 0.09 и $0.48 \pm 0.13\%$ соответственно).

Суммируя приведенные факты о соотношении величин $\delta^{13}\text{C}$ и содержаний $C_{\text{орг}}$ в освейских отложениях, нельзя исключить, что окисление ОВ в результате как сульфат-редукции, так и с участием свободного кислорода, в разные отрезки времени и на отдельных участках бассейна осадконакопления с повышенными концентрациями $C_{\text{орг}}$ могло оказывать влияние на изотопный состав карбонатного углерода. Однако действием этого фактора вряд ли можно объяснить ярко выраженные отрицательные экскурсы $\delta^{13}\text{C}$ в разрезах изучаемых скважин (см. рис. 2).

Оценка роли инфильтрационных метеогенных вод

Важный постдиагенетический фактор снижения значений $\delta^{13}\text{C}$ – катагенетическая (и/или гипергенная) переработка пород инфильтрационными водами атмосферного происхождения, несущими изотопно-легкий почвенный углерод. Рассмотрение значимости этого фактора формирования изотопно-геохимической картины в наших разрезах актуально и по следующей причине. Принято считать, что из-за обедненности атмосферных вод изотопом ^{18}O воздействие инфильтрационных вод способствует также облегчению изотопного состава карбонатного кислорода, а 16.5‰ изученных нами образцов пород характеризуются значениями $\delta^{18}\text{O}$ (<–4‰) ниже тех, что свойственны эйфельским морским седиментационным карбонатам (~–3‰) (см. рис. 3, 6). Здесь нужно сделать оговорку, которая существенна не

только в контексте обсуждения влияния постседиментационной инфильтрации на изотопный состав карбонатного кислорода, но и для трактовки изотопных вариаций седиментационной природы. В приэкваториальной области, где находилась в девоне территория Беларуси [Жарков, 1978; Зоненшайн и др., 1990], изотопный состав кислорода атмосферных осадков в связи с широтным эффектом может мало отличаться от такового – морской воды. Например, $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) дождевой воды в Александрии составляет –4, в Багдаде – +0.5, в Хартуме – –0.3‰ [Rozanski et al., 1993; Fricke, O'Neil, 1999]. Вместе с тем, надо учитывать, что изотопный состав кислорода атмосферных осадков зависит не только от географической широты, но также от высоты их выпадения, температуры воздуха, сезона, близости к океану и других факторов, способных вызвать искажения широтного эффекта [Никаноров, Федоров, 1978; Фор, 1989; Rozanski et al., 1993; Fricke, O'Neil, 1999], который при реконструкции обстановок геологического прошлого, вряд ли стоит принимать за абсолют.

Подсказку при определении места инфильтрационного катагенеза среди процессов, влияющих на изотопный состав кислорода и углерода в карбонатах, может дать оценка минерализации и состава подземных вод в изучаемых разрезах. В скважинах, материал по которым рассматривается в нашей статье, гидрогеологического опробования не проводилось. Воспользуемся информацией по недалеко расположенным скважинам.

Так, о гидрогеохимической ситуации в Северо-Полоцком разрезе будем судить по скважинам в Верхнедвинском районе и Новополоцке (см. рис. 1). Здесь в эйфельских и подстилающих эмских отложениях, залегающих на глубинах, близких к таковым в Северо-Полоцкой скважине, минерализация подземных вод составляет 13–18 г/л [Кудельский, 2019]. Опираясь на эти цифры, можно полагать, что в разновозрастных отложениях Северо-Полоцкого разреза морские воды, захороненные при осадконакоплении, были разбавлены инфильтрационной пресной водой в 2–3 раза. А с учетом наличия в отложениях гипса, образующегося из рассолов с минерализацией не менее 140 г/л, не исключено, что разбавление было гораздо более существенным.

Похожая ситуация на Жлобинской седловине, где в скв. Бердыж ЖТ-1 недалеко от скв. Кормянская (см. рис. 1) из эйфельско-эмских отложений (интервал 398–427 м) получен приток хлоридной натриевой воды с минерализацией около 13 г/л [Кудельский, 2017].

Эйфельские отложения в разрезах скважин Быховская и ГГК-1 залегают на глубинах, близких к таковым в рассмотренных выше разрезах

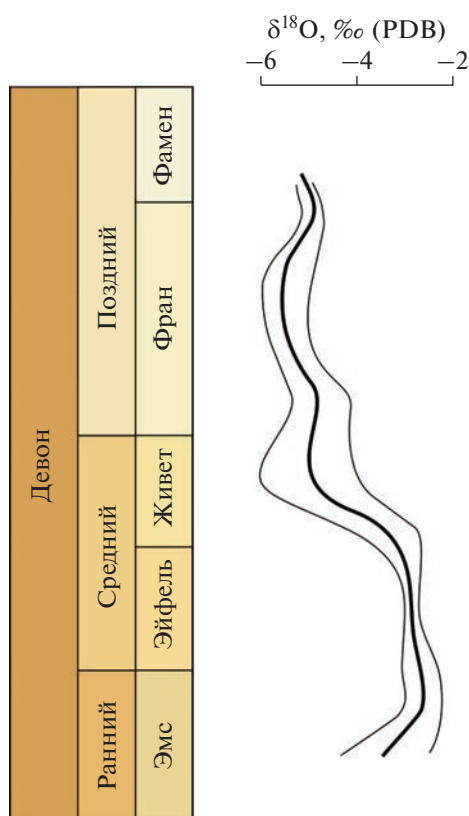


Рис. 6. Девонский фрагмент генерализованной кислородно-изотопной кривой, построенной по результатам изучения кальцита раковин брахиопод из США, Испании, Марокко, России и Китая [Veizer et al., 1999; Joachimski et al., 2004; Van Geldern, 2006; Grossman, 2012; Grossman, Joachimski, 2020].

Жирная линия — вариации скользящего среднего с окном в 4 млн лет; тонкие линии — диапазон вариаций с учетом среднеквадратичного отклонения.

(см. рис. 2, 3). Это позволяет предполагать и здесь воздействие инфильтрации.

Кроме того, важно отметить, что в разрезах всех этих четырех скважин среднедевонские образования перекрыты более молодыми с огромным стратиграфическим несогласием. В Северо-Полоцкой скважине толща перекрытия четвертичная, в Быховской и Кормянской — среднеюрская, в скв. ГК-1 — нижнетриасовая. Таким образом, освейские отложения были доступны воздействию атмосферных вод в течение колоссального отрезка времени.

Сложнее оценить гидрогеохимическую ситуацию в скв. Приволье, где освейские отложения залегают существенно глубже, чем в других скважинах (см. рис. 2, 3). Среднедевонские образования здесь перекрыты почти 400-метровой франской толщей, верхние 150 м которой сложены долеритами, трахидолеритами, трахитами, фonoлитами, лавобрекчиями и туфами. После формирования магматической толщи наступил перерыв

в осадконакоплении, который длился 120 млн лет (отсутствуют образования фамена, карбона и перми). Трудно судить, как глубоко по разрезу атмосферные инфильтрационные воды могли в это время проникать в девонскую толщу, поскольку неясно, насколько здесь водопроницаемы магматические образования. По сведениям В.И. Толстошеева и др. [2019], сложенные франскими эффузивами интервалы были опробованы на воду в двух скважинах, пробуренных недалеко от скв. Приволье. В параметрической скв. Прибор 1 (см. рис. 1) эффузивы, залегающие на глубинах 353–961 м, оказались безводными, а в скв. Васильевка 1 из трещиноватых кератофиров в интервале 609–660 м был получен приток хлоридных натриевых рассолов (2 л/сек при понижении 30 м) с минерализацией 40.3 г/л и содержанием брома 51.6 мг/л. Концентрации основных компонентов (%-экв.) следующие: Cl — 96; SO_4 — 4; Na — 85; Ca — 8; Mg — 6. По оценке В.М. Шимановича, это слабые седиментационные *разбавленные* рассолы. Таким образом, оказывается, что эффузивные породы на территории исследований могут быть не только водоупорами, но и коллекторами подземных вод, а гидрогеологический разрез, даже в его довольно глубокой части (такой, как в скв. Приволье), не может быть назван “стерильным” по отношению к инфильтрационным водам. На последнее указывает и то, что франские карбонатные породы, залегающие в разрезе Приволье под магматической толщей нередко пористые и кавернозные. Возможно, они подвергались выщелачиванию инфильтрационными водами при паузах в седиментации во франское время еще до начала магматизма.

Таким образом, поступление инфильтрационных вод в освейскую толщу имело место. Но это еще не свидетельствует о том, что они были действенным фактором влияния на изотопный состав углерода и кислорода карбонатов. Вот два примера из нашей практики [Махнач и др., 2022a], показывающие сложность ответа на этот вопрос.

Катагенетический кальцит из каверн и трещин в неглубокозалегающих ниже- и среднедевонских карбонатных породах Северной и Средней Беларуси, сформированный на стадии катагенеза в среде (или со значительным участием) инфильтрационных атмосферных подземных вод, характеризуется низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. А вмещающие породы гораздо более консервативны по отношению к инфильтрационному воздействию (рис. 7).

Второй иллюстрацией изотопной инертности пород в ходе инфильтрационного катагенеза служат закарстованные и перекристаллизованные франские доломиты Оршанской впадины в районе Витебска, залегающие на глубинах 20–85 м и перекрытые отложениями квартала. Среднее зна-

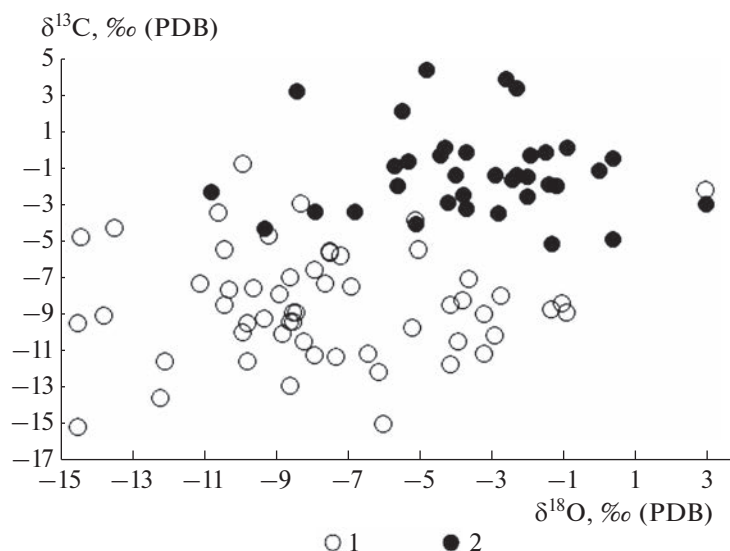


Рис. 7. Сопоставление изотопного состава углерода и кислорода в кальците из каверн и трещин (1) и вмещающих карбонатных породах (2) ниже-среднедевонской толщи Северной и Средней Беларуси.

чение $\delta^{13}\text{C}$ этих доломитов ($-0.7 \pm 0.2\text{‰}$, 35 определений) соответствует морскому стандарту, а $\delta^{18}\text{O}$ ($-5.8 \pm 0.2\text{‰}$) — величинам, присущим кальциту брахиоподовых раковин из франских отложений ряда районов мира ($-6...-5\text{‰}$) (см. рис. 6).

Проанализируем соотношение изотопов углерода и кислорода, их распределение по типам пород и общую конфигурацию изотопных кривых. Выше мы уже отмечали, что признаком влияния инфильтрационных вод на породы традиционно считают параллельную изотопную облегченность последних по углероду и кислороду, которая выражается прямой корреляцией $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (например, [Зайцев, Покровский, 2014]). Этот критерий вряд ли валиден для рассматриваемого случая из-за широтной обусловленности изотопного состава кислорода атмосферных осадков и из-за того, что неясно, каким он был во время длительных перерывов в осадконакоплении, когда инфильтрационные воды могли оставить изотопный след в породах. Тем не менее, отметим, что на соответствующих диаграммах, построенных с дифференциацией образцов по скважинам (рис. 8) и литологическому признаку (рис. 9), не видно корреляции между двумя изотопными параметрами.

Аргументом второстепенной роли инфильтрационного катагенеза в формировании изотопного облика освейских пород служит в основном плавный монотонный ход фигуративных точек изотопного состава кислорода и углерода, трассирующий вариации на хемостратиграфических кривых (см. рис. 2, 3). Такие постепенные изменения изотопно-геохимической ситуации, на наш взгляд, гораздо логичнее объяснить палеогеографическими вариациями, нежели постдиагенети-

ческими процессами, минеральные продукты которых в связи с неоднородностью фильтрационных свойств отложений обычно распределены в разрезе “хаотически”.

Предлагаемая (седиментационная) модель распределения изотопов

Изотопы углерода. Отправным моментом седиментационной трактовки наблюдаемой изотопной картины является предположение о связи отрицательных экскурсов $\delta^{13}\text{C}$ с увеличением геохимической значимости континентальных вод в ходе эвапоритового процесса, продукты которого в виде карбонатно-сульфатных пород и сульфатных проявлений меньшего масштаба (прожилки, включения, цемент в карбонатно-глинистых, глинисто-карбонатных породах и песчаниках) имеются в разрезах четырех из пяти изучаемых скважин (см. рис. 2).

В качестве эталонного разреза возьмем Быховский, так как в нем отчетливо выделяются две литологические пачки освейского горизонта — карбонатно-сульфатная (нижняя) и доломитово-мергельная (верхняя). В этом разрезе карбонатно-сульфатная пачка трассируется отрицательным экскурсом $\delta^{13}\text{C}$ с амплитудой $\sim 7\text{‰}$. Экскурс начинается на рубеже освейского и адровского горизонтов и заканчивается в нижней части доломитово-мергельной пачки. Выше следует интервал разреза без сульфатных проявлений с низкой вариабельностью значений $\delta^{13}\text{C}$, близких к морскому стандарту. Отложения данного интервала, очевидно, накапливались в нормальных морских условиях с достаточно хорошим углекислотным

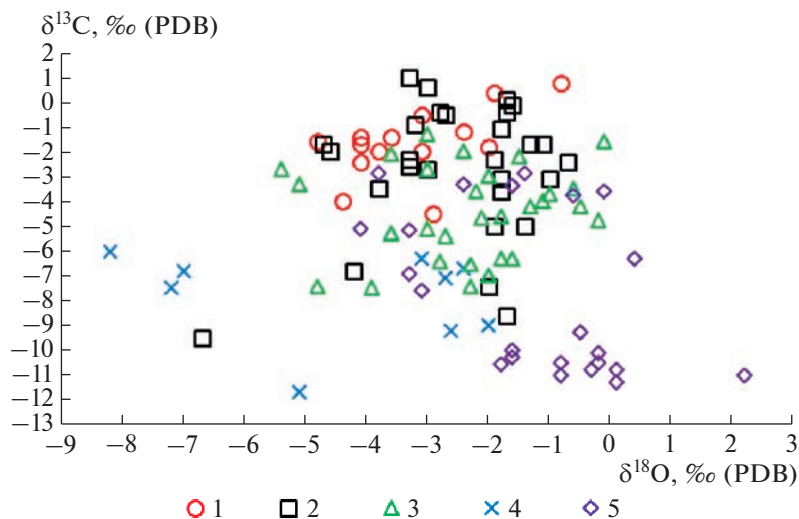


Рис. 8. Корреляционные отношения изотопного состава углерода и кислорода в нижнеэфельских (освейских) разрезах пяти скважин на территории Беларуси.

1–5 – скважины: 1 – Северо-Полоцкая, 2 – Быховская, 3 – Кормянская, 4 – Приволье, 5 – ГГК-1.

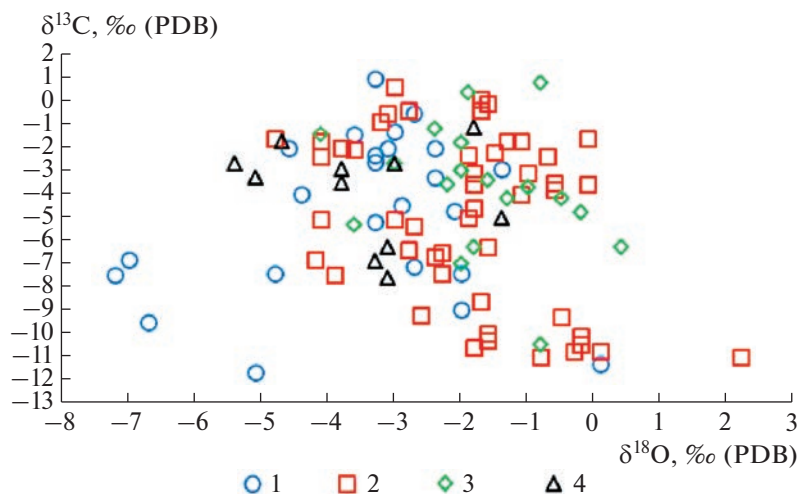


Рис. 9. Изотопный состав карбонатных углерода и кислорода в породах разного состава из освейского горизонта (нижний эйфель) на территории Беларуси.

1 – глина, 2 – мергель, 3 – доломит, 4 – песчаник.

обменом между водной массой бассейна осадко-накопления и атмосферой и умеренной биопродуктивностью.

Очевидно, что отрицательный углеродно-изотопный экскурс соответствует эпизоду эвапоритизации бассейна. На этом отрезке времени морской бассейн в силу тектонических причин стал более мелководным, отдельные его части обнажились и подвергались эрозии, на вероятность чего указывает, в частности, наличие на территории Беларуси участков, где карбонатно-сульфатная пачка освейского горизонта замещена глинисто-карбонатной брекчией [Геология Беларуси,

2001]. Не исключено, что бассейн распадался на отдельные ванны с морской водой, интенсивно испаряющейся в приэкваториальных условиях. Такое изменение геоморфологической ситуации приводило к увеличению вклада вод суши, обогащенных изотопно-легкой почвенной углекислотой, в водно-солевой баланс седиментационной системы за счет активизации континентального притока и/или обмеления бассейна. Эти воды могли поступать как с длительно обнаженных участков суши, где эйфельские отложения отсутствуют (см. рис. 1) так и с периодически существовавших островов.

Остальные четыре изученных освейских разреза отличаются от Быховского по строению и литологии. Тем не менее, вариации $\delta^{13}\text{C}$ в этих разрезах (см. рис. 2) подтверждают высказанную версию о связи отрицательных экскурсов с активизацией роли континентального стока в ходе эвапоритовых эпизодов.

Так, освейский горизонт в скв. Кормянская представлен только карбонатно-сульфатной пачкой, и на ее середину приходится пик отрицательного экскурса $\delta^{13}\text{C}$, начинающегося на адровско-освейском рубеже и охватывающего весь разрез.

Разрезы Приволье и Северо-Полоцкий, в которых литологические пачки четко не выражены, слагаются чередованием карбонатно-сульфатных пластов и карбонатно-глинистых и карбонатных пород с отдельными проявлениями сульфатов. В скв. Приволье разрез начинается низкими цифрами $\delta^{13}\text{C}$ ($-8\ldots-6\text{‰}$), которые сменяются значениями $-2\ldots-1\text{‰}$, после чего следует широкий отрицательный экскурс с амплитудой в 5‰ , заканчивающийся на границе с городокским горизонтом. В Северо-Полоцком разрезе значения $\delta^{13}\text{C}$ практически нормально-морские. Однако и здесь нельзя не заметить негативного экскурса малой амплитуды, который, с учетом удовлетворительного разрешения кривой (образцы через 1 м), вполне “легитимен”. Своеобразие этого разреза может быть связано с тем, что он значительно удален от всех остальных, и палеогеографическая ситуация здесь, на севере Беларуси, могла быть иной, нежели в юго-восточном районе. Влияние континентального стока, сопровождавшего эвапоритовый процесс, вероятно, было здесь незначительным. В этой связи заметим, что ближайшая обширная суша (сегодня территория отсутствия среднедевонских отложений) находилась примерно в 150 км на юго-запад от месторасположения Северо-Полоцкой скважины (см. рис. 1).

Разрез скв. ГГК-1 отличается от остальных полным отсутствием сульфатных проявлений. Однако и здесь мы видим отрицательный экскурс $\delta^{13}\text{C}$, который тянется через всю выделенную по геофизическим данным нижнюю пачку, сложенную в основном слабопроницаемыми доломитовыми мергелями и доломитистыми глинами (см. рис. 2). Этот экскурс характеризуется очень низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (минимум -11.3 , в среднем -9.7‰). Влияние континентального стока на процессы седиментации здесь, вероятно, было весьма существенным, что связано с непосредственной близостью этого участка к зоне отсутствия девонских отложений (см. рис. 1). Представляется, что отмеченная отрицательным углеродно-изотопным сдвигом пачка является стратиграфическим бессульфатным аналогом карбонатно-сульфатной пачки освейского горизонта. Отсутствие здесь сульфатной минерализации, наверно, как

раз и связано с сильным опресняющим влиянием вод суши, в результате чего при эвапоритовом сгущении морской воды, сопровождавшем накопление отложений, не было достигнуто состояние насыщенности раствора по сульфату кальция. Если это так, то данные по скв. ГГК-1 демонстрируют значение изотопного подхода для корреляции разрезов, когда литологический подход не “работает”.

В завершение трактовки распределения изотопов углерода в освейских разрезах назовем еще возможный (правда, как сказано выше, второстепенный) фактор снижения $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатном веществе эвапоритовых интервалов. Это вызванная обмелением бассейна интенсификация окисления органического углерода, в том числе накопленного ранее, и, как следствие, обогащение водного резервуара изотопом ^{12}C [Jarvis et al., 2006].

Изотопы кислорода. Характерной особенностью вариаций изотопного состава кислорода во всех изучаемых разрезах является то, что он не “реагирует” на отрицательные углеродно-изотопные экскурсы, которые мы связываем с усилением роли континентального стока, аналогичными сдвигами (см. рис. 3). Причиной этого является уже упомянутое возможное отсутствие существенной разницы между значениями $\delta^{18}\text{O}$ метеорных осадков, дающих начало водам суши, и морской воды в низких широтах. Примечательно, что в почти 40% проанализированных проб освейских пород величины $\delta^{18}\text{O}$ заключены в пределы $-4\ldots-2\text{‰}$, т.е. находятся на уровне эйфельского “плато” ($\sim-3\text{‰}$) на хемотратиграфической кривой, обобщающей результаты изотопного анализа кальция брахиоподовых раковин из разных районов мира (см. рис. 6).

Не менее интересно, что 44% всех изученных образцов характеризуются значениями $\delta^{18}\text{O} > -2\text{‰}$, т.е. несколько более высокими, чем цифры, присущие карбонатам эйфельского моря. Полагаем, что это следствие испарительного концентрирования воды.

Выше анализируя значимость инфильтрационного катагенеза в формировании изотопной картины в наших разрезах, мы пришли к выводу о второстепенной роли этой группы процессов. Здесь же обратим внимание на то, что низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ могут быть связаны с особенностями седиментации. Так, в Быховском разрезе самый легкий изотопный состав кислорода (-9.5‰), отмеченный над кровлей карбонатно-сульфатной пачки, соответствует пику эвапоритового эпизода (см. рис. 3). Такая же картина ($-8.2\ldots-7.0\text{‰}$) наблюдается и в разрезе скв. Кормянская. Образцы с таким составом кислорода в основном представлены низкопроницаемыми глинистыми породами (см. табл. 1), слабо подверженными воздействию инфильтрационных подземных вод.

Таблица 3. Изотопный состав серы гипса в освейском горизонте (нижний эйфель) Беларуси

Скважина	Глубина, м	$\delta^{34}\text{S}$, ‰ (CDT)
Быховская	254.1	19.8
»	258.0	19.7
»	259.3	20.5
»	270.7	21.2
»	272.3	20.3
»	283.5	17.7
»	291.0	18.1
»	292.0	18.3
»	293.6	20.7
Балаи 15*	178.0	16.6
»	182.0	15.5
Оцковичи 5*	226.0	17.3
Сахновичи 1*	290.0	16.5
Кляпиничи 38*	297.0	17.9
Боровино 3*	140.0	17.3
Озераны 3к*	216.0	17.0

Примечание. Звездочками отмечены скважины (см. рис. 1), изотопные определения по которым получены ранее [Махнач и др., 1987].

Одним из геологических аргументов нашей трактовки отрицательного экскурса $\delta^{13}\text{C}$ как маркера эвапоритизации является предположение об обмелении бассейна. В некоторых случаях оно, вероятно, было столь существенным, что сопровождалось значительным прогревом воды, приводившим к образованию карбонатного осадка с сильно облегченным изотопным составом кислого рода.

Изотопы серы и стронция. Апробируем нашу версию об увеличении значимости континентального стока в ходе эвапоритового эпизода результатами изучения изотопного состава серы и стронция в гипсе из эйфельских разрезов Беларуси. Значения $\delta^{34}\text{S}$ гипса в освейском горизонте, определенные в разрезе Быховской скважины и

полученные ранее по ряду скважин территории Беларуси (см. рис. 1), изменяются в довольно широких пределах: от 15.5 до 21.2‰ (табл. 3). При этом, больше половины проанализированных проб имеют более легкий изотопный состав серы по сравнению с морским сульфатом среднего девона по глобальным оценкам (19–20‰) [Claypool et al., 1980; Kampschulte, Strauss, 2004; Paytan et al., 2020], что, вероятно, обусловлено участием континентальных вод с изотопно-легкой серой [Фор, 1989] в солевом балансе эйфельского бассейна на территории Беларуси.

Опыт использования гипса в геохимии изотопов стронция нижнепалеозойских отложений Сибирской платформы [Виноградов и др., 2006, 2011; Покровский и др., 2018, 2022] свидетельствует о хорошей устойчивости этого минерала к постседиментационной модификации отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Она, определенно, не хуже, чем в карбонатах с близкими содержаниями стронция (200–300 мкг/г), в которых отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ крайне редко превышают первичные более, чем на 0.00015 [Edwards et al., 2015]. Тем не менее, измеренные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в освейском гипсе (0.708402–0.708742) (табл. 4) очень сильно отличаются от аналогичных величин, которыми, на основании многочисленных определений оценивается изотопный состав океанической воды эйфельского века (0.70772) [Denison et al., 1997; McArthur et al., 2020]. Весьма вероятно, что этот сдвиг также отражает значительную роль континентального стока в водном балансе освейского бассейна галогенеза. На суше, служившей источником сноса в это время, были обнажены в основном обогащенные радиогенным стронцием породы: кристаллический фундамент, терригенные и вулканогенные образования верхнего протерозоя, терригенные отложения кембрия [Геология Беларуси, 2001].

Континентальный сток vs испарение. Наш, следующий из сопоставления изотопных и литологических данных, палеогеографический вывод о том, что эвапоритовые эпизоды, сопровождавшиеся сульфатообразованием, имели место в

Таблица 4. Изотопный состав стронция в гипсе из освейского горизонта (нижний эйфель) Беларуси [Махнач и др., 2000]

Скважина	Глубина, м	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Sr, мкг/г
Заборье 8	286	0.708727 0.708742*	250
Замошье 26	396	0.708402	200
Ухвище 2	275	0.708624 0.708636*	120

Примечание. В столбце $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ цифры без звездочек получены при экстракции стронция азотной кислотой с концентрацией 1 : 10, цифры со звездочками — при использовании кислоты с концентрацией 1 : 1; местоположение скважин см. на рис. 1.

условиях увеличения роли пресных континентальных вод, может показаться парадоксальным. Получается, что в противоположных направлениях работали два фактора формирования состава морского раствора: приток пресной воды снижал его минерализацию, а солнечное испарение вызывало рост солёности. Могло ли такое противодействие завершаться достижением насыщенности морского деривата по сульфату кальция, разрешающей садку твердой фазы? Ответ на этот вопрос положительный. Известно, что в Припятском прогибе накопление фаменских калийных солей, требующее гораздо большей минерализации рассолов, чем садка сульфатов, имело место как раз при сильном влиянии континентальных водных потоков, когда “морской солеродный бассейн превратился по существу в континентально-морской” [Высоцкий и др., 1988, с. 84]. Еще один пример, иллюстрирующий возможность нашей палеогеографической трактовки изотопного материала, дает континентальный галогенез в озерах, питающихся речными (и подземными) водами. Показательна, хотя и сильно утрированная, аналогия нашего “морского случая” с Аральским морем, основными источниками водного питания которого являются реки Амударья и Сырдарья. В публикациях, посвященных литологии донных отложений Арала еще до его катастрофического обмеления (например, [Бродская, 1952]), находим описания гипсовых горизонтов. А вот что писал известный гидролог и специалист по Аралу проф. П.О. Завьялов в российской Независимой газете уже после обмеления водоема (“НГ-Наука” 25.01.2012): “... в Большом Арале содержание солей превысило 100 г на литр... в мелководной восточной его части нами были отмечены значения до 211 г на литр... Не вызывает сомнений, однако, и важнейшая роль естественной изменчивости климата и колебаний водности рек в регионе, а также, возможно, и геодинамических факторов. За регрессионными фазами жизни Арала неизменно следовали периоды высокого стояния моря (трансгрессии)... Повсюду на обсохшем дне Арала видны гипсовые отложения, относящиеся как к современным, так и к историческим регрессиям моря. Иногда эти отложения имеют форму пластов, а иногда выглядят как небольшие отдельные конкреции”.

Заканчивая обсуждение седиментационной модели распределения изотопов углерода, кислорода, серы и стронция в нижнеэйфельских (освейских) разрезах Беларуси, заметим, что недавно в гипсоносных глинисто-карбонатных отложениях среднего–верхнего ордовика Вилуйской структурно-фациальной зоны (Сибирская платформа) были, как и в нашем случае, установлены отрицательные экскурсы $\delta^{13}\text{C}$ и высокие (не характерные для раннего палеозоя) значения $\delta^{18}\text{O}$, которые были объяснены протеканием эва-

поритового процесса на фоне речных плюмов [Покровский и др., 2022].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено изотопно-геохимическое изучение нижнеэйфельских (освейских) глинисто-карбонатных и карбонатно-глинистых (в том числе гипсоносных) отложений Беларуси в разрезах пяти скважин, пробуренных на юго-востоке Латвийской седловины (скв. Северо-Полоцкая), в зоне сочленения Оршанской впадины и Жлобинской седловины (скв. Быховская), на Жлобинской седловине (скв. Кормянская), на Северо-Припятском плече Припятского прогиба (скв. Приволье) и на юго-западном краю Воронежской антеклизы (скв. ГК-1). Комплексная интерпретация распределения значений $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах, $\delta^{34}\text{S}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в гипсе показала, что значимость постседиментационных изотопных сигналов несущественна и что картина изотопных вариаций, с учетом литологических особенностей отложений, может быть непротиворечиво объяснена в рамках седиментационной модели.

1. Наряду с интервалами, характеризующимися значениями $\delta^{13}\text{C}$ на уровне стандарта для морских седиментационных карбонатов, в разрезах имеются отрицательные экскурсы этого параметра, величина которого на пиках может опускаться до $-7\ldots-11\text{‰}$. В разрезах с ярко выраженной карбонатно-сульфатной пачкой (Быховский, Кормянский) хорошо видно, что именно она маркируется негативным сдвигом $\delta^{13}\text{C}$. Предполагается, что отрицательный углеродно-изотопный экскурс соответствует эпизодам эвапоритизации бассейна, когда он мелел, возможно, распадался на отдельные ванны, разделенные обнаженными и подвергающимися эрозии участками. Такое изменение геоморфологической ситуации приводило к увеличению роли континентальных вод в геохимической системе седиментации за счет активизации их притока и/или в связи с обмелением бассейна. Эти воды, обогащенные изотопно-легким почвенным углеродом, могли поступать как с длительно обнаженных участков суши, где и в настоящее время эйфельские отложения отсутствуют, так и с периодически существовавших островов.

2. Изотопный состав кислорода во всех разрезах не “реагирует” на отрицательные углеродно-изотопные экскурсы аналогичными сдвигами, причиной чего является возможное отсутствие существенной разницы между значениями $\delta^{18}\text{O}$ атмосферных осадков, дающих начало водам суши, и морской воды в низких широтах, где в девоне находилась территория Беларуси. Величины $\delta^{18}\text{O}$ в 40% проанализированных проб заключены в пределы $-4\ldots-2\text{‰}$, т.е. соответствуют эйфель-

скому “плато” ($\sim -3\text{‰}$) на обобщающей хемотрастиграфической кривой; 44% изученных образцов характеризуются значениями $\delta^{18}\text{O}$ ($> -2\text{‰}$), несколько более высокими, чем цифры, присущие карбонатам эйфельского моря, что, вероятно, является следствием испарительного концентрирования воды. Ряд образцов (16%) имеют $\delta^{18}\text{O} < -2\text{‰}$, которые на пиках эвапоритовых эпизодов иногда (в том числе в слабопроницаемых глинистых породах) опускаются до -7.0‰ – -9.5‰ . Возможно, это обусловлено прогревом воды (иногда весьма значительным) при обмелении бассейна.

3. Значения $\delta^{34}\text{S}$ гипса в освейском горизонте (15.5–21.2‰) более чем в половине проанализированных проб ниже свойственных морскому сульфату среднего девона по глобальным оценкам (19–20‰), что обусловлено участием континентальных вод с изотопно-легкой серой в солевом балансе бассейна. Об этом же свидетельствуют и значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в освейском гипсе (0.708402–0.708742), гораздо более высокие, чем те, что характерны для морской (океанической) воды эйфельского века (0.70772).

4. Кажущаяся противоречивость нашей модели, состоящая в допущении усиления роли пресных континентальных вод в ходе эвапоритовых эпизодов, снимается примерами накопления калийных солей в континентально-морских бассейнах галогенеза (например, Припятский) и гипсообразования в бассейнах с речным питанием (например, Арал).

5. В одном из изученных разрезов (скв. ГГК-1), отличающемся от остальных полным отсутствием сульфатных проявлений, отмечен очень сильный отрицательный экскурс $\delta^{13}\text{C}$ (минимум -11.3 , в среднем -9.7‰), который охватывает всю нижнюю пачку освейского горизонта, сложенную слабопроницаемыми мергелями и глинами. Эта пачка, вероятно, является стратиграфическим бессульфатным аналогом карбонатно-сульфатной пачки, выделяемой во многих белорусских разрезах. Отсутствие здесь сульфатной минерализации связано с сильным опресняющим влиянием вод рядом расположенной суши, в результате чего при эвапоритовом сгущении морской воды не было достигнуто состояние насыщенности раствора по сульфату кальция. Эти данные демонстрируют значение изотопного подхода для расчленения и корреляции разрезов, когда литологический подход не “работает”.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы глубоко благодарны А.Г. Лапцевич, О.Ф. Кузьменковой, Г.Д. Стрельцовой и Н.С. Яковлевой за возможность использовать результаты выполненного ими литостратиграфического расчленения

разрезов и коллекцию образцов, а также Г.М. Ефремову, Т.В. Ивановой, И. Колодны, А. Старински, Б. Спиро, Г.И. Лучине и И.Н. Тетеревой, способствовавшим формированию массива аналитических данных, использованных в статье.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований “Природные ресурсы и окружающая среда” на 2021–2025 гг. (подпрограмма 10.4 “Белорусские недра”) и в соответствии с планом научно-исследовательских работ Геологического института РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бродская Н.Г. Донные отложения и процессы осадкообразования в Аральском море // Труды Института геологических наук. Вып. 115. Геологическая серия (57). М.: Изд-во АН СССР, 1952. 108 с.
- Валулявичюс Ю.Ю., Голубцов В.К. Девонская система // Геологическая карта СССР. Масштаб 1 : 1 000 000 (новая серия). Объяснительная записка. Лист N-(34), (35). Вильнюс, Ленинград, 1986. С. 53–68.
- Вассоевич Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1973. С. 11–59.
- Виноградов В.И., Беленицкая Г.А., Буякайте М.И. и др. Изотопные признаки условий накопления и преобразования соленосных пород нижнего кембрия Иркутского амфитеатра. Сообщение 2. Изотопный состав стронция // Литология и полез. ископаемые. 2006. № 2. С. 183–192.
- Виноградов В.И., Беленицкая Г.А., Покровский Б.Г., Буякайте М.И. Изотопно-геохимические особенности отложений верхоленской свиты среднего–верхнего кембрия Сибирской платформы // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 1. С. 79–93.
- Высоцкий Э.А., Гарецкий Р.Г., Кислик В.З. Калиеносные бассейны мира. Минск: Наука и техника, 1988. 387 с.
- Геология Беларуси / Ред. А.С. Махнач, Р.Г. Гарецкий, А.В. Матвеев и др. Минск: Институт геологических наук НАН Беларуси, 2001. 815 с.
- Жарков М.А. История палеозойского соленакопления. Новосибирск: Наука, 1978. 272 с.
- Зайцев А.В., Покровский Б.Г. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатных отложениях нижнего и среднего ордовика на северо-западе Русской плиты // Литология и полез. ископаемые. 2014. № 3. С. 283–291.
- Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натанов Л.М. Тектоника литосферных плит территории СССР. Кн. 1. М.: Недра, 1990. 328 с.
- Кудельский А.В. Гидрогеология и минеральные воды Беларуси. Минск: Беларуская навука, 2017. 285 с.
- Кудельский А.В. Подземные воды Оршанской впадины. Минск: Беларуская навука, 2019. 131 с.

- Махнач А.А., Ефремов Г.М., Иванова Т.В. Изотопный состав серы сульфатных минералов Белоруссии // Доклады АН БССР. 1987. Т. XXXI. № 3. С. 260–263.
- Махнач А.А., Колодны И., Старински А., Спиро Б. Стабильные изотопы стронция в сульфатных минералах Беларуси // Доклады НАН Беларуси. 2000. Т. 44. № 6. С. 92–95.
- Махнач А.А., Махнач Н.А., Покровский Б.Г. Геохимия стабильных изотопов в платформенном чехле Беларуси. Минск: Беларуская навука, 2022а. 373 с.
- Махнач А.А., Покровский Б.Г., Мурашко О.В. Вариации изотопного состава углерода и кислорода в эмско-франских отложениях Северо-Припятского плеча (юго-восток Беларуси) // Літасфера. 2022б. Т. 2(57). С. 101–115.
- Махнач А.А., Покровский Б.Г., Мурашко О.В., Петров О.Л. Вариации изотопного состава углерода и кислорода в эмских и эйфельских отложениях на юго-востоке Латвийской седловины // Літасфера. 2022в. Т. 1(56). С. 67–79.
- Махнач А.А., Покровский Б.Г., Мурашко О.В., Петров О.Л. Изотопная хемотратиграфия верхнеэмско-средне-эйфельских отложений в разрезе параметрической скважины Кормянская на Жлобинской седловине // Літасфера. 2019а. Т. 2(51). С. 64–74.
- Махнач А.А., Покровский Б.Г., Мурашко О.В., Петров О.Л. Изотопная хемотратиграфия нижне-среднедевонского разреза зоны сочленения Оршанской впадины и Жлобинской седловины (параметрическая скважина Быховская) // Літасфера. 2019б. Т. 1(50). С. 136–148.
- Махнач А.А., Покровский Б.Г., Мурашко О.В., Петров О.Л. Изотопы углерода и кислорода и условия формирования верхнефаменских сланцевосных отложений Припятского прогиба на юге Беларуси // Литология и полезные ископаемые. 2020. № 1. С. 28–42.
- Махнач А.А., Покровский Б.Г., Стрельцова Г.Д. и др. Вариации изотопного состава углерода и кислорода в нижне-среднедевонских отложениях на юго-западе Воронежской антеклизы // Літасфера. 2021. Т. 2(55). С. 80–94.
- Никаноров А.М., Федоров Ю.А. Стабильные изотопы в гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 247 с.
- Покровский Б.Г., Зайцев А.В., Буякайте М.И., Дронов А.В. S–O–Sr–S-изотопная геохимия и хемотратиграфическая корреляция ордовикских отложений Вилюйской структурно-фациальной зоны, Сибирская платформа // Литология и полезные ископаемые. 2022. № 6. С. 570–596.
- Покровский Б.Г., Зайцев А.В., Дронов А.В. и др. Геохимия изотопов С, О, S, Sr и хемотратиграфия отложений ордовика в разрезе р. Мойеро, север Сибирской платформы // Литология и полезные ископаемые. 2018. № 4. С. 310–336.
- Родионова Г.Д., Умнова В.Т., Кононова Л.И. и др. Девон Воронежской антеклизы и Московской синеклизы. М.: Изд-во Воронежского ун-та, 1995. 265 с.
- Ронов А.Б. Стратисфера, или осадочная оболочка Земли (количественное исследование). М.: Наука, 1993. 144 с.
- Сорокин В.С., Лярская Л.А., Савваитова Л.С. и др. Девон и карбон Прибалтики. Рига: Зинатне, 1981. 502 с.
- Стратиграфические схемы докембрийских и фанерозойских отложений Беларуси: объяснительная записка / Ред. С.А. Кручек, А.В. Матвеев, Т.В. Якубовская и др. Минск: ГП “БелНИГРИ”, 2010. 282 с.
- Толстошеев В.И., Шиманович В.М., Кручек С.А., Сахарук П.О. Геохимические особенности минеральных вод отложений нижней части платформенного чехла Гомельской структурной перемычки и сопредельных территорий // Літасфера. 2019. Т. 1(50). С. 116–135.
- Фор Г. Основы изотопной геологии / Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 590 с.
- Шванов В.Н., Фролов В.Т., Сергеева Э.И. и др. Систематика и классификации осадочных пород и их аналогов. СПб.: Недра, 1998. 352 с.
- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R. et al. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. // Chemical Geology. 1980. V. 28. P. 199–260.
- Denison R.E., Korpnick R.B., Burke W.N. et al. Construction of the Silurian and Devonian seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve // Chemical Geology. 1997. V. 140. P. 109–121.
- Edwards C.T., Saltsman M.R., Leslie S.A. et al. Strontium isotope ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) stratigraphy of Ordovician bulk carbonate: Implications for preservation of primary seawater values // Geol. Soc. Amer. Bull. 2015. V. 127. P. 1275–1289.
- Fricke H.C., O’Neil J.R. The correlation between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of meteoric water and surface temperature: its use in investigating terrestrial climate change over geologic time // Earth Planet. Sci. Lett. 1999. V. 170. P. 181–196.
- Grossman E. L. Oxygen Isotope Stratigraphy // The Geologic Time Scale 2012 / Eds F.M. Gradstein, J.G. Ogg, M.D. Schmitz, G.M. Ogg. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2012. V. 1. Ch. 10. P. 181–206.
- Grossman E.L., Joachimski M.M. Oxygen Isotope Stratigraphy // The Geologic Time Scale 2020 / Eds F.M. Gradstein, J.G. Ogg, M.D. Schmitz, G.M. Ogg. Amsterdam, Oxford, Cambridge (MA, US): Elsevier, 2020. V. 1. Ch. 10. P. 279–307.
- Jarvis I., Gale A.S., Jenkyns H.C., Pearce M.A. Secular variation in Late Cretaceous carbon isotopes: a new $\delta^{13}\text{C}$ carbonate reference curve for the Cenomanian–Campanian (99.6–70.6 Ma) // Geological Magazine. 2006. V. 143(5). P. 561–608.
- Joachimski M.M., van Geldern R., Breisig S. et al. Oxygen isotope evolution of biogenic calcite and apatite during the Middle and Late Devonian // International Journal of Earth Sciences. 2004. V. 93(4). P. 542–553.
- Kampschulte A., Strauss H. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic sea water based on the analysis of structurally substituted sulphate in carbonates // Chemical Geology. 2004. V. 204. P. 255–286.
- McArthur J.M., Howarth R.J., Shields G.A., Zhou Y. Strontium Isotope Stratigraphy // The Geologic Time Scale 2020 / Eds F.M. Gradstein, J.G. Ogg, M.D. Schmitz, G.M. Ogg. Amsterdam, Oxford, Cambridge (MA, US): Elsevier, 2020. V. 1. Ch. 7. P. 211–238.
- Paytan A., Yao W., Faul K.T., Gray E.T. Sulfur Isotope Stratigraphy // The Geologic Time Scale 2020 / Eds F.M. Gradstein, J.G. Ogg, M.D. Schmitz, G.M. Ogg. Amsterdam,

Oxford, Cambridge (MA, US): Elsevier, 2020. V. 1. Ch. 9. P. 259–278.

Rozanski K., Araguas-Araguas L., Gonfiantini R. Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation // *Climate Change in Continental Isotope Records*, Geophysical Monograph Series / Eds P.K. Swart et al. Washington DC: AGU, 1993. V. 78. 36 p.

Van Geldern R. Carbon, oxygen and strontium isotope records of Devonian brachiopod shell calcite // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2006. V. 240(1–2). P. 47–67.

Veizer J., Ala D., Azmy K. et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater // *Chemical Geology*. 1999. V. 161. P. 59–88.

C, O, S, Sr-Isotopes in the Osveya Horizon Deposits of the Lower Eifelian on the Territory of Belarus

A. A. Makhnach^{1, *}, B. G. Pokrovsky^{2, **}, O. V. Murashko¹

¹State Enterprise “Research and Production Centre for Geology” Branch “Institute of Geology”, acad. Kuprevich str., 7, Minsk, 220141 Belarus

²Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia

*e-mail: amakhnach1951@gmail.com

**e-mail: pokrov@ginras.ru

The complex interpretation of distribution of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in carbonates, $\delta^{34}\text{S}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in gypsum from the Osveya horizon (Lower Eifelian) on the territory of Belarus showed that significance of diagenetic isotope signals is low and variations of the values can be consistently explained within a sedimentation model. Along with intervals of sections with standard marine $\delta^{13}\text{C}$ values, there are negative excursions of the parameter (up to $-7\ldots-11\text{‰}$) marking segments of sequence with carbonate-sulphate rocks and smaller scale sulphate manifestations. The excursions correspond to evaporite episodes when the basin shallowed and, probably, dismembered into separate ponds. This led to increasing the role of continental water enriched with soil carbon in the geochemical system of sedimentation due to the land runoff activation and/or shallowing. Continental water could come from for a long time exposed land areas where the Eifelian deposits are absent until now as well as from periodically existing islands. Oxygen isotopic composition does not react to $\delta^{13}\text{C}$ negative excursions by similar shifts due to the possible absence of significant difference between the $\delta^{18}\text{O}$ values of atmospheric precipitation, giving rise to land water, and seawater in low latitudes where the territory of Belarus was situated in the Devonian. In 40% of the studied samples, the $\delta^{18}\text{O}$ values range from -4 to -2‰ , corresponding to the Eifelian “plateau” ($\sim-3\text{‰}$) in the generalized chemostratigraphic curve in the generalized chemostratigraphic curve constructed using calcite of brachiopod shells from several regions of the world. The $\delta^{18}\text{O}$ values higher than -2‰ (44% of cases), probably, are the result of water evaporation, while figures $< -2\text{‰}$ (16%) which may decrease up to $-7.0\ldots-9.5\text{‰}$ at the peaks of evaporite episodes, are caused by water heating (sometimes very significant) during the basin shallowing. The activation of continental water role accompanying evaporite episodes is supported by the fact that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the Osveya horizon gypsum (0.708402–0.708742) is much higher than that of the Eifelian seawater according to a global estimate (0.70772), while $\delta^{34}\text{S}$ of gypsum (15.5–21.2‰) in more than a half of the analyzed samples is lower than figures characteristic of the Middle Devonian seawater sulphate (19–20‰).

Keywords: Isotope geochemistry, Lower Eifelian, Belarus.

УДК 553.068.56

ЛОКАЛЬНЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИБРЕЖНО-МОРСКИХ РЕДКОМЕТАЛЛЬНО-ТИТАНОВЫХ РОССЫПЕЙ

© 2023 г. А. В. Лаломов^{a, b, *}

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

^bПермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: lalomov@mail.ru

Поступила в редакцию 29.01.2023 г.

После доработки 16.02.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

Для создания поисково-ориентированной геолого-динамической модели, позволяющей прогнозировать перспективы россыпной редкометалльно-титановой минерализации, были проанализированы локальные факторы формирования прибрежно-морских редкометалльно-титановых россыпей, исследовано их влияние на структуру, состав, локализацию россыпных концентраций в пределах бассейнов осадконакопления, а также динамическое взаимодействие этих факторов в процессе образования продуктивных отложений. Опираясь на работы предыдущих исследователей, детально разработавших вопросы контроля формирования этих россыпей на историко-геологическом и региональном структурно-тектоническом уровне, создана качественная модель формирования россыпных концентраций на локальных площадях ранга районов, узлов, полей и конкретных россыпных тел, что может являться основой для создания поисково-ориентированной модели месторождения и планирования поисково-оценочных работ. Среди факторов россыпеобразования выделены гидродинамический — характеризующий типы и механизмы россыпных концентраций (литоральный и сублиторальный) в пределах динамически активной прибрежной зоны; литодинамический — зависящий от абразионно-аккумулятивного режима побережья и параметров вдольберегового потока наносов; структурно-динамический — определяющий возможность образования промышленно значимых продуктивных отложений и их локализацию; и фактор трансгрессивно-регрессивного режима бассейна, который определяет структуру россыпных тел и их трансформацию на постседиментационном этапе. Крупные экономически значимые редкометалльно-титановые россыпные месторождения формируются только в условиях совместной реализации положительного потенциала указанных факторов. Разработанная качественная модель может служить основой для процесса цифровизации прогноза россыпной редкометалльно-титановой минерализации.

Ключевые слова: россыпи, титан, цирконий, редкие металлы, факторы россыпеобразования.

DOI: 10.31857/S0024497X23700143, **EDN:** VSMWBY

Редкометалльно-титановые россыпи (РТР), известные в литературе также как титано-циркониевые, циркон-ильменитовые, комплексные прибрежно-морские россыпи тяжелых минералов (ТМ), heavy mineral placers, heavy mineral sands, являются основным мировым источником титанового (70%) и циркониевого (95%) сырья, а также ряда других попутных минералов. В настоящее время в мире разрабатываются месторождения, расположенные преимущественно на современных океанических побережьях Австралии, Индии, Северной Америки, юго-восточной Африки и Бразилии. Из эксплуатируемых в мире коренных объектов наиболее известны Лак Тио в Канаде с содержанием 28–32% TiO₂ и Телнес в Норвегии с содержанием

16–18% TiO₂. Находящиеся в распределенном фонде российские коренные объекты содержат существенно более бедные руды: Медведовское 7.03%, Большой Сейм — 7.67% [Государственный ..., 2021]. Крупные российские титановые объекты (Ярега и Пижемское на Тимане), долгое время относимые к россыпям, в настоящее время рассматриваются как коренные фреато-магматические с глубинным эндогенным источником рудного вещества [Макеев и др., 2022]. Содержание TiO₂ в рудах Пижемского месторождения 4.27%, в рудах Ярегского месторождения — 10.44%, но его руды являются трудно обогащаемыми.

Особенность российских месторождений состоит в том, что все известные у нас промыш-

ленные россыпные объекты, расположенные в пределах палеобассейнов Восточно-Европейской платформы и Западно-Сибирской плиты, относятся к формации ископаемых преимущественно прибрежно-морских россыпей, что влияет на методы проведения научно-исследовательских, прогнозно-поисковых, геологоразведочных и эксплуатационных работ [Патык-Кара, 2008]. Россыпные запасы составляют 3% от общероссийских балансовых запасов по титану и примерно 30% по цирконю [Государственный ..., 2021]. Но, во-первых, коренные объекты во многих случаях обладают труднообогатимыми рудами с низкими содержаниями полезного компонента, часто расположенными в удаленных труднодоступных районах, а, во-вторых, запасы россыпных месторождений достаточны для обеспечения текущих на уровне 2020 г. потребностей России на 50 лет по титану и 374 г. по цирконю.

Работами С.И. Гурвича и А.М. Болотова [1968], С.Н. Цимбала и Ю.А. Полканова [1975], Г.С. Момджи [1976], С.И. Гурвича [1978], А.Д. Савко [1996], Л.П. Рихванова [2001], Л.З. Быховского [2006, 2010], Н.Г. Патык-Кара [2002, 2008] и многих других исследователей были хорошо проработаны и решены проблемы контроля металлоносности РТР на историко-геологическом и региональном структурно-тектоническом уровнях. Был выявлен региональный характер источников россыпеобразующих минералов и принадлежность бассейнов россыпеобразования к тектонически стабильным областям — шельфовым морям пассивных континентальных окраин и внутренним крупным озерно-морским водоемам. Установлена приуроченность россыпей к главным эпохам развития кор глубокого химического выветривания, связь с зонами гумидного тропического и субтропического литогенеза, в результате чего в бассейны осадконакопления поступали большие объемы химически зрелого выветренного обломочного материала. С точки зрения региональной геологии и минерагении РТР, обобщающим фундаментальным трудом стала последняя монография Н.Г. Патык-Кара “Минерагения россыпей: типы россыпных провинций” [2008], которая подытожила результаты этого этапа исследований.

Выявленные закономерности относились к объектам ранга мегапровинций и провинций. В тоже время, условия, определяющие локализацию и параметры россыпей в пределах россыпных районов, зон, узлов, полей и отдельных месторождений изучены в недостаточной степени.

В первую очередь это касается определения факторов локального контроля россыпной металлоносности и выявления тектонических режимов и механизмов образования промышленных россыпных концентраций, что определяет струк-

туру прибрежно-морских РТР и закономерности их сохранности в ископаемом состоянии. Это необходимо для создания поисково-ориентированной модели месторождения комплексных прибрежно-морских РТР: установление гидродинамических механизмов образования повышенных россыпных концентраций и литодинамических условий, оптимальных для проявления этих механизмов, а также структурно-тектонических обстановок, благоприятных для формирования и сохранности месторождений промышленного масштаба.

Прибрежно-морские РТР являются результатом длительного и многостадийного процесса дифференциации вещества в ходе осадочного процесса, результатом которого является формирование минерально зрелых, хорошо сортированных песчано-алевритовых толщ, обогащенных ТМ повышенной гипергенной устойчивости. Помимо прибрежно-морских, встречаются ильменитовые россыпи ближнего сноса аллювиального генезиса; иногда они имеют важное промышленное значение, как группа Иршинских россыпей Украины, но они существенно отличаются от прибрежно-морских по составу, структуре и условиям образования [Россыпные ..., 1997]. Существующие эоловые РТР генетически и пространственно связаны с прибрежно-морскими.

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИБРЕЖНО-МОРСКИХ РЕДКОМЕТАЛЛЬНО-ТИТАНОВЫХ РОССЫПЕЙ

Основными компонентами РТР является группа титановых минералов (ильменит, титаномагнетит и рутил), лейкоксена, который является композитной фазой, состоящей из сагенитовой решетки рутила и включений кварца, и циркон, все они (кроме лейкоксена) характеризуются высоким показателем гипергенной устойчивости [Шило, 2002; Elsher, 2005]. В ряде случаев в переменных количествах присутствуют монацит, устойчивые алюмосиликаты (дистен и силлиманит), брукит, сфен, гранаты и некоторые другие минералы, накапливающиеся в осадках в результате процессов гипергенеза и седиментогенеза. Иногда отмечается присутствие тонкого и мелкого золота [Матвеева и др., 2006] и алмазов [Черешинский, 2006].

В результате длительной истории существования в зоне гипергенеза под действием процессов выветривания, транспортировки и многократного переотложения материал, слагающий РТР, освобождается от неустойчивых компонентов, вследствие чего формируется новая минеральная ассоциация, состав которой определяется сходными физическими, химическими и гидродинамическими свойствами входящих в нее минералов.

Среди различных минеральных типов россыпных месторождений РТР выделяются также тем, что они — единственная группа россыпей, для которых имеет значение не столько тип источника питания, сколько объем переработанных пород, содержащих рудные минералы, степень их дезинтеграции и благоприятные гидро- и литодинамические условия бассейна осадконакопления [Паттык-Кара, 2008].

Отличительной особенностью вещественного состава прибрежно-морских РТР является хорошая сортированность вмещающего средне-мелкопесчаного — крупноалевритового материала и мелкие размеры полезных компонентов: ТМ содержатся в классе крупности 0.25–0.05 мм. В результате длительного и многоэтапного сосуществования в ходе процессов седиментогенеза ТМ и обломочные частицы вмещающих пород обладают одинаковой гидравлической крупностью (скоростью падения в водной среде), что во многом определяет специфику процессов образования этого типа россыпей.

Классический механизм образования россыпей ТМ основывается на разной гидравлической крупности россыпеобразующих компонентов и вмещающих пород [Шило, 2002]. В условиях одинаковой гидравлической крупности (равнопадаемости) образование концентраций ТМ происходит за счет разницы срывающих скоростей для разных частиц на поверхности осадка в придонном потоке [Лаломов, Таболич, 2011]. По мере нарастания скорости водной среды в придонном слое последовательно возникают следующие обстановки:

- 1) отсутствие движения частиц осадка;
- 2) начало движения легких частиц по поверхности;
- 3) начало движения тяжелых частиц по поверхности с переходом легких частиц во взвесь;
- 4) переход всего донного материала во взвешенное состояние.

Вторая и третья обстановки способствует возникновению остаточной и динамической концентрации, в четвертом случае происходит разрушение возникших концентраций. При выпадении из потока концентрирования ТМ не происходит в силу одинаковой гидродинамической крупности частиц. Для типичного мелкопесчаного-крупноалевритового размера частиц россыпеобразующих минералов и вмещающих отложений РТР, граничные скорости придонного потока для образования концентраций ТМ варьируют в пределах 10–25 см/с [Лаломов, Таболич, 2011]. Это обуславливает достаточно узкие рамки гидродинамических обстановок возникновения и литологические характеристики РТР.

ОСНОВНЫЕ ЛОКАЛЬНЫЕ ФАКТОРЫ РОССЫПЕОБРАЗОВАНИЯ

Региональные вещественные, палеоклиматические и тектонические факторы определяют принципиальную возможность образования РТР — наличие россыпеобразующих минералов в зоне денудации, разрушение неустойчивых минералов, сопровождаемое высвобождением и обогащением устойчивых в корях выветривания, а также умеренные тектонические режимы, способствующие длительному выветриванию в зоне сноса и многократному переотложению и обогащению ТМ в зоне аккумуляции. При этом наличие в этих областях прибрежно-морских россыпей с промышленными параметрами определяется наличием и благоприятным соотношением локальных геолого-динамических факторов.

Локальные факторы образования прибрежно-морских РТР можно объединить в четыре основных группы [Лаломов, 2011]:

- гидродинамические;
- литодинамические;
- структурно-динамические;
- трансгрессивно-регрессивные.

Гидродинамический фактор определяет как саму возможность образования РТР, так и тип возникающих россыпных объектов. Важную роль здесь играет наличие в гидродинамически активной зоне бассейна осадконакопления двух механизмов и соответствующих областей образования россыпных концентраций.

В прибрежной зоне скорость придонного потока возрастает от нижней границы волнового воздействия, где глубина соответствует приблизительно половине длины волны открытого моря (глубина H_0 , точка X_0), до зоны обрушения волны и забурунивания ($H_{кр}$, $X_{кр}$), и уменьшается до нуля в конце зоны заплеска в верхней части пляжа (X_{max}) (рис. 1).

Учитывая узкий интервал придонных скоростей, благоприятных для образования концентраций ТМ, можно выделить две россыпеобразующих зоны: литоральную (пляжевую) и мелководно-морскую с умеренной гидродинамикой (сублитораль).

Эти зоны россыпеобразования имеют существенные различия по литологическому составу вмещающих отложений и россыпеобразующих компонентов, по морфологии образуемых россыпных проявлений и по механизмам концентрации ТМ.

Зона литорали характеризуется относительно крупными размерами ТМ (в большинстве случаев их основная часть содержится в классе 0.25–0.1 мм), пониженной глинистостью отложений и узкой (ограниченной зоной заплеска), вытянутой вдоль береговой линии, часто невыдержанной по про-

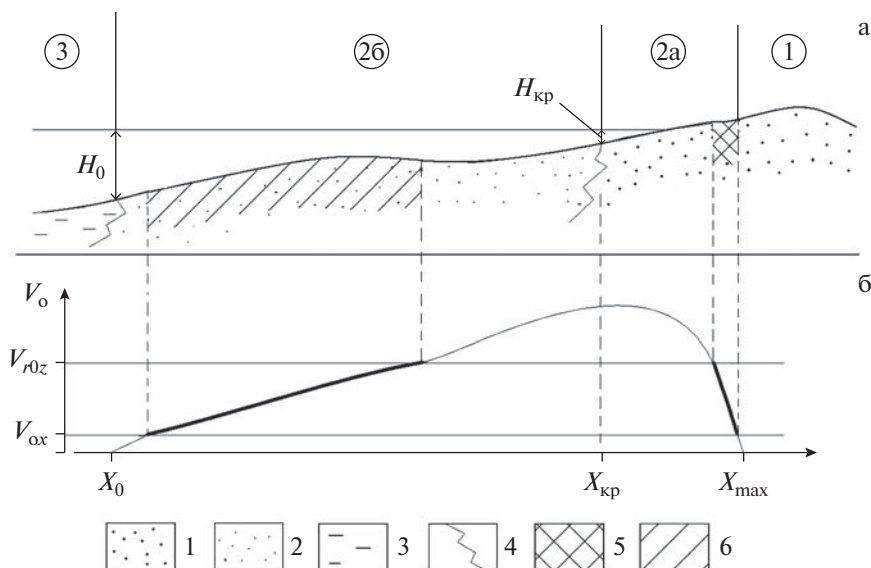


Рис. 1. Схема россыпеобразования прибрежно-морских РТР в береговой зоне бассейна ([Лаломов, 2011] с изменениями).

а — схематический поперечный профиль береговой зоны: 1 — область надводного пляжа выше области волнового воздействия; 2 — область гидродинамического воздействия: 2а — зона литорали, 2б — зона мелководья с умеренной гидродинамикой (сублитораль); 3 — область крайне слабого волнового воздействия; H_0 — максимальная глубина волнового воздействия; $H_{кр}$ — глубина зоны бурунов и разрушения волны;

б — качественный график распределения придонных скоростей (V_0) на поперечном профиле береговой зоны с динамическими границами концентрации ТМ. V_{0x} — минимальная срывающая скорость для безрудных частиц; V_{0z} — скорость перехода во взвесь частиц ТМ; X_0 — точка начала воздействия потока на донные осадки; $X_{кр}$ — точка зоны бурунов с максимальными скоростями; X_{max} — конец зоны заплеска.

1 — пески средне-мелкозернистые; 2 — пески тонкозернистые — грубые алевриты; 3 — алеврит мелкозернистый; 4 — фациальные границы литологических разностей осадков; 5 — концентрации ТМ в литоральной зоне; 6 — концентрации ТМ в зоне мелководья.

стиранию формой россыпных проявлений. Содержание ТМ в пляжевой зоне могут достигать десятков процентов (сотен килограмм на кубический метр). В зарубежной литературе они характеризуются как “beach” или “strand placers” [Row, Whitehouse, 2003]. Типичным примером этого типа является современная литоральная россыпь Чавара в Индии [Sitdikova et al., 2017], или сарматские (миоценовые) россыпные тела ископаемого Малышевского месторождения Украины [Ганжа и др., 2019].

В зоне мелководья концентрируются преимущественно ТМ класса менее 0.1 мм, во вмещающих отложениях отмечается повышенное содержание глинисто-алевритовых классов, россыпные проявления имеют пространственно более выдержанную и более изометричную форму, что соответствует параметрам сублиторальных фаций. Содержание полезных компонентов в россыпях сублиторали, как правило, меньше, чем на пляже, при этом запасы месторождений значительно больше. В формировании россыпей этого типа основную роль играют придонные течения ветро-волновой природы. В зарубежной литературе они называются “off-shore placers”. К этому типу относятся месторождения-гиганты, такие

как WIM-150 в Австралии [Hou et al., 2009] и Центральное в Восточно-Европейской редкометалльно-титановой мегапровинции [Левченко, 2006].

При весьма широком спектре гидродинамических обстановок можно выделить три режима, которые определяют основные условия россыпеобразования.

1. При устойчивом активном гидродинамическом режиме акватории при преобладании в зоне литорали волнения типа зыби, а в зоне мелководья течений ветро-волновой природы, в бассейне наблюдаются россыпи полного профиля, в которых более крупные классы ТМ концентрируются в зоне палеопляжа, относительно мелкие — в зоне сублиторали.

2. В замкнутых окраинных и внутренних бассейнах с неустойчивым гидродинамическим режимом преобладающим типом являются волнения штормовой природы. Нерегулярные параметры волн не способствуют устойчивому концентрированию ТМ, поэтому россыпи литоральной зоны в таких условиях не образуются или представлены невыдержанными телами с невысоким и неравномерным содержанием полезного компонента. При этом на мелководье присутствуют постоянно



Рис. 2. Гидродинамический фактор образования прибрежно-морских РТР.

1 – положительное действие фактора; 2 – нейтрально-отрицательное действие фактора.

действующие течения ветро-волновой природы, которые создают условия для концентрации ТМ в зоне сублиторали.

3. Отсутствие регулярного установившегося гидродинамического воздействия обоих типов (устойчивых волнений и течений) неблагоприятно влияет на потенциал бассейна россыпеобразования.

Таким образом, гидродинамика бассейна определяет принципиальную возможность россыпеобразования и тип формируемых россыпей на поперечном по отношению к береговой линии профиле бассейна (рис. 2).

Гидродинамический режим действует как в масштабе россыпных тел и месторождений, так и в микромасштабе в пределах водоемов, размеры которых измеряются метрами и десятками метров (рис. 3), что указывает на возможность экспериментального моделирования процесса образования РТР.

Литодинамический фактор определяет динамическое состояние береговой зоны и локализацию россыпных тел по простиранию побережья в зависимости от его абразионно-аккумулятивного состояния. Литодинамический фактор определяет соотношение баланса поступающего и выносимого в элементарной ячейке береговой зоны обломочного материала. В случае, когда вынос материала преобладает над поступлением, наблюдается дефицит наносов, вследствие чего преобладает абразия берега и подводного берегового склона. В этой ситуации на участке поступления во вдольбереговой поток россыпеобразующих ТМ (такая ситуация возникает в зоне дельтовых выносов или выходов в абрадируемом клифе отложений промежуточных коллекторов) может наблюдаться образование повышенных концентра-

ций ТМ за счет выноса глинистой составляющей и, в меньшей мере, шлихования в волноприбойном потоке [Лаломов и др., 2016].

Такой механизм характерен, в первую очередь, для классических россыпей ближнего сноса (в основном, золота, касситерита и минералов платиновой группы), но для РТР, в большинстве случаев, дефицит наносов на участках абразии неблагоприятен для концентрирования ТМ: если в зоне источника (зона палеодельты или размываемого промежуточного коллектора) возможно некоторое увеличение концентраций, как правило, не достигающее промышленных значений, то вне зоны источника идет разбавление потока наносов нерудным материалом и концентрация россыпеобразующих компонентов в потоке уменьшается.

На участках транзита наблюдается совпадение емкости и мощности потока наносов, что приводит к стабилизации береговой линии. При установившемся режиме создается модель “трубы”, в которой осредненная концентрация ТМ в потоке в первом приближении не меняется.

Наиболее благоприятной для образования прибрежно-морских РТР является зона аккумуляции, где наблюдается торможение потока наносов и возрастает интенсивность обогащения осадка ТМ за счет процессов шлихования, что приводит к значительному увеличению содержания россыпеобразующих минералов (рис. 4).

При этом в условиях однонаправленного потока определяющую роль играет экспозиция береговой линии по отношению к преобладающему ветроволновому воздействию. Когда оно направлено под острым углом к берегу (α близко к 45°), мощность потока достигает максимальных величин, процесс шлихования сопровождается значительным смещением отложений по потоку вдоль



Рис. 3. Естественно-природная модель образования двух типов россыпных концентраций тяжелых минералов (пляжевой и мелководной) в водоеме в песчаном карьере (Зауральский россыпной район). 1 – зона поступления материала “дельта”, 2 – “пляжевая” концентрация, 3 – “мелководная” концентрация (фото А.В. Лаломова).



Рис. 4. Литодинамический фактор образования прибрежно-морских РТР. 1 – положительное действие фактора; 2 – нейтрально-отрицательное действие фактора.

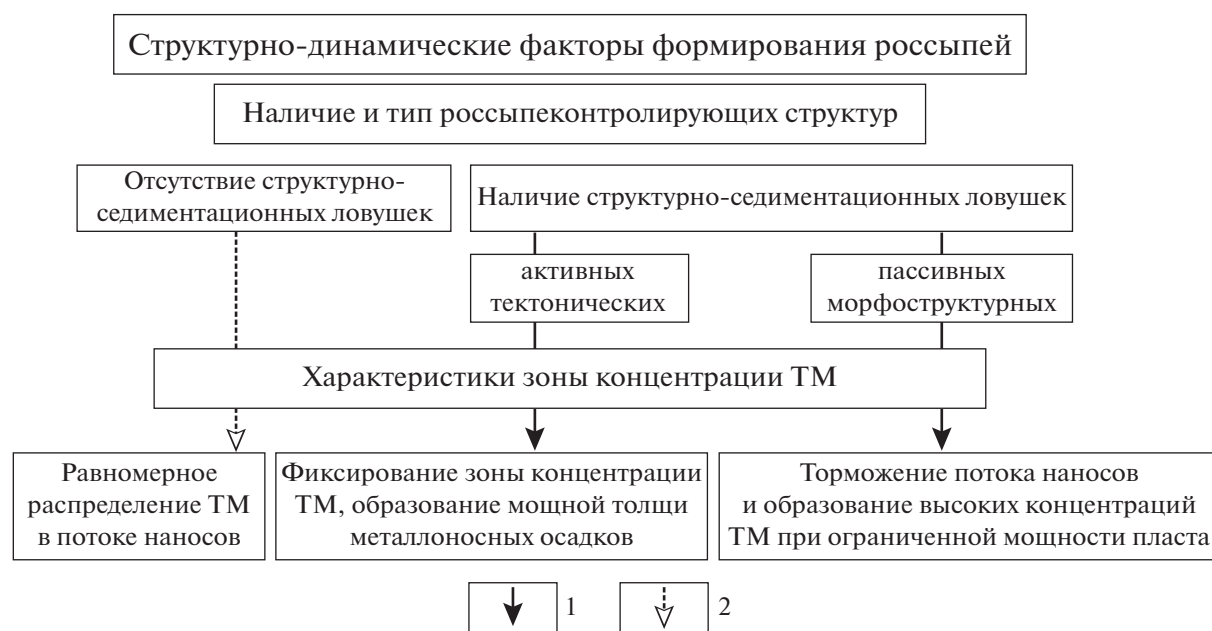


Рис. 5. Структурно-динамические факторы формирования прибрежно-морских РТР.
1 – положительное действие фактора; 2 – нейтрально-отрицательное действие фактора.

берега, что не способствует образованию промышленных россыпных концентраций.

Наиболее благоприятны для образования повышенных шлиховых концентраций в литодинамическом отношении участки направления ветроволнового воздействия по нормали к берегу (α близко в 90°) или в зоне конвергенции (встречном схождении) потоков наносов, где суммарное перемещение и обогащение осадка ТМ максимально по отношению к его результирующему вдольбереговому смещению в потоке. Такая литодинамическая ситуация приводит к многократному перемыву и концентрированию ТМ в потоке без значительного вдольберегового перемещения. Для ископаемых россыпей обстановка экспозиции берега может быть установлена путем создания роз-диаграмм косой слоистости и расчета их асимметрии [Берто и др., 2011], что позволяет учитывать этот фактор при оценке перспектив россыпеобразования палеобассейнов. На перспективность участка указывает строение розы-диаграммы косой слоистости близкое к симметричному.

Таким образом, образование прибрежно-морских РТР наблюдается на участках побережий с аккумулятивным режимом, при котором мощность вдольберегового потока наносов превышает его емкость, в результате чего скорость потока падает, и избыточная часть наносов отлагается в зоне пляжа и подводного берегового склона. При этом наиболее благоприятными являются зоны, где преобладающее ветроволновое воздействие направлено по нормали к берегу или в зонах кон-

вергенции, что способствует многократной переработке обломочного материала без смещения в потоке, устойчивому обогащению и накоплению ТМ в зоне пляжа и подводного берегового склона [Лаломов, 2011].

Структурно-динамические факторы контролируют наличие в области россыпеобразования структур, которые играют роль седиментационных ловушек, определяющих наличие и тип россыпеконтролирующих структур, а также характеристики зоны концентрации ТМ (рис. 5). К ним относятся тектонические структуры (выходы консолидированного основания платформ и сводово-купольные структуры осадочного чехла), наличие в геологическом строении побережья более устойчивых в эрозионном отношении вулканогенных, магматогенных или метаморфических пород, аккумулятивные формы (дельтовые выступы речных водотоков), биогенные образования рифовых массивов, а также другие возможные структуры, нарушающие монотонное строение побережья.

При наличии благоприятных факторов для образования прибрежно-морских РТР, но монотонном строении побережья образуется “модель трубы”: металлоносный материал смещается во вдольбереговом потоке наносов без существенного концентрирования и накопления до тех пор, пока не происходит нарушение монотонности, вызванное наличием структурно-седиментационной ловушки. В таких зонах происходит не только обогащение отложений ТМ, но и накопле-

ние промышленно значимых по объему россыпных тел.

Такая ситуация является частным случаем общей геологической закономерности: месторождения полезных ископаемых формируются, как правило, в условиях нарушения монотонности вмещающей среды и/или протекающих в ней процессов.

Все структурно-седиментационные ловушки можно разделить на пассивные и активные по отношению к геоморфологическому строению и литодинамическим процессам побережья.

Пассивный тип структурных ловушек связан с жесткими фиксированными блоками, в пределах которых тектонические движения отсутствуют (морфоструктурные ловушки). Изменение ориентировки береговой линии, обусловленное наличием в береговой зоне выходов устойчивых к абразии пород, дельтовых выступов рек и рифовых массивов изменяет экспозицию берега и несущую способность потока. Происходит торможение потока и, вследствие этого, интенсивный перемыв материала в береговой зоне и концентрация ТМ в небольших по мощности, но богатых по содержанию продуктивных пластах.

Типичными морфоструктурными ловушками пассивного типа являются береговые выступы, расположенные на побережье Восточно-Австралийской россыпной провинции, представленные дельтовыми выносами рек и массивами третичных базальтов. Практически все прибрежно-морских РТР современного побережья этой провинции, локализованные в пределах дугообразных участков побережья, так или иначе связаны с пассивными ловушками морфоструктурного типа [Hughes, 1990]. Для россыпей Бешпагирской группы Ставропольского россыпного района роль морфоструктурной ловушки играли мшанковые органогенные постройки обрамления Ставропольского свода [Бойко, 2004].

К активным ловушкам относятся области дифференцированных тектонических движений в обрамлении сводово-купольных структур, где на продолжительный срок (по отношению к трансгрессивно-регрессивным процессам) происходит фиксация пространственной позиции фациально-литодинамических зон (структурно-тектонические ловушки). Во внутренних частях поднятий, где преобладают умеренно-положительные неотектонические (палеотектонические) движения, на длительный период фиксируются обстановки денудации, где происходит разрушение и снос в береговую зону слабо металлоносного материала промежуточных коллекторов. На периферии поднятий в зоне литорали и прибрежного мелководья в области преобладания нейтрально-отрицательных движений происходят перемыв, обогащение и аккумуляция россыпеобразующего

материала, что приводит к образованию не всегда богатых, но значительных по мощности толщ продуктивных отложений.

Примерами влияния структурно-тектонических ловушек активного типа является Умыттинская россыпь Зауральского россыпного района, связанная с положительными тектоническими структурами Лемьинского и Северо-Умыттинского куполов, образовывавшими выступ береговой линии олигоценного бассейна (рис. 6) [Лаломов и др., 2017].

Отсутствие структурно-седиментационных ловушек приводит к рассеянию сформированных россыпных концентраций в области миграции береговой линии. В береговой зоне бассейнов происходит концентрирование ТМ, но в результате значительного смещения зоны россыпеобразования промышленных (по объему запасов и мощности пласта) залежей не образуется; в строении прибрежно-морских отложений палеобассейна мы встречаем либо общую непромышленную зараженность тяжелыми россыпеобразующими минералами, либо относительно обогащенный, но небольшой по мощности рудный пласт, отвечающий периоду стабилизации береговой линии.

Таким образом, структурно-динамический фактор определяет локализацию и процесс формирования промышленных по запасам прибрежно-морских РТР в условиях благоприятной гидро- и литодинамической обстановки.

Трансгрессивно-регрессивный режим бассейна россыпеобразования и его особенности влияют на структуру продуктивного пласта, характер постседиментационных преобразований и консервации сформированных россыпных объектов в условиях трансгрессивно-регрессивных режимов различного знака и периодичности, что, в конечном итоге, определяет структуру и степень сохранности ископаемых прибрежно-морских РТР (рис. 7).

Хотя весь процесс от дезинтеграции и мобилизации вещества в корях выветривания, осложненный образованием промежуточных коллекторов, может занимать время, сопоставимое с продолжительностью геологических периодов, непосредственный процесс формирования толщи продуктивных отложений может происходить в ограниченные сроки. В таких условиях можно выделить четыре характерных трансгрессивно-регрессивных режима: образование россыпей на стадии развития трансгрессий или регрессий, имеющих монотонный характер, а также осложненный колебательными движениями или фазами стабилизации.

В условиях монотонных трансгрессивно-регрессивных изменений уровня бассейна при отсутствии структурно-седиментационных ловушек происходит последовательное смещение зо-

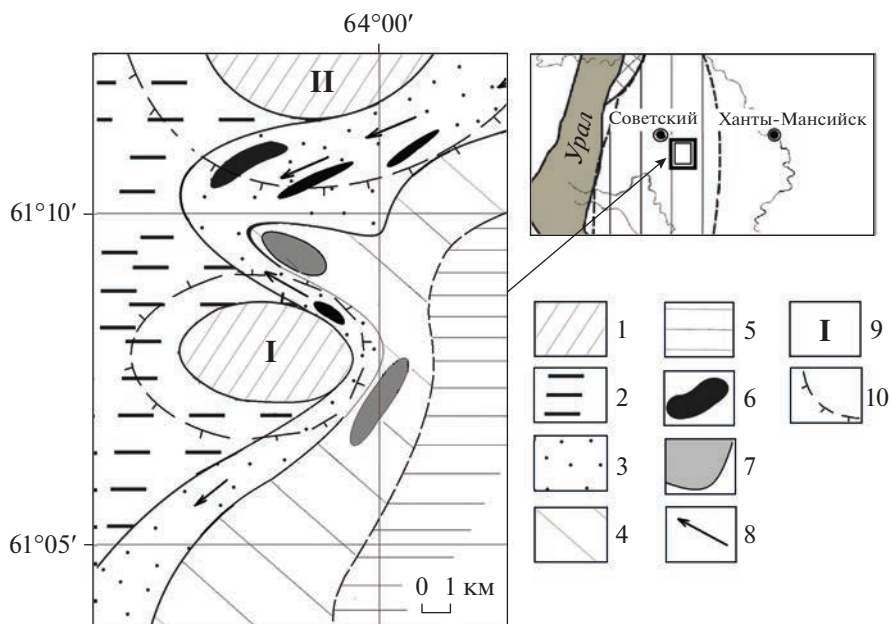


Рис. 6. Фациально-литодинамическая схема района Умытинской россыпи с элементами россыпной металлоносности ([Лаломов и др., 2017] с изменениями).

1 – среднекуртамышский комплекс (олигоцен): отложения промежуточного коллектора; 2–5 – верхнекуртамышский комплекс (олигоцен): 2 – зона палеodelты, 3 – зона литорали, 4 – зона динамически активного мелководья, 5 – зона мелководья с умеренной гидродинамикой; 6, 7 – повышенные россыпные концентрации: 6 – литорального типа, 7 – мелководного типа; 8 – направления вдольберегового потока наносов; 9 – сводово-купольные структуры; I – Лемьинский купол, II – Северо-Умытинский купол; 10 – границы сводово-купольных структур на уровне подошвы продуктивных отложений.



Рис. 7. Трансгрессивно-регрессивный режим бассейна россыпеобразования.

1 – положительное действие фактора; 2 – нейтрально-отрицательное действие фактора.

ны россыпеобразования, при этом формируется маломощный слабо металлоносный слой, имеющий широкое распространение.

Более благоприятными являются ситуации, когда на фоне общей трансгрессии или регрессии бассейна происходят колебательные движения

уровня или периодическая стабилизация береговой линии.

При общем преобладании трансгрессивного режима в процессе повышения уровня бассейна происходит накопление металлоносных отложений, которые перебиваются и обогащаются во

время последующего стабилизационного или регрессивного эпизода. Следующая за ним трансгрессивная фаза колебаний захоранивает обогащенный слой и перекрывает его новой толщей слабо металлоносных осадков, которые впоследствии также могут быть частично перемыты и обогащены. В результате этого образуется достаточно мощный (десятки метров) россыпной пласт сложного строения, в котором обогащенные прослои чередуются со слабо металлоносными, не подвергшимися переработке на фазе регрессии. Примером такой обстановки является россыпь Центральная Восточно-европейской мегапровинции [Патык-Кара и др., 2004].

При смещении береговой линии соответственно смещаются и зоны россыпеобразования. В результате этого один россыпной пласт может распространяться на разные стратиграфические уровни, а в вертикальном разрезе мы встречаем ту же фациальную зональность, что и в горизонтальном. Выявленная закономерность строения россыпей отражает закон смены фаций Головкинского (одинаковой смены фациальной зональности по простираанию толщи и в вертикальном направлении) применительно к россыпям. При трансгрессивном режиме нижний пласт несет черты россыпи литорали, верхний — мелководных фаций [Лаломов и др., 2010а].

В условиях преобладания регрессивного режима на фоне умеренных колебательных движений металлоносные отложения перемиываются и переоткладываются на более низкий уровень. Пляжевые россыпи при регрессии бассейна сохраняются в пределах аккумулятивных береговых террас или переотлагаются в зону нового пляжа за счет процессов эрозии приморской суши. В случае сохранности береговых террас россыпи палеопляжей образуют серию ступенеобразно расположенных россыпных тел, фиксирующих уровни стояния палеобассейна. В ископаемом состоянии такие россыпи (Гингко, Уимен и др.) известны в пределах бассейна Марри-Бейсин, Австралия [Towner, 1996; Mason, 1999].

Оказавшиеся в зоне литорали в результате регрессии мелководные отложения повторно перемиываются, ТМ дифференцируются по степени крупности, при этом более крупные (как правило, больше 0.1 мм) остаются в зоне литорали, мелкие зерна ТМ выносятся на мелководье, где образуют новые маломощные, но относительно богатые сублиторальные россыпные тела.

ВЗАИМООТНОШЕНИЕ И ВЗАИМОСВЯЗЬ ВЫДЕЛЕННЫХ ФАКТОРОВ РОССЫПЕОБРАЗОВАНИЯ

Наличие РТР с промышленными параметрами определяется не только положительным влиянием

отдельных факторов, но, в первую очередь, их взаимосвязью и оптимальным сочетанием на отдельных этапах развития процесса формирования россыпей. В такой ситуации решение задач прогнозирования РТР на локальном уровне возможно только на основании комплексного изучения геологических обстановок, в пределах которых выявленные факторы соотносятся оптимальным образом, как в пространственном, так и во временном эволюционном плане. В пределах крупных россыпеобразующих областей ранга провинций и районов, существование которых контролируется региональной тектонической структурой, геологическим строением, историей развития и палеоклиматом, конечное образование и локализация россыпных полей, месторождений и отдельных тел происходит только при оптимальном соотношении локальных геолого-динамических условий.

Для каждого из выделенных факторов можно определить свою область преобладающего действия. Так, гидродинамический фактор влияет на дифференциацию обломочного материала преимущественно в поперечном по отношению к береговой линии бассейна направлении.

Этот фактор определяет механизмы дифференциации материала и характеристики образующихся россыпных концентраций.

а) Параметры россыпных тел. Они в значительной мере определяются фациальными особенностями области концентрации тяжелой фракции отложений. Россыпи литоральной зоны обычно представлены удлиненными по направлению палеобереговой линии телами шириной от десятков до первых сотен метров и длиной до первых километров, контрастно выраженными по содержанию на фоне окружающих отложений, где концентрация полезных компонентов близка к фоновым. Так для богатых литоральных сарматских россыпных тел Малышевского месторождения фоновые содержания встречаются на удалении десятков метров от промышленного контура [Цымбал, Полканов, 1975]. Параметры литоральных РТР соответствуют мелким и средним месторождениям с повышенным содержанием полезного компонента.

Россыпи мелководной зоны обычно более выдержаны в пространстве и более изометричны по форме в соответствии с параметрами мелководных фаций. Границы их менее контрастны, для них характерны плавные переходы к вмещающим непромышленным отложениям, где граница месторождений не выражена литологически и устанавливается на основании экономических критериев. Россыпи сублиторали часто образуют крупные и суперкрупные месторождения ископаемых РТР [Патык-Кара, Быховский, 2010].

б) Гидродинамические условия определяют технологические характеристики продуктивного пласта, поскольку от механизма концентрирования ТМ зависит крупность, как вмещающих песчаных отложений, так и тяжелой фракции, а также глинистость осадка. В россыпях литорали концентрируются, как правило, ТМ размером более 0.1 мм, отложения характеризуются более крупным классом песчаного материала и пониженной глинистостью. В россыпях сублиторали ТМ концентрируются в классе 0.1–0.05 мм, в составе вмещающих отложений преобладают мелко-тонкопесчаные — крупноалевритовые классы с повышенным содержанием глинистых частиц до 10–20% [Лаломов и др., 2010б].

Таким образом, при общих благоприятных условиях россыпеобразования регионального масштаба (тектонических, палеоклиматических и др.), гидродинамика бассейна определяет — какой тип россыпных концентраций будет преобладать в пределах исследуемого палеобассейна. При преобладании устойчивого волнового гидродинамического режима и наличии на мелководье придонных течений образуются россыпи полного профиля с присутствием как литоральных, так и сублиторальных фаций. При преобладании неустойчивого волнового воздействия, но наличии течений на мелководье, образуются месторождения, на которых преобладают продуктивные отложения сублиторального типа. При неустойчивой литодинамике акватории промышленных россыпных концентраций не образуется.

Возможно, именно гидродинамический фактор определяет преобладание в пределах Восточно-Европейской и Западно-Сибирской мегапровинций россыпей сублиторального типа, поскольку в существовавших там мелководных морских и крупных озерных бассейнах редко возникали условия для устойчивого волнового воздействия типа “зыби”, которое характерно для открытых океанических бассейнов.

Поскольку гидродинамические условия имеют значительное влияние на параметры и свойства россыпных концентраций, реконструкция гидродинамики палеобассейнов играет весьма важную роль при прогнозировании объемов месторождений, их технологических свойств и планировании параметров геолого-поисковой сети.

Литодинамическая обстановка россыпеобразования, определяемая соотношением емкости и мощности потока наносов, оказывает максимальное влияние в продольном по отношению к береговой линии направлении и определяет локализацию россыпных концентраций по отношению к морфологическим элементам и абразионно-аккумулятивной зональности побережья. В зависимости от действия этого фактора россыпные концентрации, возникающие в гидродинамиче-

ски благоприятных зонах, могут мигрировать в пределах береговой зоны, или, наоборот, образовывать крупные и богатые россыпные тела. В той степени, в какой неоднородности строения побережья (выходы устойчивых к абразии пород, локальные валы и сводово-купольные тектонические структуры, дельтовые выступы рек и т.д.) контролируют литодинамику побережья, они оказывают влияние на процесс россыпеобразования.

Два первых фактора (гидродинамический и литодинамический) определяют россыпеобразование в пределах активного слоя наносов, который, как правило, не превышает 1–2 м, и только структурно-динамический фактор определяет возможность превращения этих россыпных концентраций в промышленные по масштабу запасов месторождения. Создавая условия для долговременной фиксации благоприятных для россыпеобразования обстановок, структурно-динамический фактор определяет — превратятся ли россыпные концентрации активного слоя наносов в крупные по запасам промышленные месторождения или останутся россыпепроявлениями, имеющими исключительно научный интерес. При дифференцированных тектонических движениях в краевых частях сводово-купольных структур, валов, флексурных перегибов, береговая линия стабилизируется на длительный срок, что создает оптимальные условия для образования крупных по запасам и богатых по содержаниям промышленных россыпей полного профиля, в которых присутствуют как литоральные, так и сублиторальные россыпные тела.

Фактор трансгрессивно-регрессивного режима преобразует сформированные россыпные тела, определяя их конфигурацию в результате совместного воздействия эвстатических, тектонических, эрозионно-осадочных и гидродинамических процессов. Вследствие этого, россыпные концентрации, одинаковые по фациально-литодинамическим признакам, в результате преобладающего трансгрессивно-регрессивного режима получают окончательный облик, который мы встречаем, исследуя ископаемые РТР. Большую роль здесь играет соотношение скорости изменения уровня бассейна россыпеобразования со скоростями эрозии приподнятых блоков и накопления материала в пределах зон с нейтрально-отрицательным тектоническим режимом. Оптимальные соотношения возникают в случае, когда поступающий в береговую зону материал успевает перерабатываться в гидродинамически активной зоне, обогащаться и накапливаться в виде промышленного пласта россыпи, что происходит при приблизительно равном равенстве скоростей опускания дна бассейна и осадконакопления [Лаломов, 2011].

Области действия этих факторов частично перекрываются: гидродинамический и структурно-

динамический факторы оказывают влияние на литодинамику, которая, в свою очередь, меняет морфологию побережья и, соответственно, гидродинамический режим. Фактор трансгрессивно-регрессивного режима вместе с структурно-динамическим фактором влияют на формирование промышленных (по объему запасов и мощности пласта) залежей и т.д., но, тем не менее, у каждого из них есть своя максимальная “зона ответственности”, и только совместная реализация положительного потенциала всех факторов приводит к формированию ископаемых россыпных объектов промышленного масштаба [Рундквист, Кравченко, 1996; Laznichka, 1983].

В целом, выделенные факторы формируют многомерную взаимозависимую систему, которую можно охарактеризовать как единый геолого-динамический континуум, в котором первые три фактора отвечают за пространственный контроль россыпной металлоносности, а трансгрессивно-регрессивный — за временные трансформации образованных россыпей в период седиментации и последующей геологической истории. В этой четырехмерной системе координат РТР с промышленными параметрами занимают строго ограниченную область, и при переходе к количественной оценке этих факторов предложенная качественная модель может служить основой для создания цифровой методики прогнозирования потенциала россыпной редкометалльно-титановой минерализации. Аналогичные методики разрабатываются в области цифрового прогнозирования редкометалльных россыпей ближнего сноса [Чефранов и др., 2023] и проявлений коренной золоторудной минерализации [Лаломов и др., 2020; Mami Khalifani et al., 2023].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Редкометалльно-титановые прибрежно-морские россыпи являются основным в мире источником титана и циркония. В настоящее время существует необходимость цифровизации процесса оценки перспектив россыпной металлоносности этого типа. Для России эта проблема осложняется тем, что на территории Восточно-Европейской и Западно-Сибирской мегапровинций присутствуют погребенные ископаемые россыпи, приуроченные, преимущественно, к мезозой-кайнозойским палеобассейнам.

С этой целью в настоящее время разрабатывается качественная поисково-ориентированная геолого-динамическая модель редкометалльно-титанового россыпного месторождения с промышленными параметрами, которая может служить основой для процесса цифровизации прогнозирования.

Для решения этой задачи были проанализированы локальные факторы формирования прибрежно-морских РТР, исследовано их влияние на структуру, состав, локализацию россыпных концентраций в пределах бассейнов осадконакопления, а также динамическое взаимодействие этих факторов в процессе образования продуктивных отложений. Выделенные факторы — гидродинамический, литодинамический, структурно-динамический и фактор трансгрессивно-регрессивного режима бассейна охватывают широкий спектр условий, определяющий перспективы образования прибрежно-морских РТР промышленного масштаба, которые формируются только в результате их оптимального сочетания.

Предложенная качественная модель может служить основой для создания цифровой методики прогнозирования россыпного потенциала россыпной редкометалльно-титановой минерализации.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Берто Г., Лаломов А.В., Тугарова М.А. Реконструкция палеолитодинамических условий формирования кембро-ордовикских песчаников северо-запада Русской платформы // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 1. С. 67–79.
- Бойко Н.И. Титан-циркониевые россыпи Ставрополя // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 6. С. 602–609.
- Быховский Л.З., Тигунов Л.П. Перспективы освоения минерально-сырьевой базы титано-циркониевых россыпей России // Титано-циркониевые месторождения России и перспективы их освоения. М: ИГЕМ РАН, 2006. С. 7–10.
- Ганжа Е.А. Лаломов А.В., Чефранова А.В. и др. Структурно-литологическая геолого-генетическая модель и минеральный состав Краснокутского редкометалльно-титанового россыпного месторождения (Украина) // Литология и полез. ископаемые. 2019. № 6. С. 540–556.
- Государственный доклад “О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году”. М.: ВИМС-ЦНИГРМ, 2021. 568 с.
- Гурвич С.И. Закономерности размещения редкометалльных и оловоносных россыпей. М.: Недра, 1978. 228 с.
- Гурвич С.И., Болотов А.М. Титано-циркониевые россыпи Русской платформы и вопросы поисков. М.: Недра, 1968. 185 с.
- Лаломов А.В., Бочнева А.А., Чефранов Р.М. и др. Литолого-фациальное районирование и титан-циркониевая металлоносность Мансийской и Северо-Сосьвинской площадей Зауральского россыпного района // Литология и полез. ископаемые. 2010а. № 4. С. 370–382.
- Лаломов А.В., Григорьева А.В., Магазина Л.О. Разработка технологии микропалеофациального анализа для

оптимизации поисково-разведочных работ // Разведка и охрана недр. 2010б. № 3. С. 11–17.

Лаломов А.В. Локальные геолого-динамические факторы формирования комплексных прибрежно-морских россыпей тяжелых минералов / Дисс. ... доктора геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 2011. 296 с.

Лаломов А.В., Таболич С.Э. Механизмы формирования концентраций титан-циркониевых минералов прибрежно-морских россыпей сублиторальной зоны // Ученые записки Казанского ун-та. Сер. Естеств. науки. 2011. Т. 153. № 4. С. 232–242.

Лаломов А.В., Таболич С.Э., Чефранов Р.М. Геолого-динамическое моделирование образования прибрежно-морских оловянных россыпей на примере Восточного сектора Арктики России // Геология рудных месторождений. 2016. № 2. С. 120–133.

Лаломов А.В., Левченко Е.Н., Бочнева А.А. Геолого-статистический анализ результатов технологического картирования редкометалльно-титановой россыпи Зауральского россыпного района // Разведка и охрана недр. 2017. № 2. С. 10–17.

Лаломов А.В., Бочнева А.А., Чефранов Р.М. Разработка цифровой системы прогнозирования коренных источников золота по результатам шлихового опробования на примере Вагранского россыпного узла (Северный Урал) // Георесурсы. 2020. № 22(2). С. 67–76.
<https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.67-76>

Левченко Е.Н. Особенности вещественного состава титан-циркониевых россыпей России // Литология и полез. ископаемые. 2006. № 2. С. 134–153.

Макеев А.Б., Брянцианова Н.И., Красоткина А.О. Уникальные титановые месторождения Тимана: проблемы генезиса и возраста // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 275–289.
<https://doi.org/10.31897/PMI.2022.32>

Матвеева К.В., Филиппов В.П., Осауленко О.В. и др. Золотороссыпной потенциал титано-циркониевых месторождений Русской платформы и перспективы его реализации // Титано-циркониевые месторождения России и перспективы их освоения. М.: ИГЕМ РАН, 2006. С. 36–39.

Патык-Кара Н.Г. Россыпи в системе седиментогенеза // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 5. С. 494–508.

Патык-Кара Н.Г. Минерагения россыпей: типы россыпных провинций. М.: ИГЕМ РАН, 2008. 528 с.

Патык-Кара Н.Г., Гореликова Н.В., Бардеева Е.Г. К истории формирования Центрального месторождения титано-циркониевых песков в европейской части России // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 6. С. 585–601.

Патык-Кара Н.Г., Лаломов А.В., Бочнева А.А. и др. Предпосылки формирования титан-циркониевых месторождений Зауральского россыпного района: региональная геолого-эволюционная модель // Литология и полез. ископаемые. 2009. № 6. С. 598–613.

Патык-Кара Н.Г., Быховский Л.З. Размещение крупных титано-циркониевых россыпных месторождений на территории России: факторы регионального контроля // Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН. М.: ИГЕМ РАН, 2010. С. 122–142.

Рихванов Л.П., Кропанин С.С., Бабенко С.А. и др. Циркон-ильменитовые месторождения как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона. Кемерово: ООО “САРС”, 2001. 214 с.

Россыпные месторождения России и других стран СНГ. Минерагения, промышленные типы, стратегия развития минерально-сырьевой базы / Отв. ред. Н.П. Лаверов, Н.Г. Патык-Кара. М.: Научный мир, 1997. 479 с.

Рундквист Д.В., Кравченко С.М. Промышленные суперконцентрации металлов в литосфере // Геология рудных месторождений. 1996. № 3. С. 298–303.

Савко А.Д., Беляев В.И., Иконников Н.Н. и др. Титан-циркониевые россыпи Центрально-Черноземного района. Воронеж: ВГУ, 1995. 148 с.

Цымбал С.Н., Полканов Ю.А. Минералогия титано-циркониевых россыпей Украины. Киев: Наукова думка, 1975. 248 с.

Черешинский А.В. Характеристика алмазов из Волчинской циркон-титановой россыпи // Титано-циркониевые месторождения России и перспективы их освоения. М.: ИГЕМ РАН, 2006. С. 78–81.

Чефранов Р.М., Лаломов А.В., Чефранова А.В. Поисково-ориентированная методика численного прогнозирования редкометалльных россыпей ближнего сноса на примере Ловозерского россыпного района // Геология рудных месторождений. 2023. № 2. С. 138–151.

Шило Н.А. Учение о россыпях. Владивосток: Дальнаука, 2002. 576 с.

Elsher H. Heavy minerals of economic importance. Hannover: BGR Publishers, 2005. 218 p.

Hou B., Keeling J., Reid A. et al. Depositional and Prospective Models of Beach Placers in the Eucla Basin, Southern Australia // Proceedings of the 4-th IGCP-514 conference “Fluvial palaeo-systems: Evolution and mineral deposits” (Guilin, China, 14–18 October, 2009). 2009. P. 32–39.

Laznicka P. Giant ore deposits: a quantitative approach // Global Tect. and Metallogeny. 1983. V. 2. № 1–2. P. 41–63.

Mami Khalifani F., Imamalipour A., Barak S. et al. The Application of Various Mineral Prospectivity Modeling in the Exploration of Orogenic Gold Deposit in Saez-Sardasht Region, Northwest Iran // Lithology and Mineral Resources. 2023. № 4.

Mason T. Exploration to mining – RZM at Wemen // Murray Basin Mineral Sands Conference, Mildura, 21–23 April. 1999. Extended Abstracts. Victoria Park: Australian Institute of Geoscientists, 1999. № 26. P. 70–77.

Row P.S., Whitehouse J. 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.

Several papers on mineral sands, in Geology of the Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea / Ed. F.E. Hughes // Australasian Institute of Mining and Metallurgy Monograph 14. 1990. P. 1587–1609.

Sitdikova L.M., Ibragimov E.A., Vakhin A.V. Mineralogical and geochemical features of the black sands of the southwest coast of India // 17th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2017. Conference proceedings. Bulgaria, Albena, 2017. С. 345–352.

Towner R.R. Australia’s resources of mineral sands – their future diversity the key to prosperity // The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Publication Series. 1996. № 1. P. 375–384.

Local Factors of Coastal-Marine Rare-Metal-Titanium Placers Formation

A. V. Lalomov^{1, 2, *}

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM) RAS,
Staromonetny lane, 35, Moscow, 119017 Russia*

²*Permian State University, Bukireva str., 15, Perm, 614990 Russia*

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

Local factors of formation of coastal-marine rare-metal-titanium placers were analyzed for creation of the search-oriented geological-dynamic model that allows predicting the prospects of rare-metal-titanium placer mineralization. The influence of the factors on the structure, composition, localization of placer concentrations within sedimentation basins, as well as the dynamic interaction of these factors during the formation of productive sediments was investigated. Based on the work of previous researchers who have studied in detail the issues of controlling the formation of these placers at the historical-geological and regional structural-tectonic level, a qualitative model of the formation of placer concentrations on local areas of the rank of districts, clusters, fields and specific placer bodies has been created, which can be the basis for creation of search-oriented model of the deposit and planning exploration and evaluation work. The following factors of the placer formation were studied: hydrodynamic – characterizing the types and mechanisms of placer concentrations (littoral and sublittoral) within the dynamically active coastal zone; lithodynamic – depending on the abrasion-accumulative regime of the coast and the parameters of the long-shore sediment flow; structural–dynamic – determining the possibility of the formation of economically significant productive deposits and their localization; and the factor of transgressive-regressive regime a basin that determines the structure of placer bodies and their transformation at the post-sedimentation stage. Large economically significant rare-metal-titanium placer deposits are formed only in conditions of joint realization of the positive potential of these factors. The developed qualitative model can serve as a basis for the process of digitalization of the forecasting of placer mineralization of this type.

Keywords: placers, titanium, zirconium, rare metals, factors of placer formation.