Вестник Московского университета

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Основан в ноябре 1946 г.

Серия 4 **ГЕОЛОГИЯ**

№ 3 • 2022 • МАЙ–ИЮНЬ

Издательство Московского университета

Выходит один раз в два месяца

СОДЕРЖАНИЕ

Копаевич Л.Ф., Бугрова Э.М., Латыпова М.Р., Гусев А.В., Калмыков Г.А., Калмыков А.Г. Фораминиферы из глиняной пульпы грязевого вулкана Шуго (Таманский полуостров) 3

Ян Х., Соболева Е.В. Роль триасовых нефтегазоматеринских пород в формировании скоплений нефти во впадине Фукан (Китай) 17

Борисов М.В., Бычков Д.А., Шваров Ю.В., Лубкова Т.Н. Процессы гидротермального жильного свинцово-цинкового рудообразования: геохимические данные и термодинамические модели 26

Ершов С.Е., Нерсесов С.В., Соколовский Р.А., Дорошенко А.А., Ершов А.В., Карымова Я.О. О возможности сохранения реликтовых гидратов ниже зоны стабильности в низкопроницаемых пластах березовской свиты на севере Западной Сибири 37

Вяткин С.В., Криулина Г.Ю., Гаранин В.К. Алмазы трубки Удачная: изменение характеристик с глубиной и постмантийная эволюция 45

Зайцев В.А. Geochemical functions — надстройка для обработки минералого-геохимических данных в Microsoft Excel 54

Гурбанов А.Г., Кощуг Д.Г., Газеев В.М., Лексин А.Б., Вяткин С.В., Докучаев А.Я. Эльбрусский вулканический центр: новые возможности ЭПР для определения возраста пород 61

Спиридонов Э.М., Иванова, Ю.А., Наумов Д.И., Коротаева Н.Н., Серова А.А. Норильское рудное поле: новая метаморфогенно-гидротрмальная минеральная ассоциация — беспримесные звягинцевит и серебро, хиббингит, Mn-хиббингит, сидерит, сфалерит и фосгенит в магматогенных путоранитовых рудах 70

Эпштейн О.Г., Длугач А.Г., Старовойтов А.В. Позднеледниковые гляциоморские и голоценовые морские отложения в восточной части Баренцева моря: строение, состав, мощность, условия образования 83

CONTENTS

Kopaevich L.F., Bugrova E.M., Latypova M.R., Gusev A.V., Kalmykov G.A., Kalmykov A.G. Foraminifera from the clay pulp of the Shugo mud volcano (Taman Peninsula) 3

Yang H., Soboleva E.V. The role of Triassic source rocks in the formation of oil accumulation in the Fukang Depression (China) 17

Borisov M.V., Bychkov D.A., Shvarov Yu.V., Lubkova T.N. Processes of hydrothermal vein lead-zinc ore formation: geochemical data and thermodynamic models 26

Ershov S.E., Nersesov S.V., Sokolovsky R.A., Doroshenko A.A., Ershov A.V., Karymova Ya.O. On the possibility of preserving relic hydrates below the stability zone in the low-permeability layers of the berezovskaya formation of the north of Western Siberia 37

Vyatkin S.V., Kriulina G.Yu. , Garanin V.K. Diamonds of the Udachnaya pipe: changing characteristics with depth and post-mantle evolution 45

Zaitsev V.A. Geochemical functions — a new Microsoft Excel Add-in for processing of mineralogical and geochemical data 54

Gurbanov A.G., Koshchug D.G., Gazeev V.M., Leksin A.B., Vyatkin S.V., Dokuchaev A.Ya. The Elbrus volcanic center: new features of EPR dating of rockes . . . 61

Spiridonov E.M., Ivanova Yu.A., Naumov D.I., Korotaeva N.N., Serova A.A. Norilsk ore field: the new metamorphic-hydrothermal mineral association — pure zvyagintsevite and silver, hibbingite, Mn-hibbingite, siderite, sphalerite and phosgenite in the magmatogenic putoranite ores 70

Epstein O.G., Dlugach A.G., Starovoytov A.V. Late glacial glaciomarine and Holocene marine sediments in the eastern part of the Barents Sea: structure composition, thickness, conditions of formation 83

© «Вестник Московского университета», 2022

УДК 563.12

ФОРАМИНИФЕРЫ ИЗ ГЛИНЯНОЙ ПУЛЬПЫ ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА ШУГО (ТАМАНСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Людмила Федоровна Копаевич[1]✉, Элеонора Михайловна Бугрова[2], Маргарита Рубеновна Латыпова[3], Александр Валерьевич Гусев[4], Георгий Александрович Калмыков[5], Антон Георгиевич Калмыков[6]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; lfkopaevich@mail.ru
[2] Всероссийский научно-исследовательский геологический институт имени А.П. Карпинского, Москва, Россия; eleonora-bugrova@yandex.ru
[3] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; margarita.r.latypova@gmail.com
[4] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; avg02@yandex.ru
[5] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; gera64@mail.ru
[6] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; a.g.kalmykov@gmail.com

Аннотация. Изучен комплекс фораминифер из глиняной пульпы грязевого вулкана Шуго в Керченско-Таманской вулканической области (Таманский п-ов) с целью уточнения стратиграфического разреза этого региона. В грязевулканической брекчии обнаружены раковины фораминифер миоценовых, среднеэоценовых (лютетских), а также позднемеловых (сантонских, кампанских и маастрихтских) видов. Раковины неогеновых и палеогеновых фораминифер хорошей сохранности. Худшая сохранность меловых раковин может быть связана с составом вмещающих пород, вероятно, представленных терригенными и карбонатно-терригенными турбидитами. Нахождение остатков позднемеловых и среднеэоценовых фораминифер в глиняной пульпе свидетельствует о наличии толщ этого возраста в разрезе.

Ключевые слова: Керченско-Таманская вулканическая область, грязевой вулкан Шуго, глиняная пульпа, фораминиферы, позднемеловые, среднеэоценовые, миоценовые

Для цитирования: *Копаевич Л.Ф., Бугрова Э.М, Латыпова М.Р., Гусев А.В., Калмыков Г.А., Калмыков А.Г.* Фораминиферы из глиняной пульпы грязевого вулкана Шуго (Таманский полуостров) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 3. С. 3–16.

FORAMINIFERA FROM THE CLAY PULP OF THE SHUGO MUD VOLCANO (TAMAN PENINSULA)

Lyudmila F. Kopaevich[1]✉, Emma M. Bugrova[2], Margarita R. Latypova[3], Alexandr V. Gusev[4], Georgy A. Kalmykov[5], Anton G. Kalmykov[6]

[1] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; lfkopaevich@mail.ru
[2] A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute (VSEGEI), Moscow, Russia; eleonora-bugrova@yandex.ru
[3] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; margarita.r.latypova@gmail.com
[4] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; avg02@yandex.ru
[5] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; gera64@mail.ru
[6] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; a.g.kalmykov@gmail.com

Abstract. The foraminiferal assemblages from the mud volcanic breccia of the Shugo mud volcano (Kerch-Taman volcanic region, Taman peninsula) was studied in order to clarify the stratigraphic section of this region. Mud volcanic breccia contain shells of Miocene foraminifera, numerous well preserved Middle Eocene (Lutetian), and Upper Cretaceous (Santonian, Campanian, and Maastrichtian) species. The poorer preservation of the Cretaceous shells may be associated with the composition of the accommodating rocks, probably represented by terrigenous and carbonate-terrigenous turbidites. Finding the remains of the Upper Cretaceous and Middle Eocene foraminifera in the mud volcanic breccia indicates the presence of strata of this age in the section.

Keywords: Kerch-Taman volcanic region, Shugo mud volcano, mud volcanic breccia, foraminifera, Upper Cretaceous, Middle Eocene, Miocene

For citation: Kopaevich L.F., Bugrova E.M., Latypova M.R., Gusev A.V., Kalmykov G.A., Kalmykov A.G.Foraminifera from the clay pulp of the Shugo mud volcano (Taman Peninsula). *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 3: 3–16. (In Russ.).

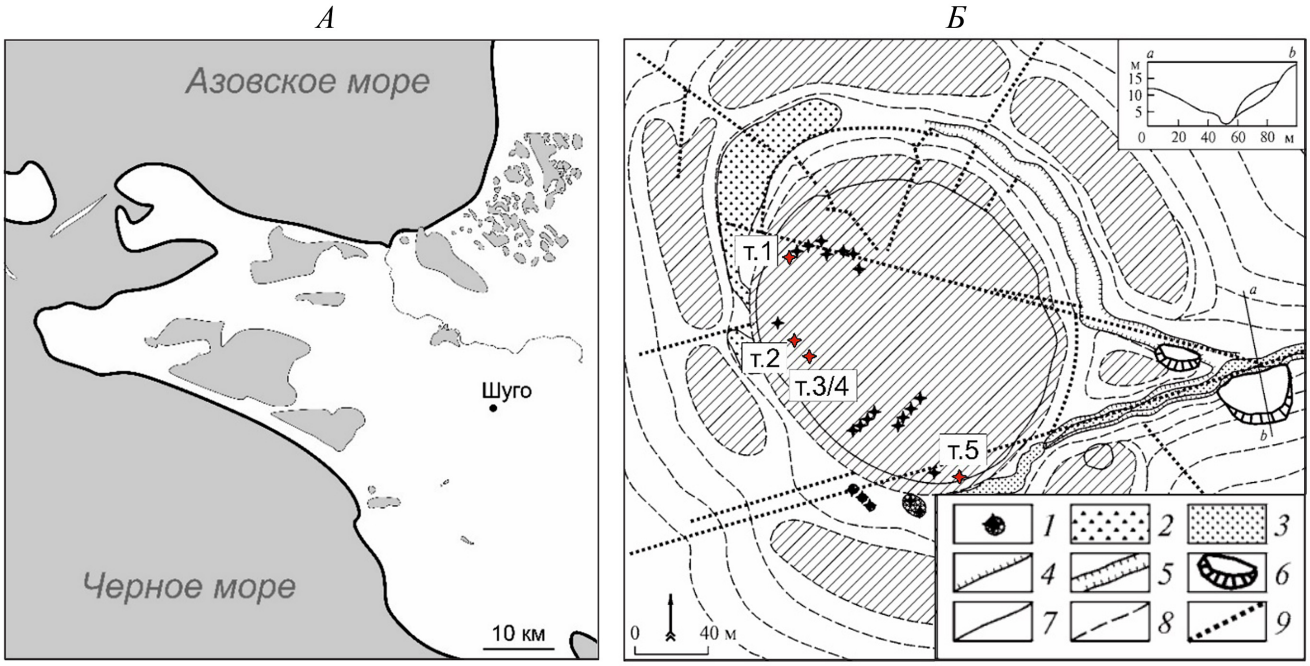

Рис. 1. Грязевой вулкан Шуго на упрощенной схеме Таманского полуострова (широта 45.0693949; долгота 37.6112705) (*А*); схема привершинной части грязевого вулкана Шуго, по [Собисевич и др., 2014], с точками отбора проб на текущие исследования (красный маркер) (*Б*): *1* — действующие грифоны и сальзы в 2014 г.; *2* — отдельные грязевые сопки; *3* — свежие излияния сопочной брекчии; *4* — обновленные кольцевые сбросы, выраженные свежими уступами; *5* — крутые борта балок с активным эрозионным врезом; *6* — свежие оползни; *7* — сухие русла; *8* — условные горизонтали рельефа; *9* — активные разрывы, выраженные в рельефе

Введение. Один из наиболее интересных и уникальных объектов Таманского п-ова — действующий грязевой вулкан Шуго — крупнейший в Керченско-Таманской вулканической области (рис. 1, *А*). На протяжении последних лет это объект геолого-геофизических и геохимических исследований, но палеонтологическое изучение его не проводилось. В отличие от большинства вулканов на Таманском п-ове, которые приурочены к осям антиклинальных диапировых складок, влк Шуго расположен на южном склоне Западно-Кубанского передового прогиба и относится к Ахтырской флексурно-разрывной зоне, представляющей собой синклинальное понижение в коренных мел-плиоценовых отложениях [Собисевич и др., 2014].

Грязевые вулканы Таманского п-ова (и не только) изучают давно, в частности, большой интерес всегда вызывало исследование грязевулканических брекчий. Они часто приурочены к крупным тектоническим разрывным нарушениям в земной коре, которые представляют собой участки с повышенной флюидопроницаемостью. Под действием высокого пластового давления по подводящим каналам на земную поверхность выносятся газообразные флюиды и разжиженные осадочные породы, т. е. грязевулканическая брекчия [Даманский, Ершов, 2011]. Считалось, что в составе глиняной пульпы грязевого влк Шуго не выносятся отложения, которые были бы древнее неогеновых пород майкопской серии [Авдусин, 1948; Белоусов, Яроцкий, 1936]. Однако более поздние исследования показали, что с извержениями грязевых вулканов на поверхность выносятся обломки более древних пород, причем как осадочного [Шардаров и др., 1962], так и магматического генезиса [Крымгольц, Шведов, 1947; Андреев и др., 2006; Газеев и др., 2016].

Огромный интерес представляет работа, посвященная детальному изучению микропалеонтологических комплексов из сопочных брекчий грязевых вулканов Азербайджана, причем ее автором было исследовано несколько сотен образцов [Агаларова, 1945]. При этом Д.А. Агаларова изучила как раковины фораминифер, так и остракод. Выводы, полученные ею, очень важны, они позволили существенно уточнить представления о строении разрезов в разных тектонических зонах Азербайджана. Среди них упомянем следующие: во-первых, по материалам из ряда вулканов удалось впервые выявить в некоторых из них отложения свит, присутствие которых здесь было не известно или не доказано; в других случаях фаунистически подкреплены прежние данные, полученные лишь с помощью характеристики вещественного состава пород; во-вторых, выяснилось, что возраст сопочных масс увеличивается с юго-востока на северо-запад; в-третьих, микрофаунистическое изучение образцов сопочной брекчии дало исключительные результаты при уточнении стратиграфии отложений, глубоко скрытых под молодыми осадками. При всей ценности полученных Д.А. Агаларовой научных результатов к недостаткам ее публикации относится отсутствие изображений раковин микрофоссилий. Кроме того, она считала решенной задачу установления глубины корней грязевых вулканов в разрезе отложений на юго-восточном окончании

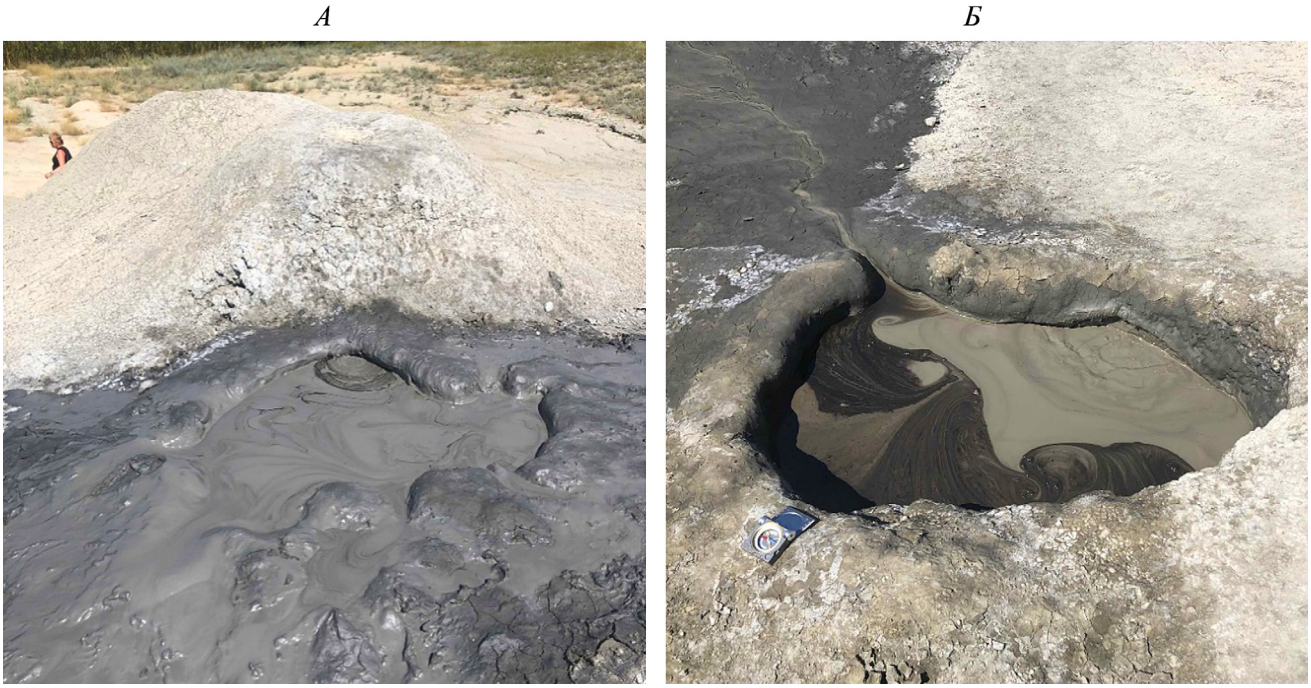

Рис. 2. Фото некоторых газирующих грифонов вулкана Шуго, из которых отобраны образцы глиняной пульпы на микропалеонтологические исследования (фото М.Р. Латыповой)

Главного Кавказского хребта. Такое заключение могло быть ошибочным.

Наши исследования не преследуют цель определить глубину очага грязевого вулканизма, так как описанные микрофоссилии не обязательно отражают все отложения, в том числе и наиболее древние, участвующие в грязегенерации.

Цель исследования — уточнение стратиграфии разреза Западно-Кубанского прогиба, через который проходит подводящий канал грязевого влк Шуго. Положение вмещающих отложений в Общей стратиграфической шкале РФ (ОСШ) и в Международной шкале (GTS-2020) определялось на основании изучения таксономического состава фораминифер из грязевулканической брекчии, выносимой вулканом на поверхность.

Материалы и методы исследований. Как уже отмечено, влк Шуго расположен на Таманском п-ове (рис. 1, *А*). В рамках проведенных исследований отобрано 6 образцов глиняной пульпы из действующих вулканических конусов или сопок (сальз) для получения из них раковин фораминифер (рис. 1, *Б*). Образцы представляли собой зеленовато-коричневато-серую грязь, сильно обводненную, с некоторым содержанием углеводородов (нефтяные пятна), которые видны невооруженным глазом (рис. 2, *Б*). Все пробы, отобранные для отмывки, имели массу 200 г. Породу дробили, подвергали отмучиванию и промывали водой без применения каких-либо химикатов. Полученную взвесь процеживали через стандартные гранулометрические сита. Пробы, отобранные из точек 2 и 5, содержали раковины фораминифер. В остальных образцах микрофоссилии не обнаружены.

Фотографирование раковин фораминифер выполнено на сканирующем растровом микроскопе Teskan Vega 3 (ПИН имени Ю.А. Орлова). Раковины фораминифер выделены из двух фракций: 0,1 (0,05)–0,25 мм и >0,25 мм. Микрофауна из образца 5 также отобрана из песчаной фракции. Комплекс фораминифер состоит главным образом из планктонных видов, бентосные раковины также присутствуют, но в меньшем количестве.

Результаты исследований и их обсуждение. ***Кайнозойские фораминиферы.*** В изученном материале кайнозойская фауна представлена в основном планктонными фораминиферами (рис. 3–5). К бентосной группе относятся лишь 4 формы. Из них эврифациальный космополитный вид (14 на рис. 9) *Elphidium macellum* (Fichtel et Moll) на Северном Кавказе приурочен к конкскому и сарматскому ярусам региональной шкалы миоцена Восточного Паратетиса [Неогеновая…, 1986; Практическое…, 2005], а виды ?*Haplophragmoides* sp. (16 на рис. 9), *Lenticulina* sp. indet. и ?*Nonion* sp. indet. возраст отложений не определяют.

Планктон принадлежит родам *Acarinina, Hantkenina, Morozovella, Morozovelloides, Parasubbotina, Subbotina, Turborotalia* [Atlas…, 2006]. Наиболее многочисленны раковины *Acarinina* и *Subbotina*, в то время как раковины других родов единичны. К сожалению, не все фораминиферы могли быть определены до вида.

В образцах обнаружены *Acarinina pentacamerata* (Subbotina), *A. interposita* Subbotina, *A. pseudotopilensis* Subbotina, *A. triplex* Subbotina, *A.* aff. *bullbrooki* (Bolli), *A.* aff. *rotundimarginata* Subbotina, *A. mcgawroni* Wade et Pearson, A. aff. *senni* (Beckmann). Первые четыре

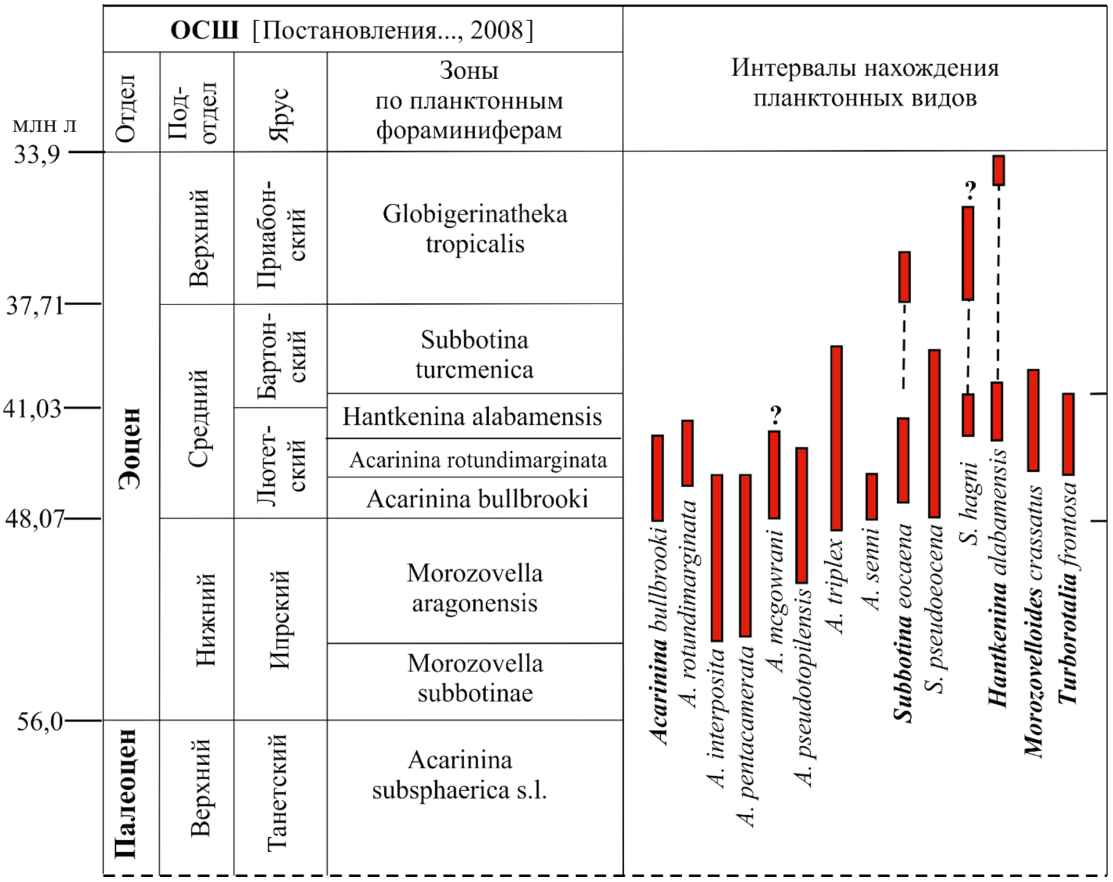

Рис. 3. Стратиграфическое распространение палеогеновых фораминифер из глиняной пульпы вулкана Шуго в разрезах Крымско-Кавказской области и Центральной Азии [Практическое…, 2005]. Зоны по планктонным фораминиферам указаны в соответствии с Постановлением МСК (2008)

вида и *Parasubbotina inaequispira* (Subbotina) в разрезах Юга России и в Центральной Азии появились в верхах нижнего эоцена (зона Morozovella aragonensis ОСШ) и развивались в среднем эоцене. Типичные формы *A. bullbrooki* и *A. rotundimarginata* — индексы зон лютетского яруса ОСШ [Зональная…, 2006; Состояние…, 2008]. Вид *A. senni* (определенный здесь со знаком открытой номенклатуры) изредка встречается в зоне A. bullbrooki Северного Кавказа, Крыма и Малого Балхана (Западная Туркмения); в разрезах мира [Atlas…, 2006] он приурочен к зонам E6–E13 среднего эоцена, на этом же уровне (в зонах E7–E13) распространен и вид *A. mcgawroni.* Отметим, что разнообразие и обилие акаринин характерно для разрезов среднего эоцена (лютета) Юга России [Субботина, 1953, 1960; Практическое…, 2005, с. 168].

К роду *Subbotina* относятся виды *S. eocaena* (Guembel), *S. pseudoeocena* (Subbotina), встречаемые в основном в зонах A. bullbrooki и A. rotundimarginata ОСШ, а также вид *S. hagni* (Gohrbandt), известный из отложений среднего эоцена и низов верхнего эоцена [Atlas…, 2006].

Весьма ценно нахождение раковин родов *Hantkenina* и *Morozovelloides,* несмотря на то что каждый из них представлен одним видом. *Hantkenina alabamensis* Cushman распространена в разрезах Северного Кавказа и Предкавказья, Юго-Западного и Восточного Крыма, Мангышлака, Центральной Азии. Этот вид — индекс переходной зоны лютетского–низов бартонского ярусов ОСШ [Практическое…, 2005; Зональная …, 2006; Практическое…, 2005; Бугрова, Письменная, 2009]. Присутствуют единичные раковины вида *Morozovelloides crassatus* (Cushman), относимого ранее к другим родам и видам [Atlas…, 2006]. Он известен из разрезов опорных скважин палеогена на территории Юго-Западного Крыма, на Малом Балхане, где приурочен к зоне Hantkenina alabamensis, а также на Северном Кавказе в зонах A. rotundimarginata (верхах) и H. alabamensis. Вид *Turborotalia frontosa* (Subbotina) в разрезах Юга России появляется в зоне A. rotundimarginata и распространен также в следующей зоне H. alabamensis [Практическое…, 2005]. Две формы условно определены как *Subbotina*? sp. indet. (4 a–c на рис. 5). Раковины с подобной крупной сотовой текстурой стенки без шипов (*Globoquadryna* type) появляются в среднем эоцене [Atlas…, 2006], но этого признака недостаточно для определения родовой принадлежности.

На рис. 3 обозначены интервалы нахождения (тейльзоны) обнаруженных планктонных видов в разрезах Крымско-Кавказской области, Восточного Прикаспия и Центральной Азии, что отражает особенности их распространения в региональных

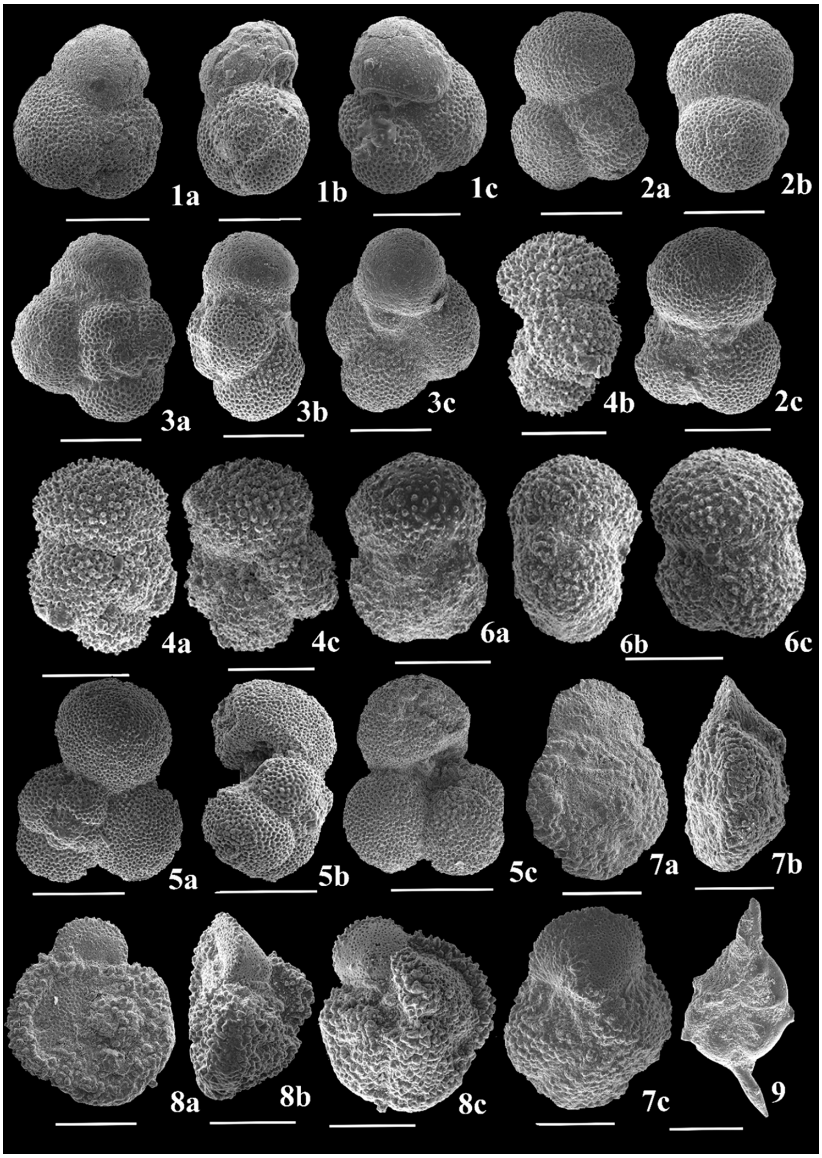

Рис. 4. Палеогеновые фораминиферы из грязевулканической пульпы вулкана Шуго.

Для всех спирально-конических (трохоидных) раковин на рис. 4, 5, 7, 8: a — вид с дорзальной стороны, на которой видны все обороты раковины, b — вид с боковой стороны или с периферического края; c — вид с вентральной стороны, на которой виден только последний оборот раковины и частично устьевое отверстие. Масштабная линейка для всех раковин 200X μm:

1a–c — *Subbotina hagni* (Gohrbandt); 2a–c — *Subbotina pseudoeocaena* (Subbotina); 3a–c — *Subbotina eocaena* (Guembel); 4a–c — *Acarinina pseudopilensis* Subbotina; 5a–c — *Parasubbotina inaequispira* (Subbotina); 6a–c — *Acarinina triplex* Subbotina; 7a–c — *Morozovella aff. lensiformis* (Subbotina); 8a–c — *Morozovelloides crassatus* (Cushman); 9 — *Hantkenina alabamensis* Cushman

разрезах Перитетиса [Практическое…, 2005; Зональная…, 2006; Бугрова, Письменная, 2009; Бугрова, 2009].

В выбросах грязевого влк Шуго не обнаружены раковины руководящих видов следующей зоны ОСШ Subbotina turcmenica, бóльшая часть которой относится к бартонскому ярусу [Зональная…, 2006; Состояние…, 2008]. Известно, что в разрезах Перитетиса к рубежу лютета–бартона приурочено кризисное «кумское событие»: массовое вымирание прогрессивно развивавшихся планктонных и бентосных фораминифер, появление многочисленных остатков рыб (слои с *Lyrolepis caucasica*) и ряд литологических признаков, в том числе нахождение пирита [Субботина, 1953; Халилов, 1962; Бугрова, 2000, 2009]. Отсутствие в изученных образцах видов зоны S. turcmenica позволяет предположить, что бартонские отложения в разрезе не представлены. В то же время на близлежащей территории (Республика Адыгея, разрез по р. Белая, кумская свита), где зафиксированы указанные событийные признаки, развиты отложения бартона, охарактеризованные фораминиферами и микрофлорой [Попов и др., 2018]. Поэтому не исключено, что планктон зоны S. turcmenica (обычно мелких размеров) мог быть утрачен при технической обработке материала из разреза влк Шуго.

Проводить сопоставление зон ОСШ и МСШ затруднительно. Зональный стандарт палеогена МСШ [GTS-2020; Speijer et al., 2020] разработан на основе данных о фауне тропических/субтропических бассейнов и с ограничениями приемлем на территории России, где планктон более беден по составу. Кроме того, не признана валидность ряда видов [Atlas…, 2006], по распространению которых были выделены зоны ОСШ РФ. Поэтому в статье нами представлены виды фораминифер, традиционно характеризующие эоцен регионов Перитетиса [Субботина, 1953, 1960 и др.; Халилов, 1962; Бугрова, 2004; Практическое…, 2005]; некоторые из них характерны и для зон МСШ.

Мезозойские фораминиферы. Все мезозойские фораминиферы представлены только позднемеловыми формами (рис. 6–8). Для определения возраста выделяемых подразделений на основании

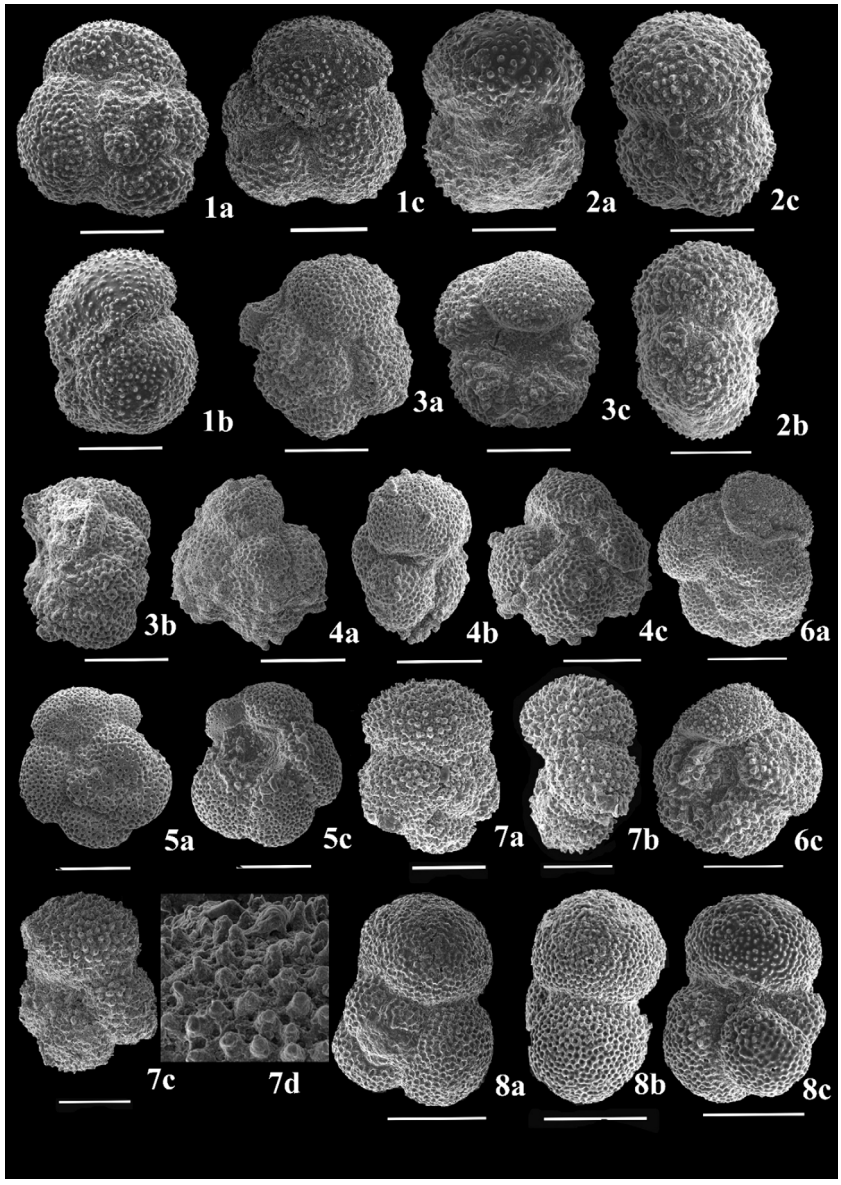

Рис. 5. Палеогеновые фораминиферы из пульпы вулкана Шуго:
1a–c — *Acarinina* aff. *bullbrooki* (Bolli); 2a–c — *Acarinina triplex* Subbotina; 3a–c, 5a–c — *Acarinina pentacamerata* (Subbotina); 4a–c — *Subbotina* sp. indet.; 6a,c — *Acarinina* aff. *collactea* (Finlay); 7a–d — *Acarinina* aff. *triplex* Subbotina; 7d — стенка раковины при увеличении x300; 8a–c — *Turborotalia frontosa* (Subbotina)

определения позднемеловых раковин фораминифер использована модифицированная схема, представленная на рис. 6 [Копаевич, Алексеев, 2019], в основе которой лежат представления Н.И. Маслаковой [1978]. Схема усовершенствована в связи с корректировкой представлений о систематике планктонных фораминифер (глоботрунканид), а также с разным распространением видов-индексов на разных участках Средиземноморского складчатого пояса [Маслакова, 1978; Копаевич, 2010; Caron, 1985; Premoli Silva, Sliter, 1999; Robaszynski, Caron, 1995; Coccioni, Premoli Silva, 2015]. Комплексы микрофоссилий имеют региональные особенности и представлены видами, традиционно характеризующими фауну Крымско-Кавказского региона и отражающими особенности их стратиграфического распространения. Большинство таксонов характерно и для зон МСШ-2020.

Раковины планктонных и бентосных фораминифер, принадлежащих к сеноманскому и туронскому интервалам, в пробах не обнаружены. В одной из проб установлены раковины вида *Dicarinella* cf. *concavata* (Brotzen) плохой сохранности. В Крымско-Кавказском регионе появление редких, единичных раковин этого вида приурочено к терминальной части коньякского яруса, и этот вид присутствует (по-прежнему в единичных экземплярах) также в сантонских отложениях. Наряду с этим видом отметим постоянное присутствие раковин видов *Globotruncana linneiana* (d'Orbigny), *G. bulloides* Vogler, *Archaeglobigerina bosquensis* Pessagno, а также более редкие раковины *Contusotruncana fornicata* (Plummer). Появление *G. linneiana* повсеместно связано с сантонскими отложениями, и его сонахождение с перечисленными выше формами указывает на присутствие в грязевулканической брекчии раковин этого возраста. В глобальном стратотипе коньяк-сантонской границы раковины *G. linneiana* встречены всего на 10 см выше первого появления *Cladoceramus undulatoplicatus* (Roemer), определяющего границу коньякского и сантонского ярусов [Lamolda et al., 2007].

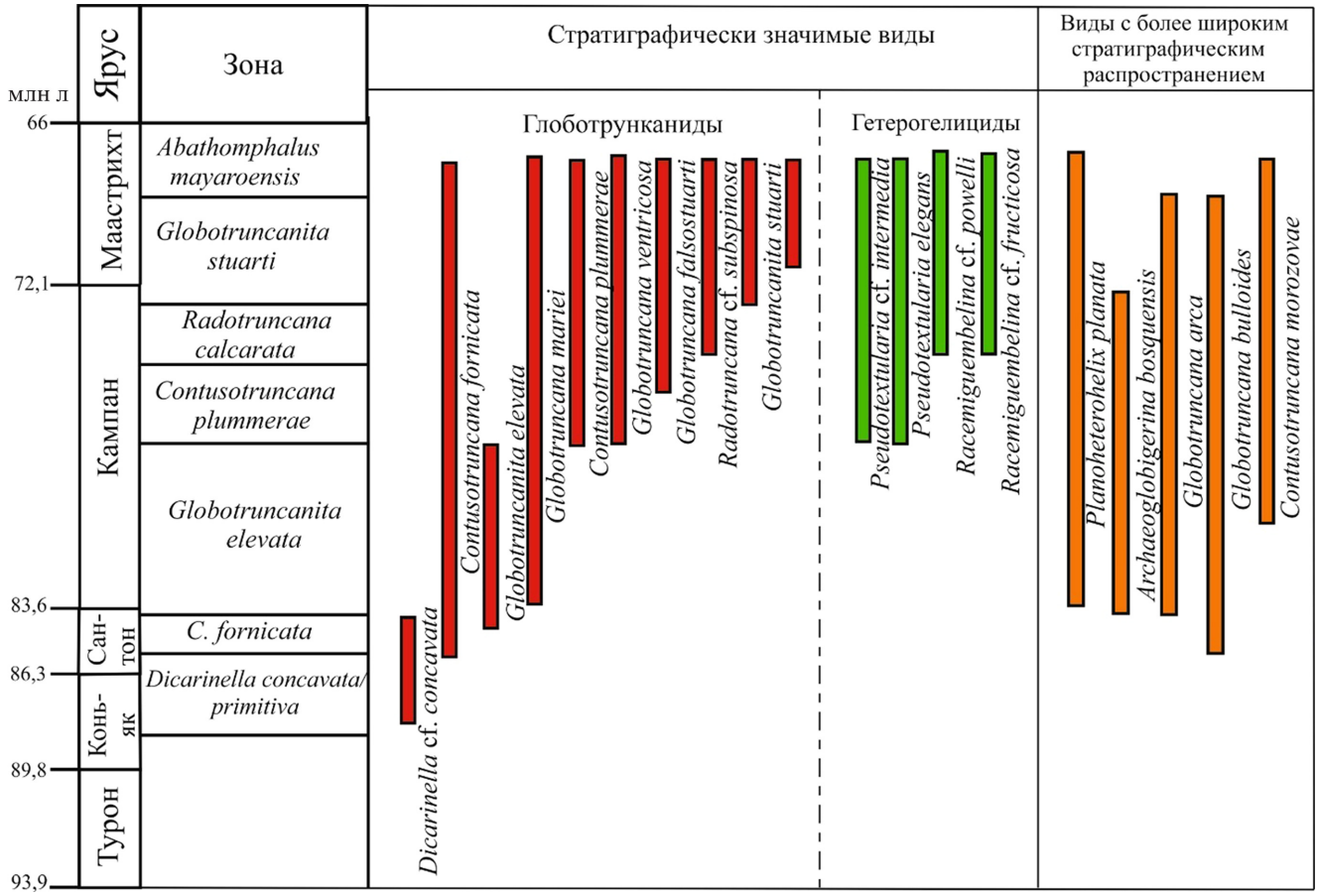

Рис. 6. Стратиграфическое распространение позднемеловых фораминифер из глиняной пульпы вулкана Шуго. Зональное деление по [Копаевич, Алексеев, 2019]

Присутствие таксона *Dicarinella* cf. concavata, даже определенного в открытой номенклатуре, очень важно, так как граница между сантонским и кампанским ярусами приурочена к исчезновению подобного морфотипа, включающего также виды *D. primitiva* (Dalbiez) и *D. asymetrica* (Sigal). С этим рубежом связано постоянное присутствие раковин *Globotruncanita elevata/stuartiformis*, появление первых Rugoglobigerina rugosa (Plummer), увеличение таксономического разнообразия рода Globotruncana. Все эти признаки указывают на возможное присутствие в разрезе отложений нижней зоны кампана *Globotruncanita elevata* [Гужиков и др., 2021; Coccioni, Premoli Silva, 2015; Vishnevskaya, Kopaevich, 2020; Ovechkina et al., 2021].

Кроме того, в комплексах фораминифер присутствуют таксоны планктонных фораминифер, указывающих на присутствие в разрезе отложений средней и верхней зон кампанского яруса. Это виды Contusotruncana plummerae (Gandolfi) и Globotruncana ventricosa (White), появление и присутствие которых характерно для средней зоны кампана. Виды Contusotruncana morozovae (Vasilenko) и Radotruncana cf. subspinosa (Pessagno) типичны для верхней зоны кампана Юго-Западного Крыма и Кавказа. Отметим постоянное присутствие в верхнекампанских отложениях представителей рода Radotruncana, отличительный признак которого — выросты на концах камер последнего оборота. У встреченного в нашем образце экземпляра вырост сохранился только на одной камере. Маастрихтский возраст отложений подтверждается присутствием раковин *Globotruncanita stuarti* (Lapparent) и *Contusotruncana contusa* (Cushman) [Копаевич, 2010; Vishnevskaya, Kopaevich, 2020]. В то же время характерные виды позднего маастрихта в пробах не встречены.

Планктонные фораминиферы, относящиеся к группе спирально-винтовых раковин, имеют плохую сохранность, что не позволяет увидеть детали скульптуры (рис. 9). Однако число рядов камер, их взаимоотношение, увеличение ширины раковины по мере ее роста позволили определить бóльшую часть раковин в открытой номенклатуре. В Крымском и Северо-Кавказском регионах многорядные крупные гетерогелициды чаще всего встречаются в верхней части разреза кампана и маастрихте (4–8, рис. 9).

Итак, нами установлено, что вместе с глиняной пульпой грязевого влк Шуго из отложений, залегающих под поверхностью, выносятся раковины фораминифер, принадлежащих миоценовым, среднеэоценовым и позднемеловым таксонам. В связи с малым количеством естественных обнажений в пределах исследуемой территории любая информация такого рода, которую можно получить на основании изучения грязевых вулканов, представляет собой интерес для уточнения стратиграфии региона. В работе

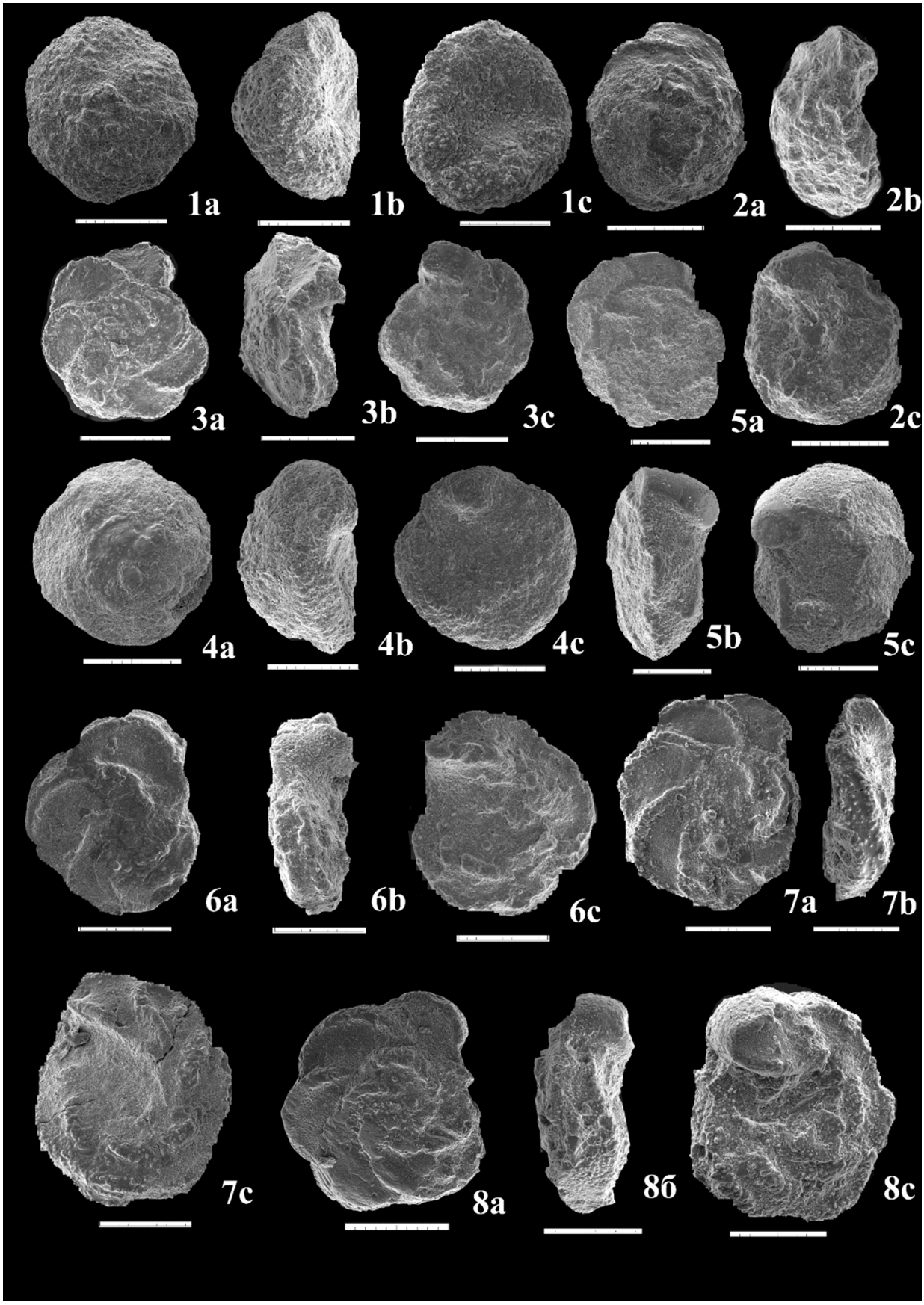

Рис. 7. Позднемеловые фораминиферы из грязевулканической пульпы вулкана Шуго:
1a–c, 4a–c — *Contusotruncana plummerae* (Cushman); 2a–c — *Contusotruncana morozovae* (Vassilenko); 3a–c — *Globotruncana falsostuarti* (Sigal); 5a–c — *Globotruncanita stuarti* (de Lapparent); 6a–c — *Globotruncana mariei* Banner and Blow; 7a–c, 8a–c — *Globotruncana arca* (Cushman)

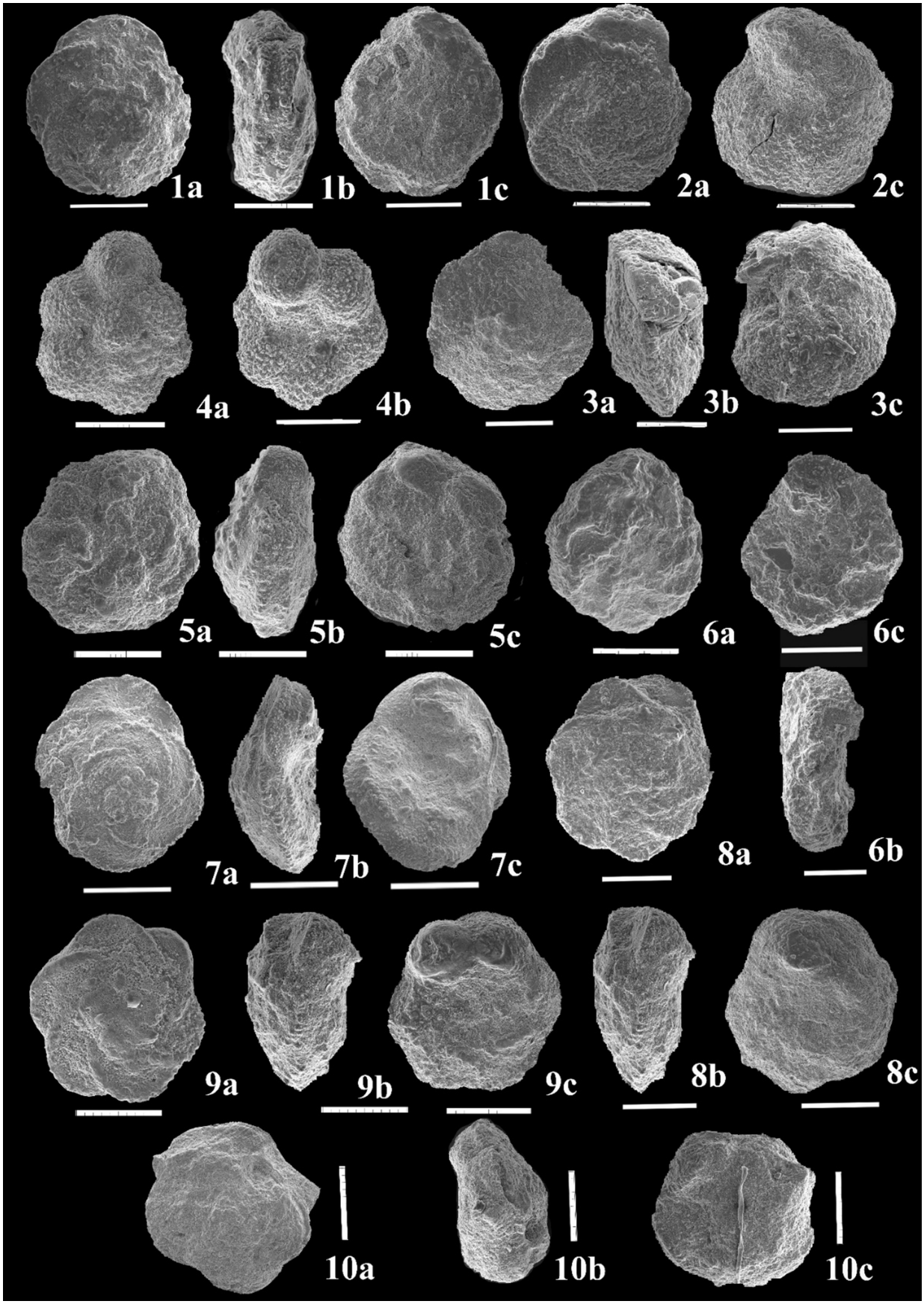

Рис. 8. Позднемеловые фораминиферы из грязевулканической пульпы вулкана Шуго: 1a–c — *Globotruncana bulloides* Vogler; 2a–c — *Dicarinella* cf. *concavata* (Brotzen); 3a–c — *Globotruncanita elevata* (Brotzen); 4a, c — *Archaeoglobigerina bosquensis* Pessagno; 5a–c — *Globotruncana* cf. *arca* (Cushman); 6a–c — *Globotruncana arca* (Cushman); 7a–c — *Contusotruncana fornicata* (Plummer); 8a–c, 9a–c — *Globotruncana ventricosa* (White); 10a–c — *Radotruncana* cf. *subspinosa* (Pessagno)

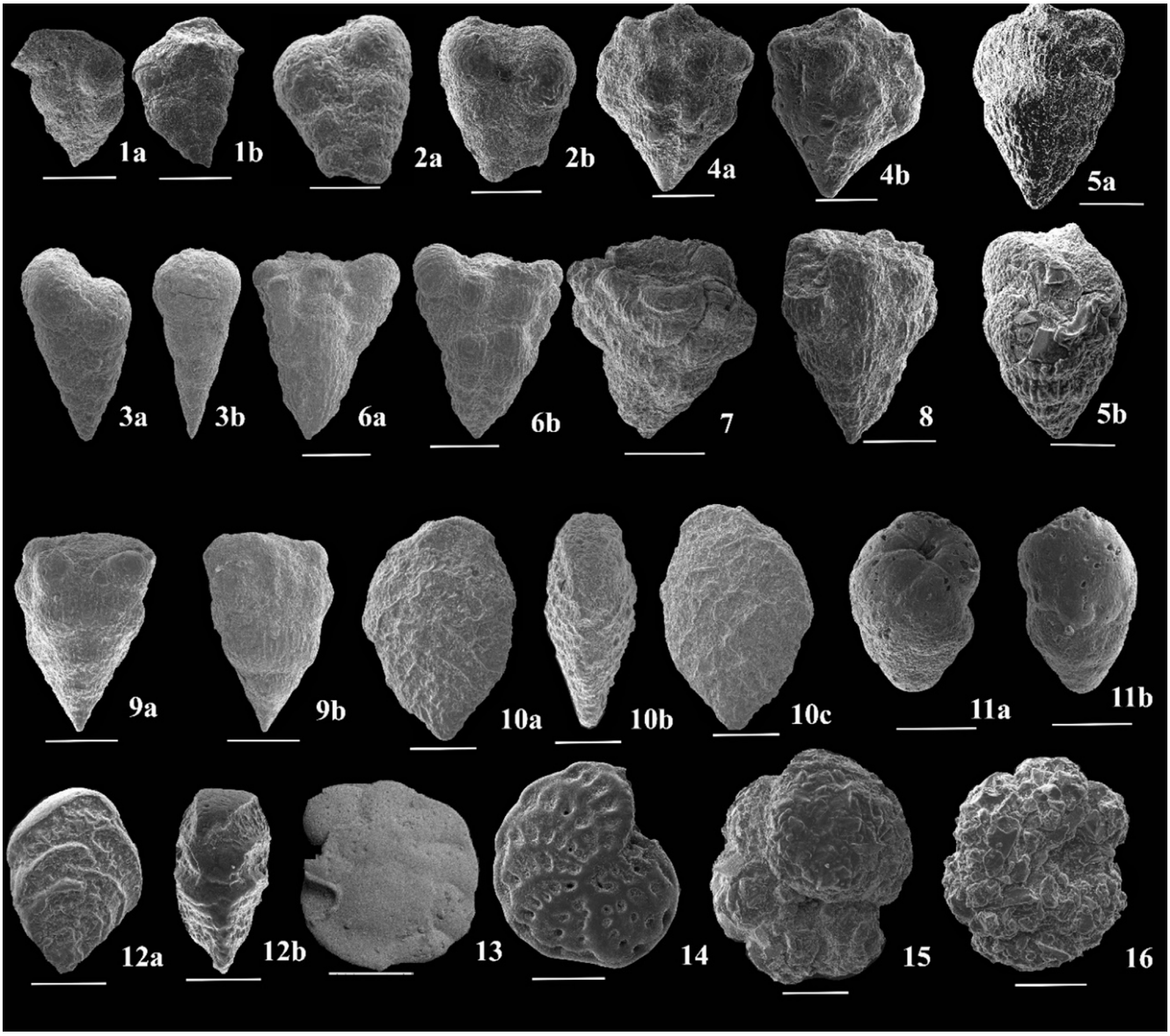

Рис. 9. Позднемеловые фораминиферы из грязевулканической пульпы вулкана Шуго: 1a, b — «Heterohelix» sp.; 2a–b, 3a–b — *Planoheterohelix* cf. *planata* (Cushman); 4a–b — Racemiguembelina sp.; 5a–b — *Pseudotextularia* cf. *intermedia* de Klasz; 6a, b и 9a, b — *Racemiguembelina* cf. *fructicosa* (Egger); 7 — *Racemiguembelina* aff. *powelli* Smith and Pessagno; 8 — *Pseudotextularia elegans* (Rzehak); 10a–c — Spiroplectammina sp.; 11a, b. — *Praebulimina* cf. *parvula* (Brotzen); 12a–c — *Spiroplectammina* cf. *baudoniana* (d'Orbigny); 13 — Brotzenella sp.; 14 — *Elphidium macellum* (Fichtel et Moll); 15, 16 — Haplophragmoides sp.

[Попков и др., 2007] предложен разрез через аптские, альбские и верхнемеловые, в частности маастрихтские отложения, а также через палеогеновые толщи, которые нарушены разломом юго-западного–северо-восточного направления. К этому разрывному нарушению приурочен подводящий канал влк Шуго. По данным [Овсюченко, 2005], построен условный геологический разрез, на котором разлом проходит и через юрские отложения. В нашем материале не найдены таксоны, указывающие на присутствие в разрезе отложений древнее позднего мела.

На основании детальных исследований прошлых лет специалистами из ВСЕГЕИ составлена сводная литологическая колонка для исследуемого региона [Стратиграфическая…, 1964]. Отложения сарматского яруса миоценового отдела представлены, как правило, глинами с прослоями известняков, мергелей, конгломератов в верхней части разреза; известняками, конгломератами и глинами с прослоями песчаников и мергелей в средней части, а также известняками, алевролитами, мергелями и глинами в нижней его части (рис. 10). Отложения верхнего эоцена, по данным исследователей из ВСЕГЕИ, представлены глинами с прослоями алевролитов и включениями пирита, а нижнего и среднего эоцена — зеленовато-серыми глинами. Эти породы вполне могут служить одной из основных питающих глинистых толщ, которые необходимы для грязегенерации.

Любопытно, что в глиняной пульпе из влк Шуго не обнаружено большое количество фораминифер из вышезалегающих отложений майкопской серии.

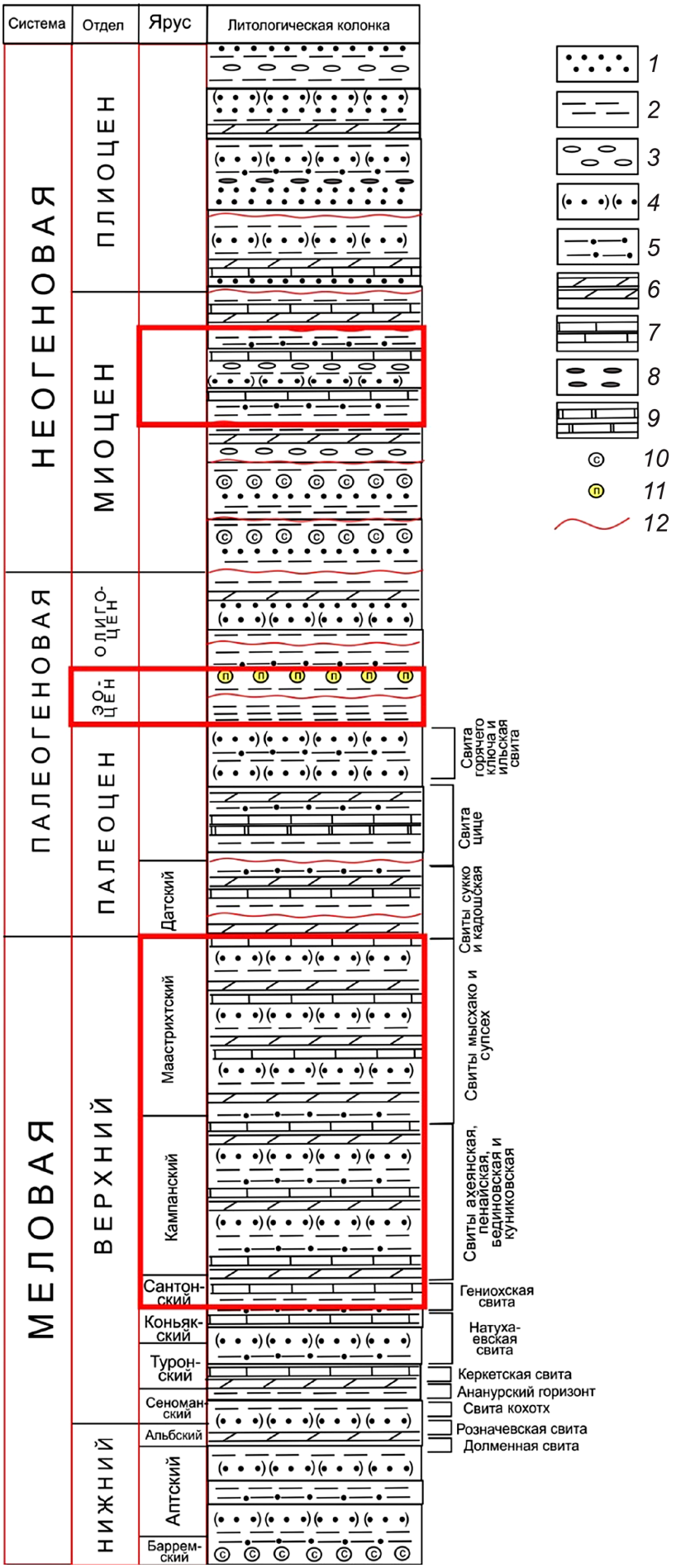

Рис. 10 Упрощенный сводный разрез для исследуемой территории, построенный на основании разреза ВСЕГЕИ [Стратиграфическая…, 1964] с выделенными отложениями, которые выносятся в составе глиняной пульпы вулкана Шуго по данным микропалеонтологических исследований: *1* — пески; *2* — глины и аргиллиты; *3* — гравелиты, галечники, конгломераты; *4* — песчаники; *5* — алевролиты; *6* — мергели; *7* — известняки; *8* — бурый железняк; *9* — доломиты; *10* — линзы, прослои и конкреции сидерита; *11* — включения пирита; *12* — несогласные границы

Однако известно, что этот комплекс пород не содержит представительного комплекса микрофоссилий, а размер майкопских фораминифер, как правило, меньше, чем исследуемая в рамках нашей работы фракция. Поэтому не исключено также их наличие в глиняной пульпе. Позднемеловые фораминиферы сантонского, кампанского и маастрихтского возраста из глиняной пульпы также, вероятно, были вынесены из одновозрастных отложений, которые представлены на рис. 9. Сантонские отложения гениохской свиты представлены известняками, мергелями, глинами с прослоями алевролитов. Вышезалегающие кампанские породы — алевролиты, известняки, мергели с прослоями песчаников и глин. Ими сложены ахеянская, пенайская, бединовская и куниковская свиты. Маастрихтские породы, которые также были вынесены влк Шуго, представлены мергелями, известняками и глинами. Они слагают свиты мысхако и супсех. Все верхнемеловые породы, из которых определены раковины фораминифер, представлены карбонатными и терригенными турбидитами [Стратиграфическая колонка…, 1964], что частично объясняет худшую сохранность меловых раковин по сравнению с эоценовыми.

Как известно, три основных фактора определяют механизм действия и возникновения грязевого вулкана [Рогожин и др., 2014]: 1) глинистые толщи на разных горизонтах стратиграфического разреза; 2) наличие антиклинальной структуры, которая часто появляется в результате глиняного диапиризма, и различных зон концентрации деформаций; 3) повышенная дислоцированность и флюидная проницаемость пород.

Комплекс позднемеловых, эоценовых и миоценовых фораминифер, который определен нами из глиняной пульпы, может показывать возраст тех глинистых толщ, которые участвуют в процессе грязегенерации. Наличие антиклинальных структур необходимо в качестве ловушки для накопления и вывода грязебрекчий на поверхность. Если присутствует несколько глинистых горизонтов, которые участвуют в грязеобразовании, то возможно развитие сложной многоэтажной системы ловушек и проводящих каналов. Вероятно, грязевой влк Шуго представляет собой сложную многоэтажную структуру, в которую по данным проведенных микропалеонтологических исследований, входит как минимум три этажа — верхнемеловой, среднеэоценовый и среднемиоценовый (рис. 10).

Заключение. Судя по систематическому составу кайнозойских фораминифер из выбросов грязевого влк Шуго, можно сказать, что они принадлежат среднему эоцену — зонам Acarinina bullbrooki, A. rotundimarginata и H. alabamensis. Основание зоны Acarinina bullbrooki в ОСШ и МСШ приняты за границу лютетского яруса среднего эоцена. Нахождение видов, которые появляются в самых верхах нижнего эоцена и известны выше, отсутствие среди них руководящих зональных форм не дает основания уверенно говорить о присутствии в глиняной пульпе нижнеэоценовых раковин фораминифер. Среди фораминифер не обнаружены виды бартонской зоны ОСШ — Subbotina turcmenica, комплекс которой резко отличается от такового вышеуказанных зон [Практическое…, 2005; Зональная…, 2006; Халилов, 1962; Бугрова, 2009].

Подчеркнем, что в разрезе на р. Белая (Западное Предкавказье, Республика Адыгея) установлено [Попов и др., 2018] нахождение в региональных зонах A. bullbrooki и H. alabamensis нанопланктона зон NP15, а также NP15 (верхов)–NP16 (самых низов) соответственно, характеризующих лютет. Таким образом, изучение фораминифер из пульпы влк Шуго подтверждает развитие отложений лютетского яруса на участке исследований. Хорошую сохранность эоценовых раковин можно объяснить глинистым составом породы [Стратиграфическая…, 1964].

Найденные в глиняной пульпе единичные раковины вида *Elphidium macellum* в принципе можно отнести к характерным формам для майкопской серии (конкского и сарматского региоярусов миоцена), которая первоначально была выделена на этой территории [Неогеновая…, 1986; Практическое…, 2005], однако это единичная находка. Большое количество раковин палеогеновых фораминифер в глиняной пульпе вулкана, их значительное (более 90%) преобладание над позднемеловыми, а также лучшая сохранность могут указывать на более активное вовлечение эоценовых пород в процесс грязегенерации. В то же время активность процесса выноса раковин может быть связана и с изначальным обилием раковин этих микрофоссилий.

Исследованный комплекс меловых фораминифер свидетельствует о присутствии в разрезе отложений сантонского, кампанского и маастрихтского ярусов. Таксоны, характерные для раннемеловых отложений, а также для отложений сеноманского–коньякского интервалов, не встречены. Присутствие вышеперечисленных комплексов фораминифер и при этом отсутствие фауны, указывающей на отложения промежуточных возрастных интервалов, может указывать на наличие сложной многоэтажной системы ловушек и проводящих каналов влк Шуго. Однако вполне вероятно, что остатки фауны отсутствующих возрастных интервалов не были вынесены в составе глиняной пульпы. Такой вариант тоже возможен, если эти интервалы содержали изначально небольшое количество микрофауны, которая могла быть утеряна в процессе выноса грязевулканический брекчии на поверхность. Поэтому, по нашему мнению, не стоит делать преждевременных выводов об отсутствии участия палеоценовых толщ или глинистых пород вышезалегающей майкопской серии в процессе грязегенерации, то же самое может касаться и отсутствия отложений сеномана, турона и коньяка, а также нижнего мела в изучаемых образцах.

Благодарности. Авторы благодарны А.Ю. Бычкову за помощь в организации полевых работ, искренне признательны рецензентам В.С. Вишневской и Е.М. Тесаковой за существенные замечания, которые помогли улучшить текст статьи, а также П.А. Прошиной за консультацию при определении спирально-винтовых раковин фораминифер. Также выражаем благодарность Палеонтологическому институту имени Ю.А. Орлова за возможность использовать сканирующий растровый микроскоп Teskan Vega3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Авдусин П.П. Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции: Петрографические исследования. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 192 с.

Агаларова Д.А. Корни грязевых вулканов Азербайджана. Баку: ОНТИ-Азнефтеиздат, 1945. 34 с.

Андреев В.М., Туголесов Д.Д., Хренов С.Н. Грязевые вулканы и нефтегазопроявления Российского сектора Черного моря // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2006. № 2. С. 50–59.

Белоусов В.В., Яроцкий А.Л. Грязевые сопки Керченско-Таманской области, условия их возникновения и деятельности. М.: ОНТИ НКГП СССР, 1936. 154 с.

Бугрова Э.М. Среднеэоценовое (кумское) событие, Северный Кавказ. Использование событийно-стратиграфических уровней для межрегиональной корреляции фанерозоя России: Метод. пособ. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2000. С. 97–99.

Бугрова Э.М. Фораминиферы палеогена центральной части Северного Кавказа и Предкавказья // Атлас важнейших групп фауны мезозойско-кайнозойских отложений Северного Кавказа и Предкавказья. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2004. С. 64–76.

Бугрова Э.М. Палеоген Туркменистана (обновленная схема зонального расчленения и корреляции) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. ВНИГРИ. 2009. № 4. С. 1–32. URL: http://www.ngtp.ru

Бугрова Э.М., Письменная Н.С. О положении границы лютетского и бартонского ярусов палеогена на Северном Кавказе // Вестн. ЮРГТУ (НПИ). 2009. № 1. С. 155–162.

Газеев В.М., Гурбанов А.Г., Кондрашов И.А., Гурбанова О.А. Обломки магматических пород в выбросах грязевых вулканов Таманского полуострова: геохимические особенности и палеогеодинамическая реконструкция (Краснодарский край, Северный Кавказ) // Вестн. Владикавказского научного центра. 2016. Т. 16, № 4. С. 43–55.

Горбатиков А.В. Современные методы обработки и интерпретации сейсмологических данных // Мат-лы Междунар. сейсмологической школы. Обнинск, 2006. С. 66–71.

Горбатиков А.В., Собисевич А.Л., Овсюченко А.Н. Развитие модели глубинного строения ахтырской флексурно-разрывной зоны и грязевого вулкана Шуго // Докл. РАН. Геофизика. 2008. Т. 421, № 5. С. 670–674.

Гужиков А.Ю., Барабошкин Е.Ю., Александрова Г.Н. и др. Био-, хемо- и магнитостратиграфия пограничного интервала сантона–кампана разрезов Кудрино и Аксу-Дере (Юго-Западный Крым): проблемы глобальной корреляции и выбора лимитотипа нижней границы кампанского яруса. Статья 1. Геологическое описание // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2021. Т. 29, № 4. С. 71–117.

Зональная стратиграфия фанерозоя России / Под ред. Т.Н. Корень. СПб.: ВСЕГЕИ, 2006. 256 с.

Копаевич Л.Ф. Зональная схема для верхнемеловых отложений Крымско-Кавказского региона по глоботрунканидам (планктонные фораминиферы) // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2010. Т. 85, вып. 5. С. 40–52.

Копаевич Л.Ф., Алексеев А.С. Нина Ивановна Маслакова и развитие зональной шкалы верхнего мела юга Европы по планктонным форминиферам // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2019. Т. 94, вып. 4. С. 3–13.

Крымгольц Г.Я., Шведов Г.В. К вопросу о корнях грязевых вулканов Закаспийской области // Докл. АН СССР. 1947. Т. 58, № 7. С. 14–15.

Овсюченко А.Н. Проявления молодой тектонической активности в структуре грязевых вулканов Тамани и Северо-Западного Кавказа // Современные методы геолого-геофизического мониторинга природных процессов на территории Северного Кавказа. М.: ИФЗ РАН, 2005. С. 235–248.

Попков В.И., Бондаренко Н.А., Семинихина Ю.Ф., Харченко Т.Н. Структурная геология Северо-Западного Кавказа // Гео-Инжиниринг. Аналитический науч.-техн. журн. 2007. № 1. С. 46–50.

Практическое руководство по микрофауне. Т. 8. Фораминиферы кайнозоя. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2005. 324 с.

Рогожин Е.А., Собисевич А.Л., Собисевич Л.Е., Тверитинова Т.Ю. Структурная позиция и проблемы возникновения очагов грязевого вулканизма в позднеальпийском складчатом сооружении Северо-Западного Кавказа (на примере изучения глубинного строения грязевого вулкана Шуго) // Геология и геофизика Юга России. 2014. № 3. С. 89–115.

Собисевич А.Л., Собисевич Л.Е., Тверитинова Т.Ю. О грязевом вулканизме в позднеальпийском складчатом сооружении Северо-Западного Кавказа (на примере изучения глубинного строения грязевого вулкана Шуго) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2014. № 2. С. 80–93.

Стратиграфическая колонка для геологической карты листа L-37-XXVI, XXXII. ФГУ ВСЕГЕИ. Л.: ВАГТ, 1964.

Субботина Н.Н. Глобигериниды, ханткенииды и глобороталииды. Ископаемые фораминиферы СССР. Л.; М.: Гостоптехиздат, 1953. 296 с.

Субботина Н.Н. Пелагические фораминиферы палеогена юга СССР // Палеогеновые отложения юга европейской части СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 24–36.

Халилов Д.М. Микрофауна и стратиграфия палеогеновых отложений Азербайджана. Ч. 2. Баку: АН АССР, 1962. 325 с.

Шардаров А.Н., Малышек В.Т., Пекло В.П. О корнях грязевых вулканов Таманского полуострова // Геол. сб. 1962. № 10. С. 53–66.

Atlas of Eocene Planktonic Foraminifera. Cushman Found. Spec. Publ. 2006. N 41. 513 p.

Berggren W.A., Kent D.V., Swisher C.C., Aubry M.-P. A revised Cenozoic geochronology and chronostratigraphy // Time Scales and Global Stratigraphic Correlation. SEPM. 1995. Spec. Publ. Vol. 54. P. 130–211.

Berggren W.A., Pearson P.N. A revised (sub)tropical planktonic foraminiferal zonation of the Eocene and Oligocene // J. Foraminiferal Res. 2005. Vol. 35. P. 279–298.

Caron M. Cretaceous planktonic foraminifera // Plankton stratigraphy. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. P. 17–86.

Coccioni R., Premoli Silva I. Revised upper Albian–Maastrichtian planktonic foraminiferal biostratigraphy and magnetostratigraphy of the classical Tethyan Gubbio section (Italy) // Newsletter Stratigraphy. 2015. Vol. 48, N 1. P. 47–90. DOI: 10.1127/nos/2015/0055.

Kopaevich L.F., Vishnevskaya V. Cenomanian–Campanian (Late Cretaceous) planktonic assemblages of the Crimea-Caucasus area: palaeoceanography, palaeoclimate and sea level changes // Palaeogeogr., Palaeoclimat, Palaeoecol. 2016. Vol. 441. P. 493–515. DOI: 10.1016/j.palaeo.2015.09.024.

Lamolda M.A., Peryt D., Ion J. Planktonic foraminiferal bio-events in the Coniacian/Santonian boundary interval at Olazagutia (Navarra province), Spain // Cretaceous Res. 2007. Vol. 28. P. 18–29.

Ovechkina M.N., Kopaevich L.F., Aleksandrova G.N. et al. Calcareous nannofossils and other proxies define the Santonian–Campanian boundary in the Central Crimean Mountains (Alan-Kyr section) // Cretaceous Res. 2021. Vol. 119, N 3. https://doi.org/10.1016/j.cretres.2020.104706.

Premoli Siva I., Sliter W.V. Cretaceous paleoceanography: evidence from planktonic foraminiferal evolution // The Evolution of Cretaceous Ocean-Climatic System. Geol. Soc. of Amer. Spec. Pap. 1999. Vol. 332. P. 301–328.

*Robaszynsk*i F., *Caron M.* Foraminiferes planctoniques du Crétacé: commentaire de la zonation Europe Méditerranée // Bull. la Soc. Géol. de France. 1995. Vol. 166. P. 681–692.

Vishnevskaya V.S., Kopaevich L.F. Microfossil assemblages as key to reconstruct sea-level fluctuations, cooling episodes and palaeogeography: The Albian to Maastrichtian of Boreal and Peri-Tethyan Russia // Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 2020. Vol. 498. P. 165–187. http://dx.doi.org/10.1144/SP498-2018-138.

Статья поступила в редакцию 04.02.2021,
одобрена после рецензирования 26.10.2021,
принята к публикации 31.05.2022

УДК 553.98

РОЛЬ ТРИАСОВЫХ НЕФТЕГАЗОМАТЕРИНСКИХ ПОРОД В ФОРМИРОВАНИИ СКОПЛЕНИЙ НЕФТИ ВО ВПАДИНЕ ФУКАН (КИТАЙ)

Хоуцян Ян[1]✉, Елена Всеволодовна Соболева[2]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; yanghouqiang@qq.com
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; phitan@yandex.ru

Аннотация. Представлены результаты геолого-геохимических исследований органического вещества нефтегазоматеринских пород и нефтей залежей свиты Карамай анизийско-ладинского возраста в восточной части впадины Фукан Джунгарского нефтегазоносного бассейна. Рассмотрены характеристики органического вещества в глинистых аргиллитах верхней части свиты Карамай (T_2k), по пиролитическим параметрам и биомаркерам реконструированы состав исходного органического вещества, условия его накопления и степень зрелости. Темно-серые и серые глины верхней части свиты Карамай накопились в пресноводном или слабосолоноватоводном озере с относительно восстановительными условиями седиментации. Из-за тектонического положения в настоящее время органическое вещество свиты в пределах впадины находится на разных градациях мезокатагенеза (от $МК_1$ до $МК_3$) в пределах главной зоны нефтеобразования, поэтому ее генерационный потенциал реализован неравномерно. Аргиллиты из верхней части свиты Карамай обеспечивали генерацию углеводородных флюидов для карамайских залежей, расположенных в погруженной части восточного склона впадины Фукан.

Ключевые слова: впадина Фукан, свита Карамай, триасовые залежи, органическое вещество, нефть, биомаркеры

Для цитирования: *Ян Х., Соболева Е.В.* Роль триасовых нефтегазоматеринских пород в формировании скоплений нефти во впадине Фукан (Китай) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 3. С. 17–25.

THE ROLE OF TRIASSIC SOURCE ROCKS IN THE FORMATION OF OIL ACCUMULATION IN THE FUKANG DEPRESSION (CHINA)

Houqiang Yang[1]✉, Elena V. Soboleva[2]

[1] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; yanghouqiang@qq.com
[2] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; phitan@yandex.ru

Abstract. This article presents the results of geological and geochemical studies of the organic matter of source rocks and oil from reservoirs in the Karamay Formation (Anizian–Ladinian stages) in the eastern part of the Fukang Depression in Junggar petroleum basin. The quantity, quality, and degree of maturity of the organic matter in clayey mudstones in upper part of the Karamay Formation (T_2k) were considered and the composition of the original organic matter, the conditions of its accumulation and the degree of maturity were reconstructed using pyrolytic parameters and biomarkers. The dark gray and gray mudstone in upper part of the Karamay Formation accumulated in fresh or low salinity lakes with relatively reducing conditions. At present, the organic matter of the Formation within the depression is in the zone of mesocatagenesis $МК_1$–$МК_3$, and therefore has not fully realized its oil-geological potential. It has been previously established that mudstones in upper part of the Karamay Formation provided the hydrocarbon fluids for the Karamay reservoirs located in the submerged part of the Fukang Depression.

Keywords: Fukang depression, Karamay Formation, Triassic reservoirs, organic matter, oil, biomarkers

For citation: Yang H., Soboleva E.V. The role of Triassic source rocks in the formation of oil accumulation in the Fukang Depression (China). *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 3: 17–25. (In Russ.).

Введение. Геохимические исследования — неотъемлемая часть геологоразведочных работ для выделения нефтегазоматеринских пород (НГМП) в геологическом разрезе изучаемой территории, оценки перспектив нефтегазоносности региона и определения дальнейших направлений поиска и разведки залежей углеводородных флюидов.

Генерация углеводородов в осадочных толщах определяется количеством, качеством органического вещества (составом), окислительно-восстановительной обстановкой седиментации и начальной стадии фоссилизации в диагенезе, а также степенью преобразования пород в катагенезе. Генерация нефти происходит в НГМП в главной зоне нефтеобразования (ГЗН), которая соответствует градациям $МК_1$–$МК_3$.

Впадина Фукан расположена в центральной части Джунгарского нефтегазоносного бассейна (НГБ)

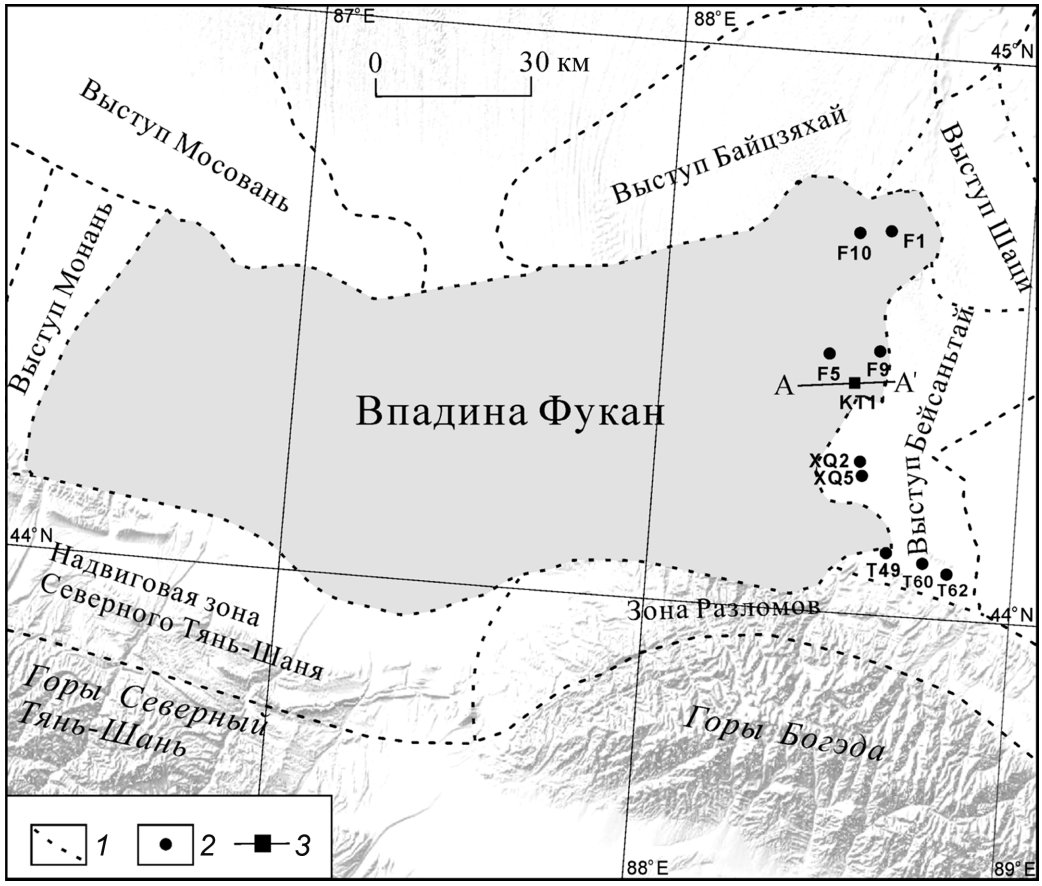

Рис. 1. Схема основных структурных элементов впадины Фукан и ее обрамления с положением скважин отбора образцов пород и нефти: *1* — границы структур обрамления впадины; *2* — скважины отбора образцов пород и нефти; *3* — положение сейсмического профиля

в Китае. В восточной части она ограничена склонами выступов Байцзяхай, Шаци и Бейсаньтай, а в южной части отделена от зоны Разломов надвигами (рис. 1). Восточная часть впадины Фукан — важнейшая область поисков, разведки и добычи нефти и газа Синьцзянской нефтегазовой компанией АКОО «Петрочайна». В пермских и юрских отложениях выявлены значительные запасы углеводородных флюидов, а степень изученности и прогнозирования скоплений нефти и газа в отложениях триасовой системы пока относительно невелика.

В среднетриасовую эпоху территория Джунгарского осадочного бассейна начала медленно опускаться, находящиеся в нем мелкие и средние озера объединялись, сформировалось крупное озеро [Wu, 2005]. При углублении и расширении этого озера во впадине Фукан и в ее восточной части накапливались мощные темно-серые глинистые отложения, обогащенные органическим веществом [He et al., 2008; Shang et al., 2011].

Поскольку нефть свиты Карамай (T_2k), полученная при испытании скважина F5, пробуренной на склоне выступа Бейсаньтай, отличается по составу биомаркеров от таковых в органическом веществе (ОВ) пермских НГМП, исследователи предполагают, что их источником служит ОВ триасовых НГМП [Chen et al., 2003]. Исходя из этого выяснение роли триасовых НГМП в формировании скоплений нефти во впадине Фукан представляет актуальную задачу для определения направлений поисков и разведки залежей нефти и газа.

Материалы и методы исследований. Для выяснения и обоснования выделения НГМП в среднем отделе триасовой системы из восточной части впадины Фукан отобрано 37 образов углистых аргиллитов, темно-серых и серых глинистых аргиллитов, которые в основном представляют всю верхнюю часть разреза свиты Карамай из скважин F1, F5, F9, F10 и T49 с разной степенью зрелости ОВ (преимущественно из разреза скважины F10), также отобрано 5 проб нефти из залежей свиты Карамай из скважин F5, XQ2, XQ5, T60 и T62. На рис. 2 представлен сводный литолого-стратиграфический разрез триасовых отложений по данным бурения скважины F10.

Содержание органического углерода ($C_{орг}$, wt%) пород измерялось на элементном анализаторе углерода и серы (Leco CS-230). Пиролитические параметры T_{max} (°C), S_1 (мг УВ/г породы) и S_2 (мг УВ/г породы) определены на пиролизаторе Rock-Eval (OGE-II). Водородный индекс HI рассчитывался через отношение количества S_2 к содержанию $C_{орг}$ в образце (мг УВ/г $C_{орг}$). Отражательную способность витринита породы (R°) измеряли на тестере DM LPWITH MSP200. Молекулярный состав углеводородных биомаркеров нефтей и ОВ пород изучен методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (Agilent 7890–5975c).

Результаты исследований и их обсуждение. По данным бурения триасовые отложения представлены всеми отделами и широко распространены на территории восточной части впадины Фукан, отсутствуют лишь в сводовой части выступа Бей-

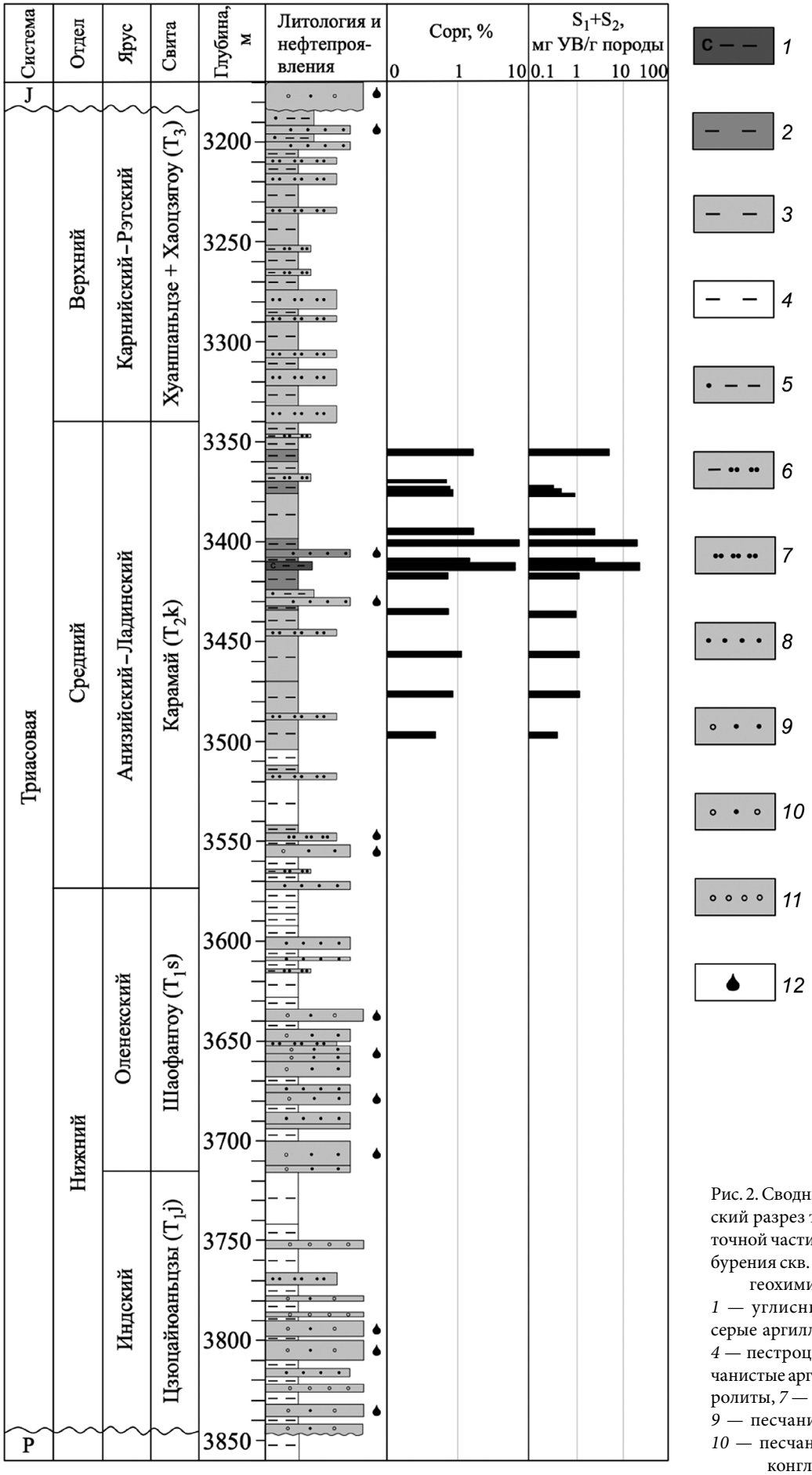

Рис. 2. Сводный литолого-стратиграфический разрез триасовых отложений в восточной части впадины Фукан (по данным бурения скв. F10) с нефтепроявлениями и геохимическими параметрами:
1 — углисные аргиллиты, *2* — темно-серые аргиллиты, *3* — серые аргиллиты, *4* — пестроцветные аргиллиты, *5* — песчанистые аргиллиты, *6* — глинистые алевролиты, *7* — алевролиты, *8* — песчаники, *9* — песчаники с включениями гальки, *10* — песчанистые конгломераты, *11* — конгломераты, *12* — нефть

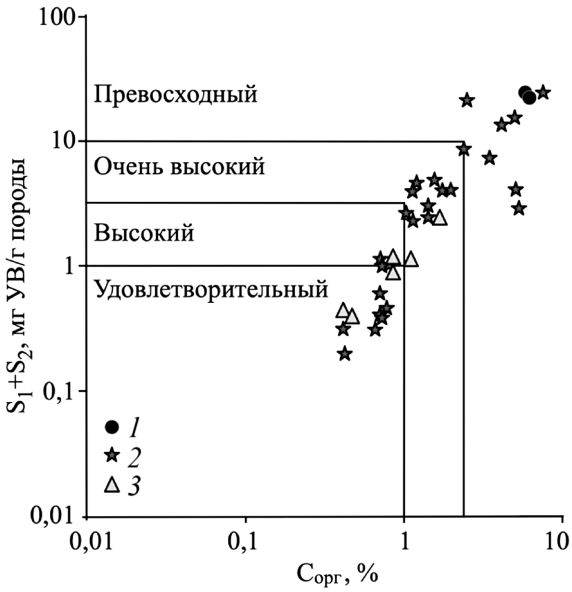

Рис. 3. Генерационный потенциал аргиллитов верхней части свиты Карамай: *1* — углистые аргиллиты, *2* — темно-серые аргиллиты, *3* — серые аргиллиты

саньтай. Они несогласно залегают на пермских и с размывом несогласно перекрываются юрскими породами (рис. 2).

В отложениях нижнего отдела триасовой системы в восточной части впадины Фукан выделяются свиты Цзюцайюаньцзы (T_1j) индского и Шаофангоу (T_1s) оленекского яруса, которые представлены пестроцветными аргиллитами (коричневыми, желто-коричневыми, серо-зелеными), серыми мелкозернистыми песчаниками, алевролитами и песчаниками с включениями гальки. Максимальная мощность нижнетриасовых отложений отмечена в северной части склона выступа Бейсаньтай (в скв. SQ13) и составляет 554 м.

В нижней части свиты Карамай (T_2k) преобладают пестроцветные аргиллиты с маломощными прослоями мелкозернистых песчаников, алевролитов и песчаников с включениями гальки, а в верхней отмечены мощные темно-серые и серые глинистые аргиллиты с редкими прослоями мелкозернистых песчаников, алевролитов, глинистых алевролитов и углистых аргиллитов. В сводовой части выступа Бейсаньтай свита отсутствует, постепенно ее мощность увеличивается в погруженной центральной части впадины Фукан до 400 м.

В верхнем отделе триасовой системы выделяются свиты Хуаншаньцзе (T_3h) карнийско-норийского и Хаоцзягоу (T_3hj) рэтского ярусов, они сложены в основном переслаиванием серых, зеленовато-серых аргиллитов и алевролитов. Верхнетриасовые отложения подвергались разрушению в процессе денудации и эрозии, их общая мощность изменяется от 0 до 379 м.

Так, согласно предварительному анализу литологического состава в разрезе восточной части впадины Фукан наиболее вероятные НГМП приурочены к верхней части свиты Карамай (в скв. F10 залегают на глубине 3340–3454 м).

Содержание органического вещества в породах. Генерационный потенциал пород в первую очередь определяется количеством органического углерода ($C_{орг}$). По результатам исследования образцов керна скважин в восточной части впадины Фукан содержание $C_{орг}$ в аргиллитах верхней части свиты Карамай изменяется от 0,41 до 7,48%, в среднем составляет 2,28%, самое высокое значение фиксируется в углистых аргиллитах (в скв. F10 на глубине 3410–3414 м), их суммарная мощность во впадине составляет 2–6 м.

Аргиллиты верхней части свиты Карамай характеризуются варьирующими значениями суммы пиролитических параметров (S_1+S_2), которые изменяются от 0,12 до 27,76 мг УВ/г породы (преобладают величины ≥1 мг УВ/г породы) (рис. 3). Среди них наибольшее содержание отмечено в углистых отложениях (скв. F10 на глубине 3410–3414 м) и темно-серых аргиллитах (скв. F10 на глубине 3400–3402 м) (рис. 1, 2).

Тип исходного органического вещества. Диагностика типа ОВ — важный показатель при выделении НГМП, поскольку генетический тип ОВ влияет не только на генерационный потенциал, но и на фазовый состав образующихся флюидов. Органическое вещество в НГМП разделяется на растворимую в органических растворителях часть (битумоид) и нерастворимую (кероген). Определяют генетический тип ОВ чаще всего по комплексу исследований, включающих пиролитические параметры, изотопный состав углерода керогена и состав биомаркеров битумоида.

Кероген аквагенного ОВ при пиролизе характеризуется повышенными значениями водородного индекса (HI)>300 мг УВ/г $C_{орг}$, в то время как для керогена смешанного и террагенного органического вещества HI <300 мг УВ/г $C_{орг}$ [Tissot, Welte, 1984; Huang et al., 1984].

На диаграмме зависимости водородного индекса от температуры выхода углеводородов T_{max} при пиролизе (рис. 4) видно, что отложения верхней части свиты Карамай находятся в главной зоне нефтеобразования (435–465 °C), а большинство образцов представлено как аквагенным (II_1), так и смешанным (II_2–III) типами ОВ.

Изотопный состав углерода ОВ зависит не только от генетического типа исходного ОВ, но и от фракционирования изотопов углерода при седиментации и на ранней стадии фоссилизации ОВ в диагенезе. Углерод аквагенного ОВ обогащен легким изотопом ^{12}C по сравнению с террагенным [Конторович и др., 1986]. В морских и озерных осадках, для которых характерна еще низкая степень фоссилизации ОВ, большая часть белков и углеводов живого вещества (ЖВ) биопродуцентов, главным образом фитопланктона и бактерий, осуществляю-

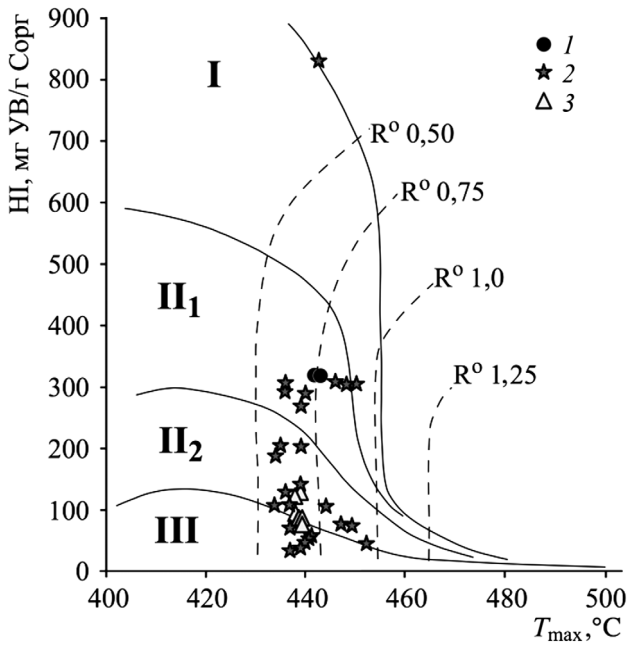

Рис. 4. Выделение типа ОВ аргиллитов в верхней части свиты Карамай по соотношению водородного индекса (HI) и температуры генерации углеводородов (T_{max}). Условные обозначения см. на рис. 3

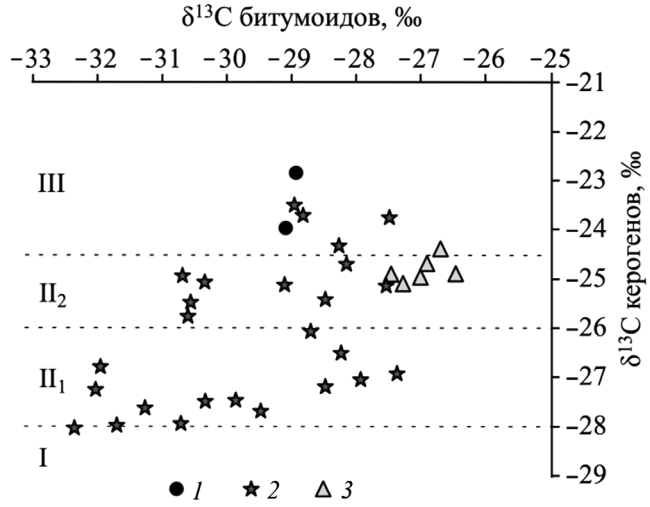

Рис. 5. Вариации изотопного состава углерода (δ^{13}C) керогена и битумоида разных типов ОВ свиты Карамай. Условные обозначения см. на рис. 3

щих его биохимическую переработку в седименто- и диагенезе, разрушается, а из липидов и липоидов в диагенезе формируется новое полимерлипидо-липоидное вещество — геосополимер. Углерод липидо-липоидной части ЖВ изотопно наиболее легкий, поэтому углерод сополимера (будущего керогена) и битумоида богат изотопом ^{12}C.

Изотопный состав углерода (δ^{13}C) керогена в аргиллитах верхней части свиты Карамай варьирует в пределах 5–6‰ (от –22,82 до –28,03‰), чаще отмечаются значения от –24 до –26 и от –27 до –28‰, эти величины соответствуют смешанному и аквагенному ОВ соответственно [Huang et al., 1984]. В битумоидах содержание изотопа ^{13}C меньше, чем в керогене (рис. 5). Разница между δ^{13}C керогена и битумоида в некоторых образцах достигает 5–6‰, причины этого пока однозначно не выяснены. Аномально низкие значения δ^{13}C керогена отмечены в углистых аргиллитах (скв. F10 на глубине 3410–3414 м), но их тип ОВ по значениям HI определяется как аквагенный. Возможно, это связано с недостаточным поступлением CO_2 в озерную воду при метаболизме водорослей, при этом степень фракционирования изотопов углерода снижается, и, таким образом, изотопный состав углерода ОВ становится тяжелее [Pardue, 1976]. Как видно на рис. 5, обособляется только группа серых аргиллитов, содержащих ОВ смешанного типа (II_2–III), в других образцах нет четкой зависимости между изотопным составом углерода керогена и битумоида.

Состав биомаркеров. Относительное соотношение стерановых УВ состава C_{27}–C_{29} (холестан $C_{27}H_{48}$, метилхолестан $C_{28}H_{50}$, этилхолестан $C_{29}H_{52}$) используется в качестве индикатора типа исходно-

Таблица 1

Значения коэффициентов для состава биомаркеров битумоидов глинистых отложений из верхней части свиты Карамай в восточной части впадины Фукан

№ п/п	Скважина	Глубина, м	Тип аргиллита	TAR	Pr/Ph	Стераны C_{29}/C_{27}	G/HC_{30}	Σстераны/Σгопаны	Гопаны C_{35}/C_{32}
1	F10	4311,44–3411,52	углистые	0,51	2,21	0,80	0,06	0,02	0,03
2		3370,48–3370,65	темно-серые	0,24	2,47	1,82	0,20	0,06	0,06
3		3400,97–3402,12		0,31	2,27	0,59	0,08	0,03	0,03
5	F5	4639,87–4645,13		0,84	0,98	1,40	0,12	0,06	0,06
6				0,09	1,19	1,84	0,18	0,18	0,18
7				0,69	1,01	1,31	0,23	0,26	0,26
8	F9	3390,70–3990,77		0,27	2,89	0,55	0,05	0,17	0,17
9		4210,5	серые	0,62	2,08	2,44	0,18	0,06	0,06
11	F5	4458,05		0,28	1,44	2,57	0,10	0,57	0,57
12		4449–4468		0,70	1,16	1,30	0,20	0,32	0,32
13				0,95	1,22	1,27	0,22	0,23	0,23

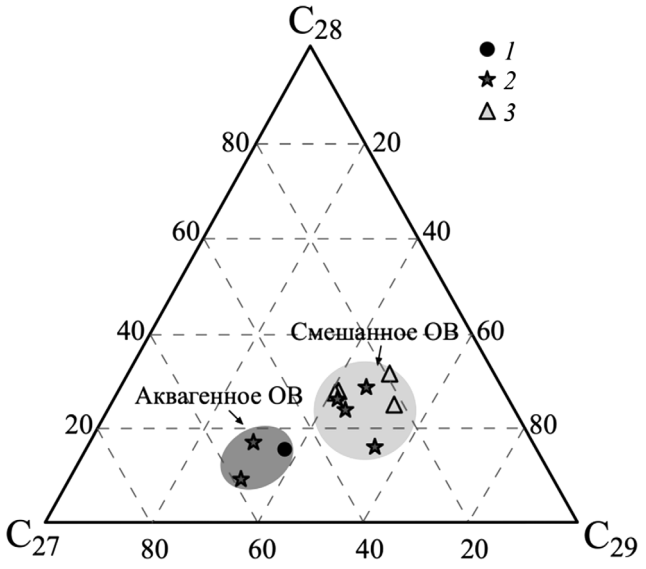

Рис. 6. Тип органического вещества по составу стеранов C_{27-29} в битумоидах. Условные обозначения см. на рис. 3

го ОВ. Преобладание этилхолестана указывает на больший вклад высшей растительности в формирование исходного ОВ [Huang, Meinschein, 1979], а также некоторых видов цианобактерий, тогда как холестан и метилхолестан свидетельствуют о значительном вкладе водорослевого ОВ [Peters et al., 2005]. В большей части битумоидов темно-серых и серых аргиллитов значения соотношения стеранов C_{29}/C_{27} изменяется от 1,27 до 2,57 (в среднем 1,80), что характерно для смешанного ОВ, а для углистых аргиллитов и некоторых темно-серых аргиллитов (HI >300мг УВ/г $C_{орг}$, образцы № 1, 3 и 8), величина соотношения стеранов C_{29}/C_{27} не более 0,80, т. е. это аквагенное ОВ (табл. 1, рис. 6). Из этого также следует, что ОВ углистых аргиллитов имеет сапропелевый генезис, т. е. формировалось из некромы озерных одноклеточных водорослей и бактерий. При формировании состава ОВ темно-серых и серых аргиллитов происходил больший привнос липидов и липоидов высшей растительности с суши в озеро.

Гопаноиды входят в состав живого вещества цианобактерий (синезеленые водоросли) и других видов бактерий [Ourisson et al., 1984], в ЖВ эукариот их меньше, поэтому отношение Σстераны/Σгопаны отражает вклад в исходное ОВ некромы бактерий и/или водорослей. Значение соотношения Σстераны/Σгопаны для всех образцов составляет <1 (от 0,02 до 0,57), особенно для образцов углистых аргиллитов (0,02), что указывает на участие бактерий в преобразовании некромы организмов в седименто- и раннем диагенезе, их некрома также вносила определенный вклад в количество исходного ОВ и влияла на его состав.

Распределение нормальных алканов в изученных битумоидах отличается многообразием (рис. 7). Для битумоидов аквагенного ОВ (соотношение стеранов C_{29}/C_{27}<0,80, образцы № 1, 3 и 8) распределение н-алканов показывает преобладание членов гомологического ряда n-C_{12}–n-C_{25} в общей структуре значения коэффициента TAR (n-C27+n-C29+n-C31)/(n-C15+n-C17+n-C19) составляют 0,27÷0,51. В битумоидах углистых аргиллитов из интервала глубины 3411,44–3411,52 м и темно-серых аргиллитов с глубины 3400,97–3402,12 м (скв. F10) отмечен второй максимум на n-C_{33}, что может быть связано с некромой бактерий, поскольку высокомолекулярные н-алканы и жирные кислоты также характерны для липидов живого вещества бактерий. Нечетные гомологи (НЧ) н-алканов преобладают над четными (Ч) (НЧ/Ч=1,19 и 1,15 соответственно), особенно в высокомолекулярной области (CPI_{24-34}=1,35 и 1,30 соответственно), поэтому можно предположить, что ОВ реализовало свой потенциал еще не полностью.

В составе нормальных алканов битумоидов смешанного ОВ (образцы № 2, 6, 9) в максимальной концентрации также содержатся углеводороды n-C_{16-19}. Коэффициент TAR составляет 0,09÷0,95, что зависит не только от разного вклада террагенного ОВ, но и от разной степени его преобразования. Об этом также свидетельствует нечетность н-алканов (НЧ/Ч=0,98÷1,16, CPI_{24-34}=0,99÷1,39). Для образца темно-серых аргиллитов с глубины 4639–4645 м из скв. F5 в распределении н-алканов отмечен незначительный второй максимум на n-C_{30}, значение CPI близко к единице (0,99), а плавное уменьшение н-алканов от низкомолекулярных к высокомолекулярным и НЧ/Ч<1 указывает на относительно высокую преобразованность ОВ и восстановительный режим в диагенезе.

Таким образом, по распределению нормальных алканов в битумоидах не представляется возможным сделать конкретные выводы о типе исходного ОВ, поскольку вклад вещества террагенного и аквагенного генезиса в состав исходного ОВ образцов различных литологических разностей различен. В битумоидах пород с большей глубины концентрация более легких гомологов н-алканов выше (рис. 7), что может зависеть от зрелости ОВ.

Условия накопления органического вещества. Соотношение изопреноидов пристана (Pr—$C_{19}H_{40}$) и фитана (Ph—$C_{20}H_{42}$) в битумоидах зависит в основном от условий седиментации и ранней фоссилизации ОВ, поэтому это надежный индикатор окислительно-восстановительных условий седименто- и диагенеза [Петров, 1984]. Для аквагенного озерного ОВ соотношение Pr/Ph<3 указывает на восстановительную обстановку, тогда как Pr/Ph>3 — на относительно окислительную [Mei, 1980]. Значения коэффициента Pr/Ph для всех изученных образцов изменяются от 0,98 до 2,89, это свидетельствует о том, что карамайские НГМП отлагались в пресноводном или солоноватоводном озере со слабовосстановительными условиями седиментации [Li, 1999].

Гомогопаны C_{30}–C_{35} (Н) образуются из бактериогопанотетрола, который окисляется в условиях, содержащих кислород, до гопановой кислоты C_{32}

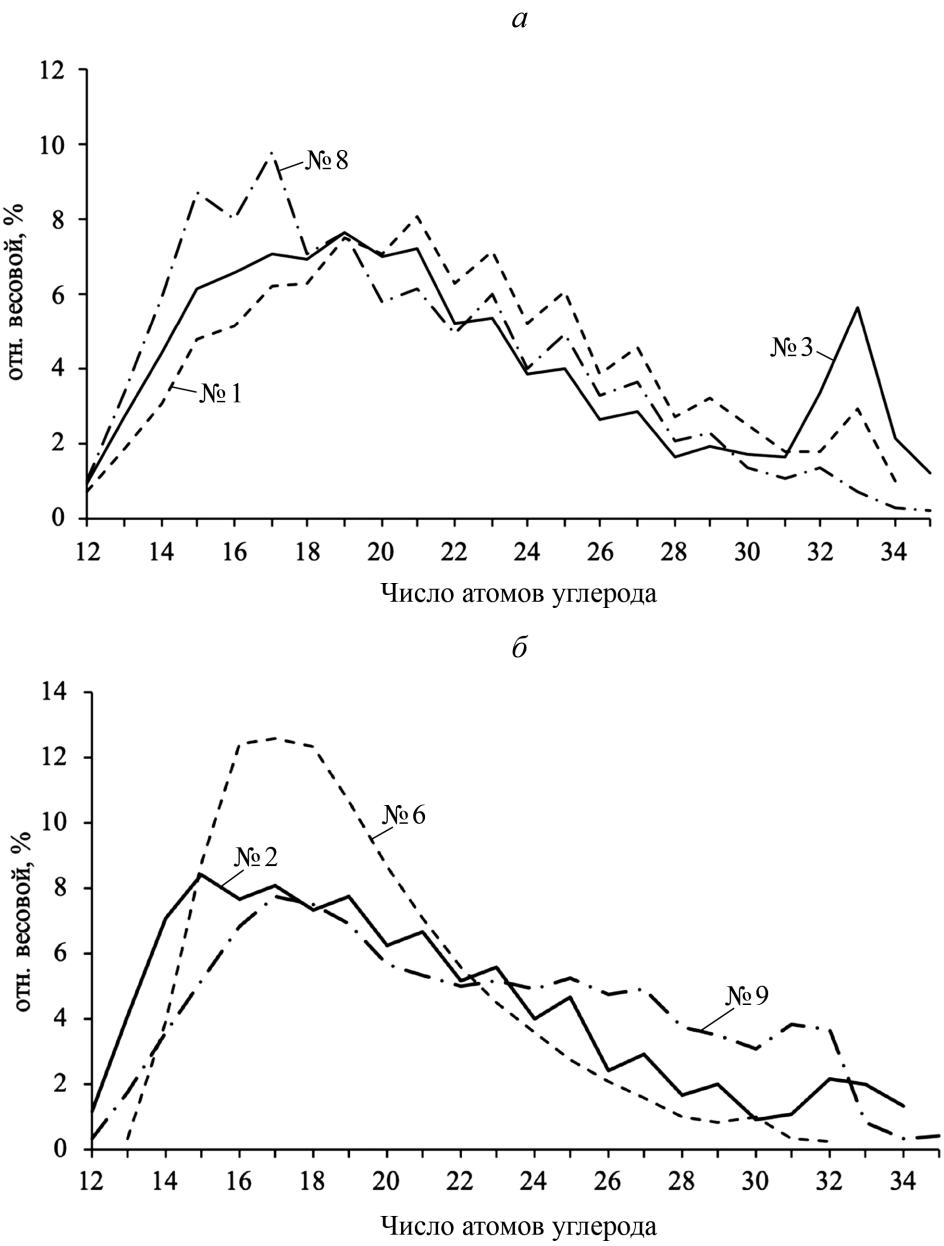

Рис. 7. Распределение н-алканов в битумоидах органического вещества аквагенного (*а*) (образцы № 1, 3, 8) и смешанного (*б*) типов (образцы № 2, 6, 9)

[Peters et al., 2005], поэтому повышенную концентрацию гомогопанов C_{35} относительно C_{32} связывают с восстановительными условиями осадконакопления. Значения соотношения гомогопанов C_{35}/C_{32} для всех изученных образцов варьирует от 0,03 до 0,57 (в среднем 0,18), что характерно для пресноводного или слабосолоноватоводного озера с относительно восстановительными условиями седиментации. Исследования в других районах показали, что величина отношения гомогопанов C_{35}/C_{32} для пресноводной или слабосолоноватоводной обстановки составляет <1, для соленого озера — >1 [Fu, 1991].

Спирт тетрахиманол, из которого образуется циклоалкан гаммацеран (G), входит в клеточную мембрану ЖВ галофильных простейших организмов, повышенная соленость воды озера подавляет метаболизм других бактерий, поэтому по гаммацерановому индексу (G/H30) можно судить о солености озерной воды. Величина индекса G/H30 для всех исследованных образцов изменяется от 0,05 до 0,23, что характерно для пресноводной или слабосолоноватоводной обстановки. При этом ни β-каротан, ни γ-каротан, образующиеся из каротиноидов ЖВ высших растений, в большинстве образцов не обнаружены.

Таким образом, можно заключить, что карамайские НГМП накапливались в пресноводном или слабосолоноватоводном озере с относительно восстановительными условиями седиментации.

Катагенез органического вещества. При погружении территории и увеличении при этом пластовых температуры и давления свойства и состав ОВ осадочных пород изменяются, этот процесс необратим. Следовательно, по свойствам керогена и характеристике состава биомаркеров битумоидов ОВ можно судить о степени катагенетического преобразования ОВ.

Значения T_{max} варьируют от 436 до 452 °С, а отражательная способность витринита (R°) изменяется от 0,54 до 0,88%, что указывает на градации мезокатагенеза $МК_1$–$МК_2$ главной зоны нефтеобразования. Отметим, что образцы с более высокой зрелостью ($МК_3$) отобраны только из скв. F5 (глубина>4400 м).

При увеличении степени термической зрелости ОВ в ряду нормальных алканов концентрация нечетных и четных гомологов будет выравниваться, за исключением более глубоко залегающих образцов из скв. F5 (>4400 м). Как уже отмечено, в большинстве

битумоидов нечетные нормальные алканы преобладают над четными (рис. 5), что указывает на относительно невысокую степень преобразования ОВ.

С увеличением глубины залегания пород и пластовой температуры стераны с биоконфигурацией (20R) эволюционируют в стераны с геоконфигурацией (20S), поэтому соотношение этилхолестанов C_{29} 20S/(20R+20S) используется для определения относительной зрелости ОВ. Значения этого коэффициента для всех образцов изменяются от 0,30 до 0,45 — ОВ в карамайских НГМП зрелое, поэтому можно заключить, что карамайские НГМП вошли и находятся в главной зоне нефтеобразования.

Возникает новый вопрос: участвовали ли они в формировании залежей, находящихся в восточной части впадины Фукан? Для этого изучены изотопный состав углерода и состав биомаркеров нефтей залежей свиты Карамай (табл. 2).

Таблица 2

Значения коэффициентов для состава биомаркеров нефтей из залежей свиты Карамай в восточной части впадины Фукан

Скважина	Глубина, м	$\sigma^{13}C$, ‰	Pr/Ph	β-каротан/ n-C_{25}	Стераны C_{29}/C_{27}	G/H30
F5	4640	–31,08	4,25	–	1,5	0,10
T60	3235	–31,57	1,38	0,15	3,11	0,13
T62	2790	–31,86	1,31	1,18	2,55	0,14
XQ2	2098	–30,56	1,75	1,15	3,4	0,14
XQ5	2382	–30,97	1,34	0,25	3,34	0,16

Значения $\sigma^{13}C$ для изученных нефтей изменяются от –31,86 до –30,56‰, по этому параметру они похожи на нефти, образовавшиеся из ОВ пермских НГМП (от –32,06 до –30,01‰) [Ян, Соболева, 2021].

Нефть из скважины F5 по составу биомаркеров отличается от нефтей из залежей выступа Бейсаньтай. Она почти не содержит β-каротана, имеет высокую концентрацию стеранов C_{29} (C_{29}/C_{27}=1,50), коэффициент Pr/Ph равен 4,25, отношение G/H30 составляет 0,10, что характеризует условия осадконакопления смешанного ОВ в пресноводном или слабосолоноватоводном озере с относительно восстановительными условиями седиментации. В таких условиях во впадине Фукан накапливались карамайские НГМП. Наши выводы не противоречат выводам других исследователей [Chen et al., 2003; He et al., 2008].

Нефти залежей в своде выступа Бейсаньтай (скв. T62, XQ2) имеют повышенную концентрацию β-каротана, соотношение β-каротан/n-C_{25} составляет 0,15–1,18, содержат больше стеранов C_{29} (C_{29}/C_{27}=2,55÷3,40), чем нефти из скв. F5; отмечено повышенное содержание гаммацерана (G/H30=0,13÷0,16), коэффициент Pr/Ph составляет 1,31–1,75, что характеризует условия седиментации в солоноватоводном озере с восстановительными условиями осадконакопления. Высокое содержание β-каротана — уникальный биомаркер нефтей, которые образовались из ОВ пермских НГМП [Chen et al., 2016].

Таким образом, углеводородные флюиды, образовавшиеся из ОВ карамайских НГМП, не мигрировали в ловушки, приуроченные к своду выступа Бейсаньтай, они, вероятно, накапливались только в ловушках, расположенных в погруженной части и на склоне впадины Фукан. Вероятно, причиной этого могут быть тектонические движения, особенно во время яньшаньского орогенеза (J_3), которые осложнили строение восточного склона впадины Фукан и привели к возникновению взбросов с простиранием с севера на юг, экранирующих миграцию углеводородных флюидов в сводовые ловушки выступа Бейсаньтай (рис. 8).

Во время яньшаньской активизации (фазы мезозойской складчатости) карамайские НГМП еще не были зрелыми, поэтому эти взбросы могли экранировать вторичную миграцию к ловушкам углеводородных флюидов, образовавшихся позднее.

Заключение. Верхнекарамайские отложения во впадине Фукан представляют собой самостоятельный нефтегазоносный комплекс, в них присутствуют нефтегазоматеринские породы хорошего качества и песчаные природные резервуары.

Анализ результатов комплексного геолого-геохимического исследования ОВ пород свиты Карамай позволяет заключить, что в пределах восточной части впадины Фукан аргиллиты верхней части свиты Карамай — нефтегазоматеринские: они накапливались в пресноводном или слабосолоноватоводном озере в относительно восстановительной обстановке седиментации, богаты ОВ (в среднем $C_{орг}$>2%) аквагенного (II_1 тип) и смешанного (II_2–III) генезиса и находятся в главной зоне нефтеобразования (с разной степенью градации от $МК_1$ до $МК_2$). Большинство аргиллитов характеризуется высоким генерационным потенциалом (≥1 мг УВ/г породы), они уже участвовали в формировании залежей нефти свиты Карамай.

Дальнейший прогноз нефтегазоносности восточной части впадины Фукан будет связан с определением путей миграции флюидов и по мере увеличения объема геологоразведочных работ на восточных склонах впадины — с выявлением ловушек разного генезиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Конторович А.Э., Верховская Н.А., Тимошина И.Д., Фомичев А.С. Изотопный состав углерода органического вещества и битумоидов и некоторые спорные вопросы теории образования нефти // Геология и геофизика. 1986. № 5. С. 3–13.

Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.

Ян Х., Соболева Е.В. Геолого-геохимические условия формирования состава нефтей залежей пермского и юрского нефтегазоносных комплексов впадины Фукан (бассейн Джунгария) // Георесурсы. 2021. № 2. С. 110–119.

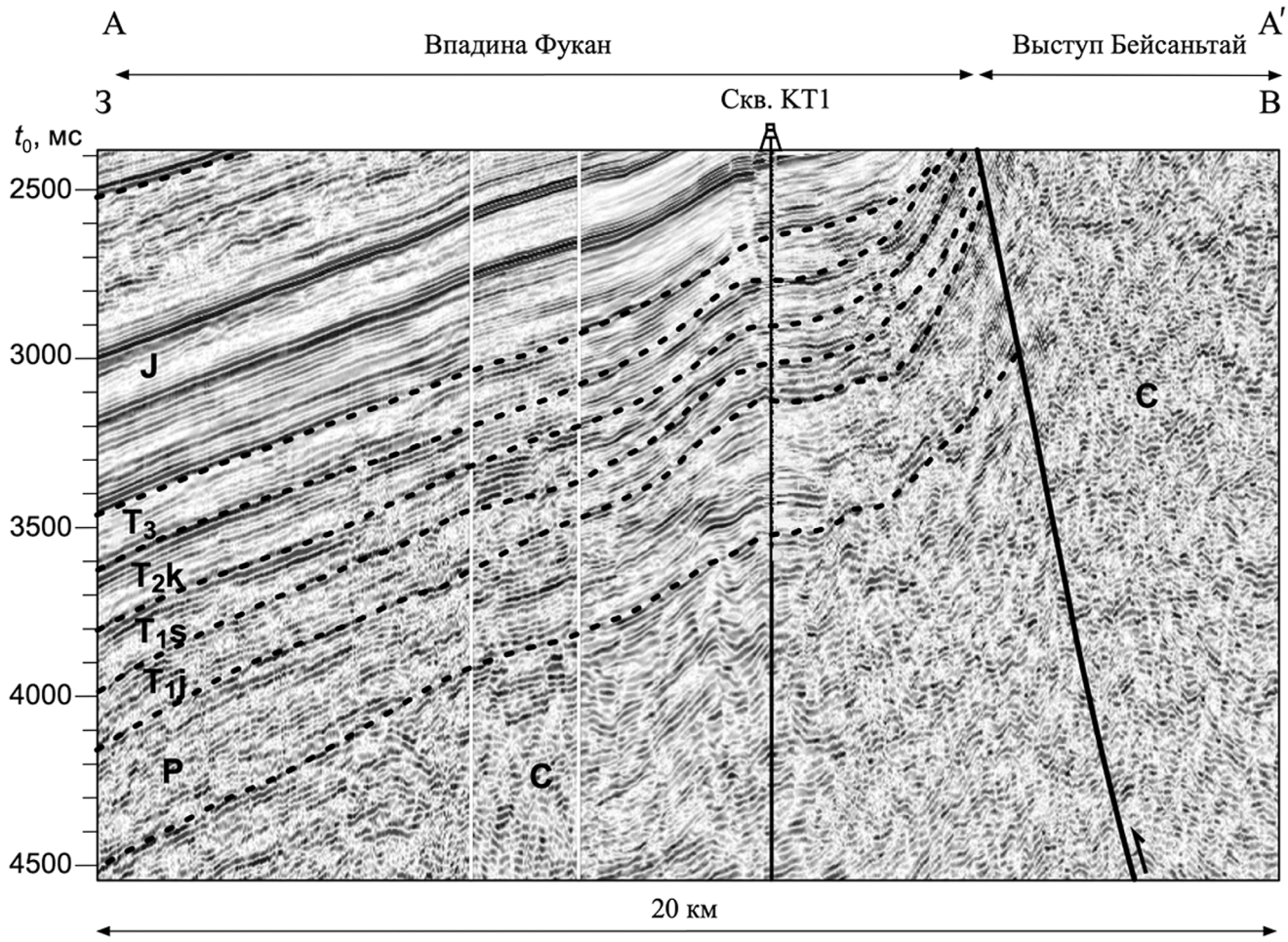

Рис. 8. Геологическая интерпретация сейсмического профиля А–А′ (положение профиля см. на рис. 1)

Chen Jianping, Liang digang, Wang Xulong et al. The discovery and significance of the crude oils derived from Triassic source rocks in the Junggar Basin // Geochimica. 2003. Vol. 32, N 6. P. 582–590.

Chen Jiangping, Wang Xulong, Deng Chunping et al. Geochemical features of source rocks and crude oil in the Junggar Basin, Northwest China // ACTA Geologica Scinica. 2016. Vol. 90, N 1. P. 37–67.

Fu Jiamo, Sheng Guoying, Xu Jiayou et al. Application of biomarker compounds in assessment of paleoenvironments of Chinese terrestrial sediments // Geochimica. 1991. N 1. P. 1–21.

He Kai, Zeng Liangxiong, Li Peijun et al. Evaluation and exploration proposal of the hydrocarbon source rocks in Xiaoquangou group of Fukang sag // J. Southwest Petroleum University (Science and Technology Edi.). 2008. Vol. 30, N 4. P. 51–54.

Huang Difan, Li Jinchao, Zhang Dajiang. Kerogen types and study on effectiveness, limitation and interrelation of their identification parameters // Acta Sedimentologica Sinica. 1984. Vol. 2, N 3. P. 18–33.

Huang Wenye, Meinschein W.G. Sterols as ecological indicators. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1979. Vol. 43, N 5. P. 739–745.

Li Shoujun. Sedimentary environmental significance of normal alkane and the ratio of pristane to phytane // J. University of Petroleum, China (Edition of Natural Science). 1999. Vol. 23, N 5. P. 14–16.

Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. The Microbial origin of fossil-fuels // Scientific Amer. 1984. Vol. 251, N 2. P. 44–51.

Pardue J.W., Scalan R.S., Baalen C.V. et al. Maximum carbon isotope fractionation in photosynthesis by blue-green algae and a green alga // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1976. Vol. 40, N 3. P. 309–312.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History. Cambridge: Univer. Press, 2005. 1155 p.

Shang Lin, Liu Xu, Bian Baoli. Sedimentary facies in the Triassic Karamay Formation, Beisantai, Junggar Basin, Xinjiang // Sedimentary Geology and Tethyan Geology. 2011. Vol. 31, N 3. P. 33–38.

Tissot B.P., Welte D.H. Petroleum Formation and Occurrence. 2nd Edition. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 699 p.

Wu Kongyou, Zha Ming, Wang Xunlong et al. Further researches on the tectonic evolution and Dynamic setting of the Junggar Basin //Acta Geoscientica Sinica. 2005. Vol. 26, N 3. P. 217–222.

Статья поступила в редакцию 03.02.2021,
одобрена после рецензирования 03.02.2022,
принята к публикации 31.05.2022

УДК 550.42

ПРОЦЕССЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ЖИЛЬНОГО СВИНЦОВО-ЦИНКОВОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ: ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Михаил Васильевич Борисов[1]✉, Дмитрий Алексеевич Бычков[2], Юрий Всеволодович Шваров[3], Татьяна Николаевна Лубкова[4]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; borisov@geol.msu.ru
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; krok@geol.msu.ru
[3] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; yuri_shvarov@mail.ru
[4] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; tanya_lubkova@mail.ru

Аннотация. Для Джимидонского жильного полиметаллического месторождения (Северная Осетия, Россия), сформированного в среднеюрское время, по характеру распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в жилах и породах установлено, что источники РЗЭ и рудных компонентов представляли собой комбинацию различных по составу вмещающих пород (PR_3–PZ_1, PZ_3) и сменялись во времени. Геохимические данные послужили основой для разработки новых методик равновесно-динамического моделирования и оценки влияния смены во времени и пространстве флюидных потоков из разных источников на процессы рудообразования.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, источники рудного вещества, полиметаллические жильные месторождения, равновесно-динамическое моделирование

Для цитирования: *Борисов М.В., Бычков Д.А., Шваров Ю.В., Лубкова Т.Н.* Процессы гидротермального жильного свинцово-цинкового рудообразования: геохимические данные и термодинамические модели // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 3. С. 26–36.

PROCESSES OF HYDROTHERMAL VEIN LEAD-ZINC ORE FORMATION: GEOCHEMICAL DATA AND THERMODYNAMIC MODELS

Mikhail V. Borisov[1]✉, Dmitry A. Bychkov[2], Yury V. Shvarov[3], Tatiana N. Lubkova[4]

[1] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; borisov@geol.msu.ru
[2] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; krok@geol.msu.ru
[3] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; yuri_shvarov@mail.ru
[4] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; tanya_lubkova@mail.ru

Abstract. For the Dzhimidonsky vein polymetallic deposit (North Ossetia, Russia), formed in the Middle Jurassic time, it was established by the nature of the distribution of rare-earth elements in the veins and rocks that the sources of REE and ore components were a combination of host rocks of different composition (PR_3–PZ_1, PZ_3) and were replaced in time. Geochemical data served as the basis for the development of new methods of equilibrium-dynamic modeling and assessment of the influence of the change in time and space of fluid flows from different sources on the processes of ore formation.

Keywords: REE, sources of ore component, polymetallic vein deposits, equilibrium-dynamic modeling

For citation: Borisov M.V., Bychkov D.A., Shvarov Yu.V., Lubkova T.N. Processes of hydrothermal vein lead-zinc ore formation: geochemical data and thermodynamic models. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 3: 26–36 (In Russ.).

Введение. Цель работы — разработка новых методических подходов для реконструкции условий жильного гидротермального рудообразования. В главную задачу исследований входило установление источников компонентов флюидов, которые формируют месторождения. Породы, вмещающие жильные тела многих типов гидротермальных объектов, могут быть основным источником рудных компонентов [Тугаринов и др., 1975; Барсуков, Борисов, 1988; Борисов, 2000; Borisov, 2003; Чернышев и др., 2011; Чугаев и др., 2017; Чугаев, Знаменский, 2018]. Изучение закономерностей распределения рудных, сопутствующих и редкоземельных элементов (РЗЭ) в жилах, околожильных и вмещающих породах позволяет определить источники вещества и их эволюцию в процессе рудообразования [Борисов и др., 2016]. Геохимические данные необходимы для создания обобщенной генетической модели формирования месторождения, которая позволяет разработать обоснованную термодинамическую модель

процессов рудообразования, включающую области мобилизации и рудоотложения. Эталонными объектами в наших исследованиях послужили жильные полиметаллические месторождения Садонского рудного района (Северная Осетия), для которых накоплена представительная база данных (более 2000 проб, сотни образцов, шлифов и аншлифов).

Рудообразование на месторождениях района происходило в предкелловейское время (J_2) [Некрасов, 1980], а вероятным источником рудных компонентов были граниты (PZ_3), которые вмещают основную часть рудных жил наиболее продуктивных месторождений (Садон, Архон, Згид и др.). Такой вывод сделан на основании данных о изотопном составе свинца в галенитах руд и в калиевых полевых шпатах вмещающих пород района [Тугаринов и др., 1975]. Дополнительное подтверждение получено нами при исследовании закономерностей распределения рудных элементов в первичных ореолах, а также по результатам термодинамического моделирования процессов рудообразования. При моделировании именно граниты рассматривались как основной рудогенерирующий субстрат.

Для рассматриваемых месторождений нами предложена генетическая модель гидротермальной системы [Борисов, 2000; Борисов и др., 2006]. Основные ее положения сводятся к следующему. В пределах Садоно-Унальского глубинного сброса, ограничивающего с юга область распространения месторождений, в дорудное время происходила циркуляция минерализованных углекисло-хлоридных вод. Внедрение в средней юре (J_2) даек и штоков субвулканических и гипабиссальных пород (диориты, гранит-порфиры и др.) и интенсивные тектонические подвижки инициировали гидротермальный процесс: интрузивы создали необходимый источник тепла, закладывались рудоконтролирующие трещины, образовались зоны механических деформаций пород. Нагретые растворы из глубинного сброса фильтровались через зоны дробления в палеозойских гранитах и вступали в реакцию с ними. Формировались области мобилизации различных компонентов из вмещающих пород (Zn, Pb, Cu, Fe, S(II) и др.). Рудоносные растворы из областей мобилизации двигались вверх по рудоконтролирующим трещинам. Постепенное охлаждение растворов (за счет обмена теплом с вмещающими породами и потери тепла при локальной гетерогенизации) приводило к формированию полиметаллических жил выполнения и околожильных ореолов. Такая геологическая модель послужила основой для термодинамического моделирования процессов жильного гидротермального рудообразования [Борисов, 2000; Борисов и др., 2006].

В статье представлены новые данные о закономерностях распределения РЗЭ в жилах Джимидонского месторождения (далее Джими), которые стали основой для развития методик термодинамического моделирования. К уникальным особенностям Джими относится то, что основная рудовмещающая среда сложена метаморфическими породами буронской свиты (PR_3–PZ_1). Мощный блок докембрийских пород надвинут на палеозойские граниты и контактирует с ними по серии пологих тектонических нарушений. В последние годы на месторождении проводилась дополнительная разведка, были заложены новые штольни (№ 47 и 49), а вскрытые рудные тела стали во многих случаях доступны. Наши предшествующие данные о РЗЭ в рудных жилах Джими [Борисов и др., 2011, 2016, 2018; Borisov et al., 2019] показали, что источником рудных компонентов могут быть как граниты (PZ_3), так и метаморфические породы (PR_3–PZ_1). Установлено, что источник (или источники) рудного вещества был комбинированным и включал породы субстрата в разных пропорциях, а их соотношение можно установить по специфическим характеристикам спектров РЗЭ в рудных жилах. Однако в указанных выше работах исследованы отдельные пробы из 12 детальных разрезов по рудным телам месторождения Джими, а в этой статье представлены данные о двух полных сечениях, что позволило получить новую информацию об эволюции процессов рудообразования.

Материалы и методы исследований. Месторождение Джими расположено в восточной части Садоно-Унальского рудного поля и включает в себя три рудных зоны северо-восточного простирания (Восточно-Джимидонская, Цагарсар и Бозанг). Рудные зоны месторождения вскрыты серией штолен: № 8 (абсолютная высота 1760 м), № 3 (1680 м), № 47 (1640 м), № 45 (1560 м), № 49 (1520 м) и № 44 (1230 м). Штольни № 8, 45 и 44 недоступны уже более 25 лет. Все жилы имеют почти вертикальное падение. Мощность жил варьирует от 10 см до нескольких метров. Горными выработками жилы вскрыты по падению и простиранию более чем на 500 м. Руды сложены пиритом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, пирротином, арсенопиритом. Из жильных минералов развиты кварц, карбонаты, хлорит.

Представлены результаты изучения распределения рудных элементов и лантаноидов по сплошным разрезам через апофизы Западная-1 и Западная-3 (рудная зона Бозанг, штреки Северный и Основной, жилы Центральная и Основная, штольни 47, Джими). Из апофиз отобраны крупные монолиты (от контакта до контакта), из которых на полевой базе на камнерезном станке изготовлены поперечные спилы-пластины (пример см. на рис. 1) и отобраны пробы по монолитам с шагом 2 см (17 проб, масса отдельных проб около 1 кг, мощность жил до 20 см). Апофизы взяты для исследования из-за высокого содержания Zn (до 40–44 масс.% в отдельных пробах), его контрастного распределения по разрезу и разных типов околожильных метаморфических пород. Расстояние между местами пробоотбора около 430 м.

Для подготовки проб к анализам использована стандартная методика кислотного разложения [Борисов и др., 2011, 2016]. Анализы на РЗЭ вы-

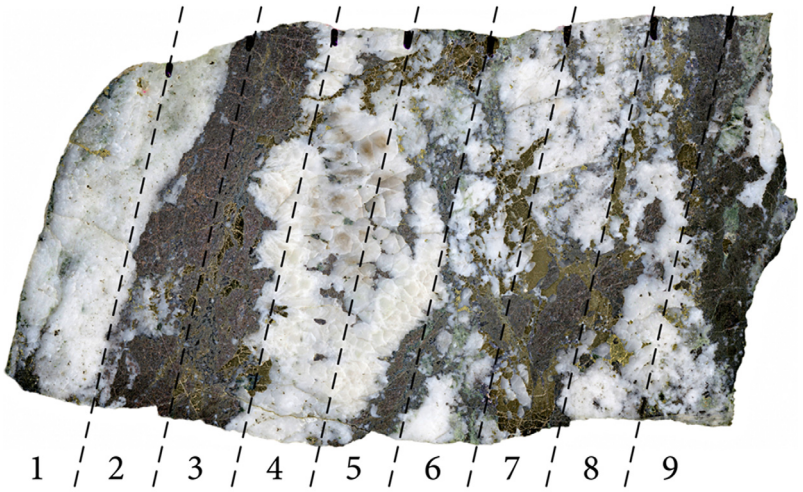

Рис 1. Поперечный спил-пластина монолита по апофизе Западная-1. Показаны 2-сантиметровые интервалы опробования по всему монолиту (пробы № 1013/1–1013/9)

полнены из растворов методом ИСП-МС на приборах Element 2 и Element XR (кафедра геохимии МГУ имени М.В. Ломоносова и в ГЕОХИ РАН). Для проверки правильности результатов одновременно с пробами измеряли образцы стандартов гранита СГ-3 и базальта BCR-2 (отклонение от паспортных значений для большинства РЗЭ не превышало 4%).

Содержание рудных элементов (Fe, Zn, Pb, Cu, Cd и др.) определено в истертых пробах рентгенофлуоресцентным анализом (Niton XL3t900S-He GOLDD, МГУ). Правильность контролировалась по анализам серии отечественных и зарубежных стандартных образцов состава руд (ГСО 793-76, 1230-77, 2029-79; NIST RCRA, GBM 307-14, 308-3, 309-1, 906-10, 911-16, 915-7). Расхождение содержания рудных элементов между измеренными и аттестованными значениями не превышает 5–10%.

Термодинамическое моделирование выполнено при использовании пакета программ HCh [Шваров, 2008].

Результаты исследований и их обсуждение. ***Закономерности распределения рудных и редкоземельных элементов. Апофиза Западная-1.*** Содержание рудных компонентов (среднее и в отдельных пробах) составляет (масс.%): Zn 22,4 (8,9–40,3); Fe 7,0 (5,9–9,3), Pb 1,6 (0,1–5,1), Cu 1,2 (0,7–1,9), ΣРЗЭ 10,5 (2,5–27,1) г/т. Максимальное содержание Zn приурочено к приконтактовым областям (рис. 2).

В части приконтактовых проб при первичном описании отмечены мелкие фрагменты серо-зеленой измененной вмещающей породы, которые представлены здесь кристаллическими сланцами кислого состава (подобно в пробах № 917 и 1118, описаны в [Борисов и др., 2016]). Нормированные на хондрит спектры РЗЭ рудных проб представлены на рис. 3. В целом спектры достаточно близки, но отчетливо видна дифференциация по сумме РЗЭ и по конфигурации европиевого минимума.

Все 9 проб разреза можно разделить на две группы (рис. 3, 4).

Первая группа — четыре приконтактовые пробы № 1013/1-/2 и № 1013/8-/9, которые характеризуются максимальными значениями отношений La/Yb 9,4–16,4 (здесь и далее все отношения приведены

Рис. 2. Распределение рудных элементов по интервалам опробования апофизы Западная-1

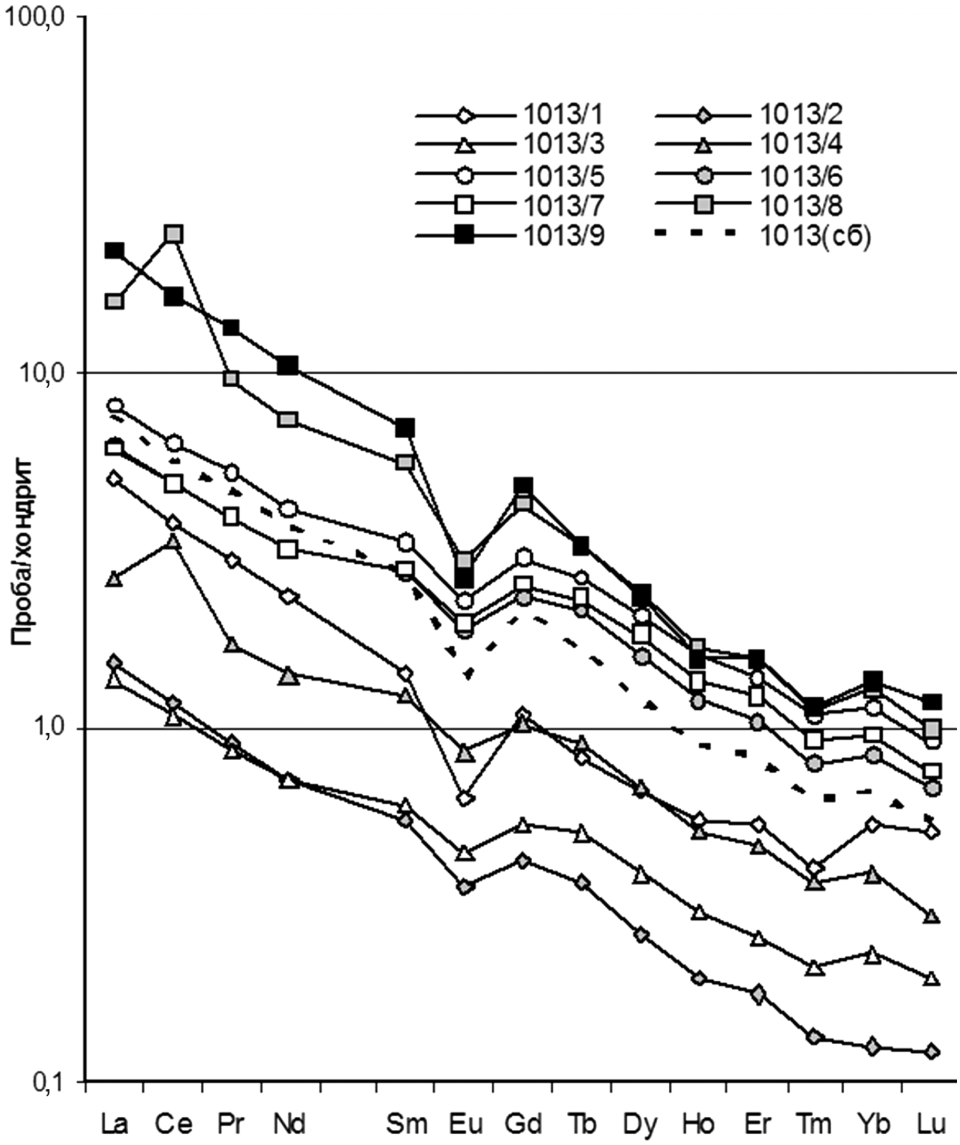

Рис. 3. Нормированные на хондрит, по [Palme, Jones, 2003], значения содержания РЗЭ в пробах разреза через апофизу Западная-1 (проба № 1013(сб) — сборная по всему разрезу или эквивалент «штуфной» пробы)

для нормированных на хондрит значений) и минимальными — $Eu/Eu^*=Eu_N/(Sm_N\,Gd_N)^{0,5}$ (для трех из четырех проб от 0,45 до 0,61). Однако между этими пробами имеются различия — в пробах № 1013/1-/2 низкое суммарное содержание РЗЭ (1,9–5,9 г/т) и самое высокое Zn (33,9–40,3%).

При переходе от пробы № 1013/1 к пробе № 1013/2 происходит увеличение отношения La/Yb (от 9,4 до 12) и ослабление европиевого минимума (от 0,51 до 0,75) при снижении суммы РЗЭ и содержания Zn. В пробах № 1013/8-/9 самое высокое в изучаемом разрезе суммарное содержание РЗЭ (25,7–27,1 г/т) и значение отношения La/Yb (12,3–16,4), отмечено низкое отношение Eu/Eu* (0,45–0,61). При переходе от пробы № 1013/9 к пробе 1013/8 происходит снижение отношения La/Yb (от 16,4 до 12,3) и ослабление европиевого минимума (от 0,45 до 0,61) при уменьшении содержания Zn и повышение суммы РЗЭ. Для всех четырех проб характерно отношение La/Nd > 2,1.

Вторая группа — пять проб из центральной части жилы, характерные особенности которых — относительно низкое суммарное содержание РЗЭ (1,9–10,9 г/т) и значение отношения La/Yb (5,9–7,5), а также меньшая интенсивность проявления европиевого минимума (0,73–0,78). Для этих проб характерно отношение La/Nd < 2.

Некоторые закономерности можно увидеть при анализе характеристик спектров проб, относящихся к первой и второй группам. Отметим, что повышение суммарного содержания РЗЭ может быть связано с наличием и массой фрагментов вмещающей породы в пробах. Для вмещающей породы ранее были установлены устойчивые показатели спектров РЗЭ: Eu/Eu*=0,52÷0,53, La/Yb =10÷11, La/Nd =1,9÷2 и др. (кристаллические сланцы кислого состава, пробы № 917 и 1118, ΣРЗЭ=170÷200 г/т). Так, в пробах № 1013/7–/9 отчетливо проявляется тенденция к ослаблению европиевого минимума от 0,45 в пробе № 1013/9 до 0,74 в пробе № 1013/7 и к уменьшению отношения La/Yb от 16,4 до 6,4 при уменьшении содержания Zn (от 23,8 до 12,5%) и ΣРЗЭ. Важно отметить, что зафиксированные значения Eu/Eu* и La/Yb не могут возникнуть только за счет вмещаю-

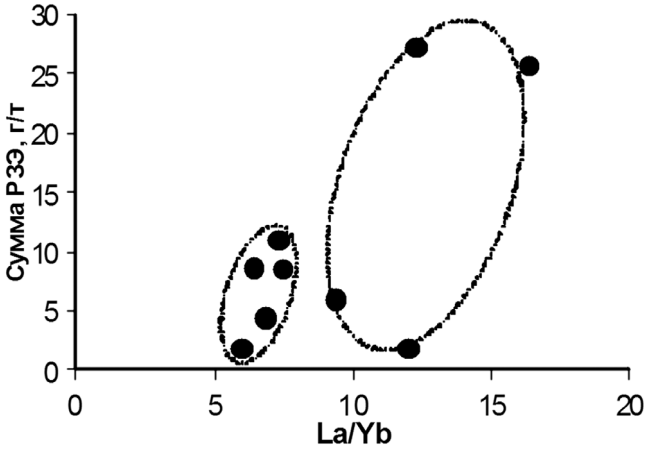

Рис. 4. Зависимость отношений La/Yb от суммарного содержания РЗЭ в пробах по апофизе Западная-1

щей породы. Необходим дополнительный привнос лантаноидов с иными характеристиками спектров, которые и вызывают изменения фрагментов вмещающих пород в апофизе.

На характер распределения РЗЭ по разрезу влияние могли оказать как минимум три типа спектров, которые по-разному проявляются на интервалах опробования.

Первый тип спектров — вмещающие породы, характеристики спектров РЗЭ которых приведены выше.

Второй тип спектров — по данным визуального описания можно считать, что первоначально жила была сформирована серым кварцем и фрагментами вмещающих пород, сосредоточенных у одного края.

Можно допустить, что серый кварц отлагался из раствора, получившего нагрузку РЗЭ при взаимодействии с породами, где доля кристаллических сланцев основного состава (далее амфиболитов) была преобладающей. Характерные черты спектров РЗЭ амфиболитов: Eu/Eu*=1÷1,6; La/Yb =2,4÷2,7; La/Nd =1,2÷1,3 (аналог исследованных нами проб № 919 и 1117 [Борисов и др., 2016]). На каких фактах основано это предположение? Во-первых, на повышении отношения Eu/Eu* до 0,74 и снижение La/Yb до 6,4 в пробе № 1013/7 по сравнению с пробой № 1013/9 (0,45 и 16,4 соответственно), но, вероятно, влияние было сильнее. При этом в 2 раза снижается и содержание Zn; во-вторых, на слабом и изменяющемся в узких пределах европиевом минимуме в центральных пробах жилы (Eu/Eu*=0,73÷0,78) при относительно низких значениях ΣРЗЭ. Содержание РЗЭ в кварце обычно не более 1 г/т, но в растворе, из которого образуется кварц, концентрация РЗЭ могла быть значительно выше, что и проявилось при реакции этого раствора с фрагментами вмещающей породы. Это взаимодействие вызывает ослабление европиевого минимума и уменьшение отношения La/Yb в пробах с измененными породами. Без этого вклада невозможно получить спектры со значениями Eu/Eu* > 0,53 и низкими значениями отношения La/Yb.

Третий тип спектров. На этом этапе развития жилы происходило дробление раннего кварца с фрагментами уже частично измененной вмещающей породы и отложение сфалерита по трещинам. Сфалерит отлагался, вероятно, из рудоносного раствора, нагрузка Zn и РЗЭ в котором получена при взаимодействии с породами, где преобладал палеозойский гранит (например, проба № 862 [Борисов и др., 2016] с Eu/Eu*=0,3; La/Yb=21; La/Nd=2). Сульфиды обычно содержат несколько г/т РЗЭ. Чем больше количество сфалерита в пробах без вмещающих пород, тем сильнее европиевый минимум и выше значения отношений La/Yb и La/Nd.

Рассмотрим пробы № 1013/2–/3 с самыми низкими значениями ΣРЗЭ (1,9 г/т), где не отме-

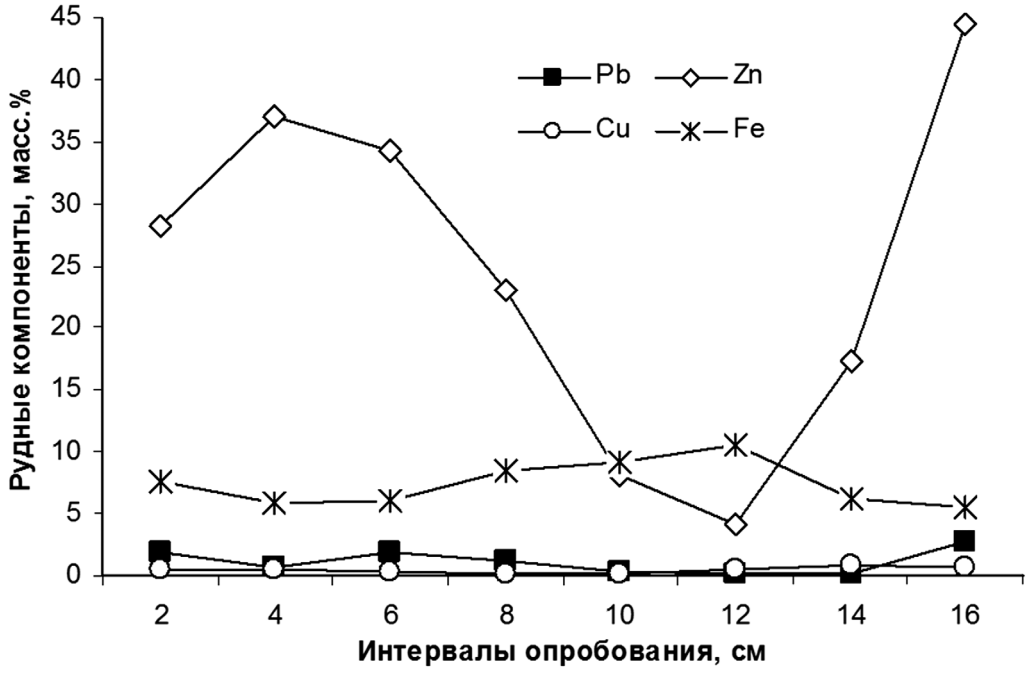

Рис. 5. Распределение рудных элементов по интервалам опробования апофизы Западная-3

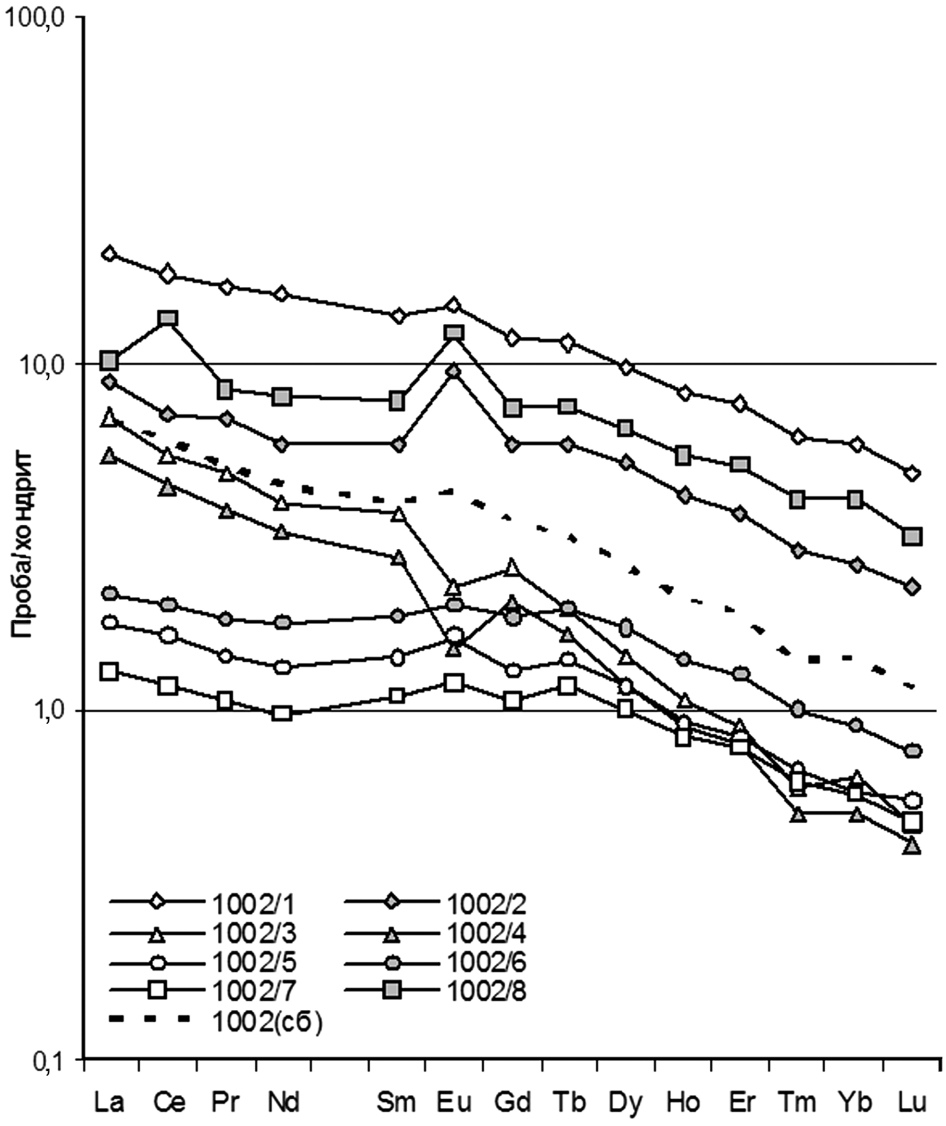

Рис. 6. Нормированные на хондрит, по [Palme, Jones, 2003], значения содержания РЗЭ в пробах по разрезу через апофизу Западная-3 (проба № 1002(сб) — сборная по всему разрезу или эквивалент «штуфной» пробы)

чено присутствие вмещающих пород. Так, в пробе № 1013/2 Zn=33,9%; Eu/Eu*=0,75; La/Yb=12,0; La/Nd=2,1, а в пробе № 1013/3 — Zn=24,6%; Eu/Eu*=0,78; La/Yb=5,3; La/Nd=1,9. В этом случае реализовано смешение второго и третьего спектров, но влияние последнего ограничено емкостью сфалерита относительно РЗЭ. Со стороны другого контакта жилы добавляются первый и второй спектры. При этом наличие фрагментов породы усиливает эффект от третьего спектра. Так, в пробе № 1013/9 Eu/Eu*=0,45; La/Yb=16,4 при содержании Zn 23,8%, а в пробе № 1013/7 — Eu/Eu*=0,74; La/Yb=6,4, где содержится только 12,5% Zn. Без третьего спектра невозможно получить отношение Eu/Eu*, равное 0,45, и значения отношений La/Yb > 12.

На этом формирование апофизы не закончилось. По кварц-сфалеритовому агрегату заложились новые трещины, которые были заполнены пиритом, галенитом и халькопиритом. Такая ассоциация могла отлагаться из раствора, соответствующего третьему спектру, при эволюции состава источника.

Апофиза Западная-3 характеризуется следующим содержанием рудных компонентов (масс.%): Zn 22,6 (4,2–44,4); Fe 7,0 (5,5–10,6); Pb 0,8 (0,2–2,8); Cu 0,4 (0,2–0,8); ΣРЗЭ 11,1 г/т (4,2–37,2 г/т). Максимальное содержание Zn приурочено к приконтактовым областям (рис. 5).

В приконтактовых пробах № 1002/1 (интервал 0–2 см) и № 1002/8 (интервал 14–16 см) при описании подготовленных перед дроблением пластин по интервалам опробования отмечено присутствие серо-зеленой измененной вмещающей породы. Вмещающие породы представлены здесь амфиболитами, в отличие от апофизы Западная-1. Возможно, присутствие вмещающей породы и приводит к росту суммы РЗЭ в указанных пробах до 23–37 г/т. Измененная вмещающая порода, вероятно, попадает и в пробу № 1002/2, но в ней сумма РЗЭ меньше — до 16 г/т.

Нормированные на хондрит спектры РЗЭ рудных проб представлены на рис. 6. Спектры сильно различаются по конфигурации европиевой аномалии (от максимума до минимума) и по сумме РЗЭ.

Пробы разреза можно разделить на несколько групп. По соотношению Eu/Eu* и ΣРЗЭ выделяются две группы: с высоким и низким суммарным содержанием РЗЭ. Группа с высокими значениями ΣРЗЭ

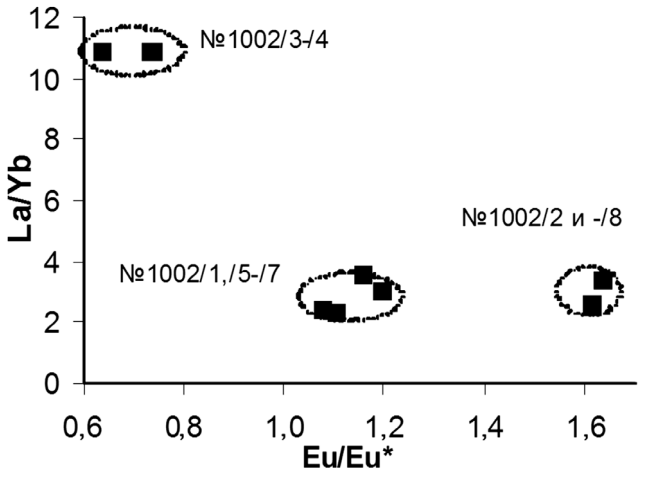

Рис. 7. Связь значений отношения La/Yb и значений отношения Eu/Eu* в пробах по апофизе Западная-3

представлена тремя приконтактовыми пробами (№ 1002/1, 1002/2 и 1002/8). В спектры этих проб основной вклад, вероятно, вносят вмещающие амфиболиты, характерные черты спектров РЗЭ которых приведены выше, в этих же пробах Eu/Eu*=1,2÷1,6; La/Yb=2,5÷3,5; La/Nd=1,3÷1,5, т. е. очевидно очень большое сходство. Для проб в центре жилы значения ΣРЗЭ составляют 2,7–9,6 г/т и, вероятно, вмещающих пород здесь нет.

По соотношению Eu/Eu* и La/Yb (рис. 7) все пробы разреза разделяются на три группы.

Первая группа — две приконтактовые пробы, в которых выявлено наиболее высокое содержание Zn (37 и 44,4%), значение европиевого максимума Eu/Eu* составляет 1,6.

Вторая группа — четыре пробы из центральной части жилы, в них отмечено низкое значение ΣРЗЭ (2,7–4,6 г/т). Для этих проб характерны близкие значения европиевого максимума (Eu/Eu*=1,1÷1,2) и отношения La/Yb (2,3–3,5).

Третья группа — две пробы из центральной части жилы (№ 1002/3 и 1002/4). Спектры этих проб резко отличаются от остальных: здесь проявлен европиевый минимум (Eu/Eu*=0,64÷0,74) и установлен рост отношения La/Yb до 11.

Как и для апофизы Западная-1, можно считать, что формирование итогового распределения РЗЭ по разрезу через апофизу Западная-3, вероятно, обеспечивается влиянием трех спектров.

Первый спектр — вмещающие породы, характеристики спектров РЗЭ которых приведены выше, это основа спектров РЗЭ в приконтактовых пробах жилы.

Второй спектр. По данным описания проб видно, что первоначально жила была сформирована серым кварцем (аналогично и в апофизе Западная-1), вероятно, с небольшим количеством сульфидов и других новообразований, содержащих РЗЭ. Можно предположить, что эта ассоциация отлагалась из раствора, получившего нагрузку РЗЭ при взаимодействии с породами, где амфиболиты преобладали. Подтверждением этому служат спектры части проб в центре жилы, где проявлен не очень высокий европиевый максимум (Eu/Eu*=1,1÷1,2). Такие растворы не могли сильно повлиять на изменение спектров РЗЭ при взаимодействии с боковыми породами.

Третий спектр. На этом этапе происходило дробление раннего серого кварца и отложение сфалерита по трещинам. Сфалерит отлагался, вероятно, из рудоносного раствора, нагрузка Zn и РЗЭ в котором получена при взаимодействии с породами, где преобладал палеозойский гранит. Поэтому чем большее количество сфалерита в пробах без вмещающих пород, тем сильнее проявлен европиевый минимум и выше отношение La/Yb и La/Nd. Только за счет добавления третьего спектра происходит формирование европиевого минимума в пробах № 1002/3–/4 и снижение европиевого максимума в пробах № 1002/5–/7.

Данные изучения апофиз позволили сделать определенные обобщения и выводы.

1. В образовании апофиз приняли участие гидротермальные растворы из разных комбинированных и эволюционирующих источников, сменяющихся во времени и/или в пространстве. Исследованные спектры представляют собой суммарный эффект.

2. Ранняя ассоциация минералов (кварц с небольшой долей сульфидов) формируется раствором, получившим нагрузку РЗЭ при взаимодействии с породами, где преобладали амфиболиты.

3. Основная масса рудных сульфидов отлагалась позже из раствора, концентрация цинка и лантаноидов в котором получена при взаимодействии с породами, где преобладал палеозойский гранит.

4. Только по отдельным пробам из рудных тел и сборным пробам по всему сечению жил невозможно установить эволюцию составов рудоносных растворов и смену источников, развивающейся гидротермальной системы.

Полученные данные послужили основанием для создания новых вариантов равновесно-динамических моделей жильного рудообразования. В этих моделях комбинированные источники рудных компонентов (преобладание той или иной породы в зоне мобилизации) сменяются во времени и пространстве.

Термодинамические модели рудообразования. Ранее нами [Borisov et al., 2019] были исследованы два варианта моделей с комбинированными источниками рудных компонентов. Первый вариант — *последовательные реакторы* — исходный безрудный раствор взаимодействует с первой породой, равновесный раствор после этого реагирует со второй породой, а результирующий раствор поступает в область формирования жильного рудного тела. Второй вариант — *параллельные реакторы* — смешение двух растворов из зон мобилизации с различными породами происходит в области формирования жилы. В моделях изменяли массу и последователь-

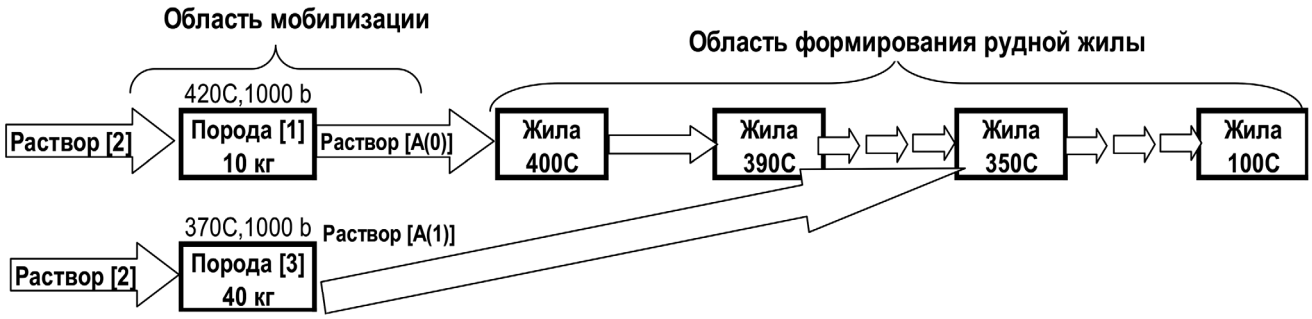

Рис. 8. Схема проведения расчетов в системе со смещенными реакторами в области мобилизации. Обозначения: порода [1] — гранит (PZ_3); порода [3] — амфиболит (PR_3–PZ_1); [2] — исходный безрудный раствор; [A(0)], [A(1)]– рудоносные растворы после взаимодействия с породами

ность пород, вступающих в реакцию с исходным раствором. Расчеты проведены для 420 °С и 100 МПа в области мобилизации. Это наиболее благоприятные условия для отложения моносфалеритовых образований при формировании рудной жилы, что характерно для реальных рудных тел [Борисов и др., 2006]. Установлено, что в системах с последовательностью гранит→амфиболит в области формирования состава рудоносных растворов или при смешении растворов с преобладанием участия амфиболита над гранитом, а такие фиксируются для части рудных проб по РЗЭ [Борисов и др., 2016], не удается получить минеральных образований, характерных для реальных месторождений.

Нами выполнены расчеты и исследованы две модели: 1) со смещением одной из зон мобилизации по восстанию модельной жилы и 2) со сменой во времени флюидных потоков из разных источников. Все расчеты проводили для системы H–O–K–Na–Ca–Mg–Al–Si–Fe–C–Cl–S–Zn–Pb–Cu, описанной 54 минералами, 78 частицами водного раствора (база данных Unitherm). Хлоридно-карбонатный первичный безрудный раствор, который реагирует с породами в областях мобилизации, принят в моделях одинаковым: 1 m NaCl, 0,5 m H_2CO_3, 1 кг H_2O. Это соответствует термобарогеохимическим данным для месторождений района [Ляхов и др., 1994].

Модель со смещением в пространстве флюидных потоков из разных источников. Структура модели показана на рис. 8. Первая область мобилизации — гранит реагирует с безрудным хлоридно-карбонатным раствором при 420 °С и 100 МПа; вторая область мобилизации — амфиболит реагирует с таким же раствором при 370 °С и 100 МПа. Обе породы содержат одинаковое фоновое количество Zn, Pb, Cu и пирита, и через них проходит с реакцией 40 порций (волн) безрудного раствора. Область жильного рудообразования — 31 последовательный проточный реактор с понижением температуры от 400 до 100 °С при 100 МПа (шаг 10 °С). От 400 до 360 °С жила формируется раствором из первой зоны мобилизации, а при 350 °С смешиваются растворы из двух источников (один уже сформировал высокотемпературную часть жилы, а другой поступает из второй области мобилизации). Жилу формируют 40 последовательных порций (волн) рудоносных растворов. Отложение вещества в жиле описано слоевым механизмом, т. е. из каждой порции рудоносного раствора в реакторах, описывающих жилу, формируется новый слой вещества [Борисов, 2000; Borisov, 2003].

Расчеты проведены для двух вариантов модели: 1) в первой области мобилизации (реакция с гранитом) отношение порода/вода (П/В) равно 10, во второй (реакция с амфиболитом) П/В=40; смешиваются одинаковые количества раствора; преобладание амфиболита над гранитом (80:20%) обеспечивается разным количеством породы, вступающей в реакцию с раствором; 2) в первой и второй областях мобилизации одинаковые отношения П/В=40, смешиваются разные количества раствора, преобладание амфиболита над гранитом обеспечивается разным количеством растворов (20:80% из первой и второй областей мобилизации соответственно).

Различия в температуре, составе пород и П/В в первой и второй областях мобилизации определяют значительные отличия концентрации и времени выщелачивания рудных компонентов, которые поступают в область жильного минералообразования. В обоих вариантах модели получено отложение пирротина в корневых (высокотемпературных) частях жилы, это характерная черта всех месторождений района (ранее в системах с подобным преобладанием амфиболита фиксировалось только образование пирита). Однако не удается получить моносфалеритовых образований в жилах (содержание ZnS на уровне 60–70% во многих реальных жилах), что получено для модельных жил, сформированных рудоносными растворами при реакции только с гранитом [Борисов и др., 2006]. Максимальное содержание сфалерита в модельной жиле не превышает 30 масс.% (рис. 9).

Сравнение результатов моделирования с реальными пробами из разрезов по жилам Центральная, Основная, апофизе Восточная (рудная зона Бозанг, Джими), для которых было определено содержание РЗЭ [Борисов и др., 2016], показывает, что и в этих пробах максимальное содержание сфалерита находится на уровне ~30%. Результаты моделиро-

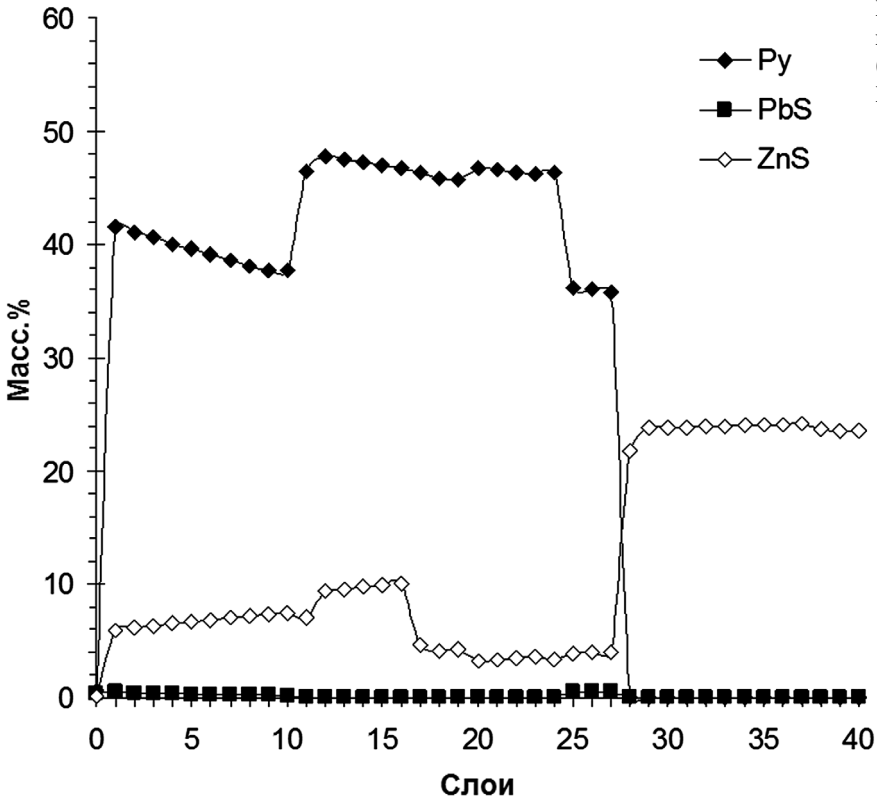

Рис. 9. Рудообразование в модельной жиле на уровне по восстанию, отвечающем 150 °С (расчеты по варианту 2). Обозначения: Py — пирит, ZnS — сфалерит, PbS — галенит (остальное в основном кварц)

вания со смещенными в пространстве областями мобилизации значительно лучше согласуются с природными данными, чем предшествующие простые модели с комбинированными источниками рудных компонентов.

Модель со сменой во времени флюидных потоков из разных источников. Структура модели показана на рис. 10. Первая область мобилизации — последовательные реакторы гранит→амфиболит (преобладание метаморфитов 1:4), реакция с безрудным раствором (аналогична предыдущей модели) при 420 °С и 100 МПа. Вторая область мобилизации — последовательные реакторы гранит→амфиболит (преобладание гранита 4:1), реакция с безрудным раствором при 420 °С и 100 МПа, но начинает работать позже вместо первой зоны (обе породы содержат одинаковое количество Zn, Pb, Cu и пирита, и через них проходит с реакцией 40–50 волн безрудного раствора). Область жильного рудообразования — 31 проточный реактор при понижении температуры от 400 до 100 °С (шаг 10 °С) при 100 МПа.

Жилу формирует заданное число последовательных волн рудоносных растворов из первой и второй областей мобилизации. На схеме показаны только две сменяющиеся во времени области мобилизации, но их может быть и иное число, определить которое можно, исследуя распределение рудных и редкоземельных элементов по разрезам реальных рудных тел. Очевидно, что подбор типов пород, их массы и последовательности в комбинированных зонах мобилизации, а также *T*- и *P*-условий и пропорций участия каждого источника в формировании жилы многообразны и определяются в каждом случае задачей моделирования, которая создается для конкретных интервалов реальных жил.

На рис. 11 представлен результат рудообразования, полученный в расчетах по схеме, показан-

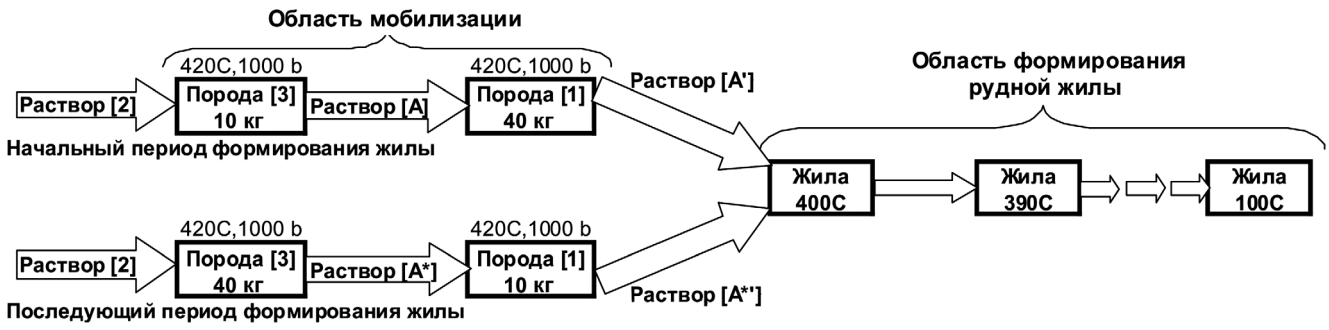

Рис. 10. Схема расчетов со сменой во времени источников рудных компонентов. Обозначения: порода [1] — амфиболит (PR_3–PZ_1); порода [3] — гранит (PZ_3); [2] — исходный безрудный раствор; [A], [A′], [A*], [A*′] — рудоносные растворы после взаимодействия с породами

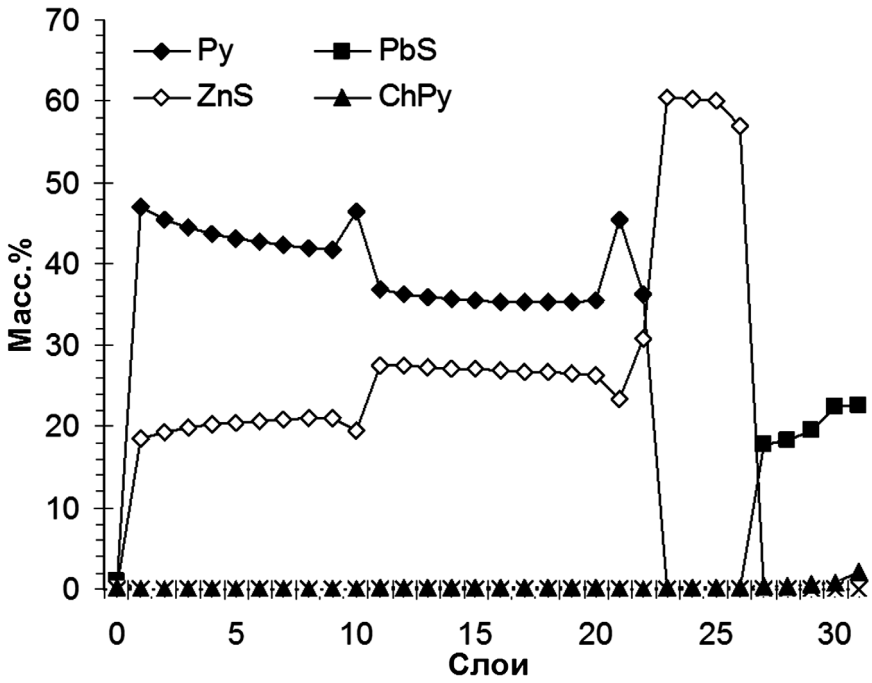

Рис. 11. Рудообразование в модельной жиле на уровне по восстанию, отвечающему 200 °С со сменой во времени зон мобилизации (показаны только рудные минералы: Py — пирит, PbS — галенит, ZnS — сфалерит, ChPy — халькопирит, остальное в основном кварц)

ной на рис. 10. Это один из множества возможных вариантов. На рис. 11 показан только один разрез модельной жилы на уровне по восстанию, отвечающем 200 °С (при 150–200 °С отлагается максимальное количество сфалерита и галенита [Борисов и др., 2006]). Рудоносные гидротермальные растворы, формирующие жилу, поступали в трещинный канал последовательно из двух областей мобилизации. Из первой области, где преобладают амфиболиты, растворы начинают поступать только с 10-й до 20-й волны (условное время открытия трещинного канала), и они создают слои с 0 по 10 в этом разрезе. Из второй области, где преобладают граниты, растворы поступают с 5-й до 25-й волны, они продолжают минералообразование в жиле в слоях с 11 по 32.

Конечно, слоевой механизм рудоотложения, реализуемый в наших моделях, не может передать то, что более поздний этап минералообразования развивается по новым трещинам, которые в произвольных направлениях пересекают более ранние ассоциации минералов (например, слои 0–10 на рис. 11), а именно такое заполнение чаще всего происходит в реальных жилах. Тем не менее данные геохимических исследований (полные пошаговые разрезы жил) и результаты термодинамического моделирования — единственный путь, позволяющий реконструировать процессы гидротермального рудообразования.

Заключение. Данные геохимических исследований показывают, что поведение рудных элементов при формировании гидротермальных жильных рудных тел подчинено взаимодействию вода–порода. По распределению РЗЭ в детальных разрезах жил месторождения Джими установлено, что в их образовании принимали участие гидротермальные растворы из разных комбинированных и эволюционирующих источников, сменяющихся во времени и пространстве.

Разработаны новые методики и исследованы термодинамические модели, позволяющие оценить влияние смещения в пространстве и смены во времени флюидных потоков из разных комбинированных источников на процессы жильного полиметаллического рудообразования.

Благодарности. Авторы благодарят М.О. Аносову (ГЕОХИ РАН) за помощь в организации работы на Element XR.

Финансирование. Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект № 20-05-00098), а также частично РНФ при проведении рентгенофлюоресцентного анализа рудных проб (проект № 19-17-00200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Барсуков В.Л., Борисов М.В. Поведение рудных элементов при автосмешении гидротермальных растворов. I. ЭВМ-модель формирования уран-свинцовых рудных жил за счет металлов вмещающих пород // Геохимия. 1988. № 10. С. 1429–1446.

Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М.: Научный мир, 2000. 360 с.

Борисов М.В., Бычков Д.А., Пчелинцева Н.Ф. Редкоземельные элементы в гидротермальных жилах как индикатор взаимодействия вода–порода при формировании рудоносных растворов // Мат-лы III Всеросс. конф. «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2018. С. 27–34.

Борисов М.В., Бычков Д.А., Шваров Ю.В. Геохимические структуры полиметаллических жил выполнения и параметры гидротермального рудообразования // Геохимия. 2006. № 11. С. 1218–1239.

Борисов М.В., Волкова М.М., Бычков Д.А. Оценка источника вещества полиметаллических жил Джими-

донского месторождения (Северная Осетия, Россия) на основе распределения редкоземельных элементов в рудах и вмещающих породах // Геохимия. 2016. № 4. С. 371–388.

Борисов М.В., Волкова М.М., Бычков Д.А., Бычкова Я.В. Распределение редкоземельных элементов в рудных телах Джимидонского полиметаллического месторождения и вмещающих породах (Северная Осетия, Россия) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2011. № 4. С. 48–52.

Ляхов Ю.В., Поздеев К.М., Тибилов С.М. и др. Термобарогеохимическая модель рудной зональности и оценка перспектив Садонского свинцово-цинкового района // Руды и металлы. 1994. № 2. С. 45–54.

Некрасов Е.М. Структурные условия локализации жильных свинцово-цинковых месторождений. М.: Недра, 1980. 255 с.

Тугаринов А.И., Бибикова Е.В., Грачева Т.В. и др. Применение свинцово-изотопного метода исследования для решения вопросов о генезисе свинцовых месторождений Северо-Кавказской рудной провинции // Геохимия. 1975. № 8. С. 1156–1163.

Чернышев И.В., Бортников Н.С., Чугаев А.В. и др. Источники металлов крупного орогенного золоторудного Нежданинского месторождения (Якутия, Россия): результаты высокоточного изучения изотопного состава свинца (MC-ICP-MS) и стронция // Геология рудных месторождений. 2011. Т. 53, № 5. С. 395–418.

Чугаев А.В., Знаменский С.Е. Свинцово-изотопные характеристики месторождения золота Миндяк (Южный Урал): к вопросу об источниках металлов // Геология рудных месторождений. 2018. Т. 60, № 1. С. 57–67.

Чугаев А.В., Плотинская О.Ю., Чернышев И.В. и др. Возраст и источники вещества золоторудного месторождения Кедровское (Республика Бурятия, Северное Забайкалье): геохронологические и изотопно-геохимические ограничения // Геология рудных месторождений. 2017. Т. 59, № 4. С. 281–297.

Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 898–903.

Borisov M.V. Geochemical and thermodynamic models for the genesis of low- and medium-temperature vein mineralization and metasomatism in the wall rocks // Geochemistry International. 2003. Vol. 41, Suppl. 2. P. S145–S312.

Borisov M.V., Bychkov D.A., Volkova M.M., Shvarov Yu.V. Role of water/rock interaction in the formation of ore-bearing solutions and deposition of hydrothermal ore, Sadon Mining District, North Caucasus Mountains, Russia // 16 Intern. Symp. on Water-Rock Interaction (WRI-16). 2019. Vol. 98. EDP Sciences (France). Article № 05003.

Palme H., Jones A. Solar system abundances of the elements // Treatise on Geochemistry. Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 41–61.

Статья поступила в редакцию 26.10.2021,
одобрена после рецензирования 07.02.2022,
принята к публикации 31.05.2022

УДК 622.279:548.562

О ВОЗМОЖНОСТИ СОХРАНЕНИЯ РЕЛИКТОВЫХ ГИДРАТОВ НИЖЕ ЗОНЫ СТАБИЛЬНОСТИ В НИЗКОПРОНИЦАЕМЫХ ПЛАСТАХ БЕРЕЗОВСКОЙ СВИТЫ НА СЕВЕРЕ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Сергей Евгеньевич Ершов[1]✉, Сергей Владимирович Нерсесов[2], Родион Анатольевич Соколовский[3], Александр Александрович Дорошенко[4], Анатолий Владимирович Ершов[5], Яна Олеговна Карымова[6]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; ershsere@mail.ru✉
[2] ООО «Газпром добыча Надым», Надым, Россия; nersesov@nadym-dobycha.gazprom.ru
[3] ООО «Газпром добыча Надым», Надым, Россия; sokolovskii.ra@nadym-dobycha.gazprom.ru
[4] ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (г. Тюмень), Тюмень, Россия; ssdoro.47@mail.ru
[5] ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (г. Тюмень), Тюмень, Россия; a.ershov@gazprom.nedra.ru
[6] ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (г. Тюмень), Тюмень, Россия; ya.karymova@nedra.gazprom.ru

Аннотация. Рассмотрен возможный механизм сохранения реликтовых гидратов в низкопроницаемых коллекторах березовской свиты Медвежьего месторождения при пластовой температуре, превышающей равновесную температуру их диссоциации.

Ключевые слова: Западная Сибирь, березовская свита, реликтовые гидраты, низкопроницаемые коллекторы, начальный градиент давления, механизм сохранения гидратов

Для цитирования: *Ершов С.Е., Нерсесов С.В., Соколовский Р.А., Дорошенко А.А., Ершов А.В., Карымова Я.О.* О возможности сохранения реликтовых гидратов ниже зоны стабильности в низкопроницаемых пластах березовской свиты на севере Западной Сибири // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 3. С. 37–44.

ON THE POSSIBILITY OF PRESERVING RELIC HYDRATES BELOW THE STABILITY ZONE IN THE LOW-PERMEABILITY LAYERS OF THE BEREZOVSKAYA FORMATION OF THE NORTH OF WESTERN SIBERIA

Sergey E. Ershov[1]✉, Sergey V. Nersesov[2], Rodion A. Sokolovsky[3], Alexandr A. Doroshenko[4], Anatoly V. Ershov[5], Yana O. Karymova[6]

[1] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; ershsere@mail.ru✉
[2] Gazprom Dobycha Nadym LLC, Nadym, Russia; nersesov@nadym-dobycha.gazprom.ru
[3] Gazprom Dobycha Nadym LLC, Nadym, Russia; sokolovskii.ra@nadym-dobycha.gazprom.ru
[4] Gazprom VNIIGAZ LLC (Tyumen), Tyumen, Russia; ssdoro.47@mail.ru
[5] Gazprom VNIIGAZ LLC (Tyumen), Tyumen, Russia; a.ershov@gazprom.nedra.ru
[6] Gazprom VNIIGAZ LLC (Tyumen), Tyumen, Russia; ya.karymova@nedra.gazprom.ru

Abstract. A possible mechanism for preserving relic hydrates in low-permeable deposits of the berezovskaya formation of the Medvezhye field at a reservoir temperature exceeding the equilibrium temperature of their dissociation is considered.

Keywords: Western Siberia, berezovskaya formation, relict hydrates, low-permeable deposits, initial pressure gradient, hydrate conservataion mechanism

For citation: Ershov S.E., Nersesov S.V., Sokolovsky R.A., Doroshenko A.A., Ershov A.V., Karymova Ya.O. On the possibility of preserving relic hydrates below the stability zone in the low-permeability layers of the berezovskaya formation of the north of Western Siberia. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 3: 37–44 (In Russ.).

Введение. К отложениям березовской свиты коньяк-кампанского возраста на севере Западной Сибири приурочены значительные ресурсы газа, измеряемые триллионами кубических метров. Одно из крупнейших по объему ресурсов в коллекторах березовской свиты — Медвежье месторождение. Толща газосодержащих пород этой свиты представлена силицитами различной степени глинистости и подразделяется на 3 пласта: $НБ_0$, $НБ_1$, $НБ_2$ суммарной толщиной от 80 до 120 м. Кровля верхнего продуктивного пласта ($НБ_0$) залегает в интервале глубины от 920 до 1140 м (в зависимости от положения скважин на структурном плане) [Дорошенко, Карымова, 2017; Нерсесов и др., 2019]. Промышленные притоки газа в процессе испытаний были получены только из пласта $НБ_2$.

В работах [Нерсесов и др., 2019; Родивилов, 2020] выдвинута гипотеза, согласно которой в пласте $НБ_1$ и, возможно, в пласте $НБ_0$ газ находится в гидратном состоянии. В пользу этой гипотезы приводятся следующие факты. Во-первых, эти пласты по данным акустического каротажа характеризуется пониженными значениями времени пробега продольной волны. Во-вторых, при бурении скважины № 4С, производившемся в зимнее время на теплом растворе, отмечены интенсивные газопроявления в интервале пласта $НБ_1$, в то время как в других скважинах, буривших в летнее время на холодном растворе, существенные газопроявления в этом интервале не отмечены. И, в-третьих, установлено, что после подъема керна из пласта $НБ_1$, при снижении давления происходило его медленное разгазирование в лабораторных условиях, в то время как для керна из пласта $НБ_2$ в лабораторных условиях разгазирование проявлено в меньшей степени, зато отмечено активное поступление газа непосредственно в буровой раствор в процессе бурения.

Традиционно существование газовых гидратов в земной коре полагается возможным в зоне стабильности гидратов (ЗСГ), в которой гидраты могут образовываться и сохраняться в соответствии с термобарическими условиями, а также выше нее в зоне метастабильности гидратов (ЗМГ) в толще многолетнемерзлых пород, где гидраты могут сохраняться за счет эффекта самоконсервации при образовании корки льда на поверхности гидрата [Якушев, 2009]. Но отложения березовской свиты Медвежьего месторождения находятся значительно ниже зоны стабильности гидратов, а пластовая температура намного превышает равновесную температуру гидратообразования. Так, по результатам измерений температура в продуктивных отложениях березовской свиты составляет 25–29 °С при среднем значении около 27 °С. Среднее пластовое давление составляет 11,5 МПа. Результаты измерений относятся к пласту $НБ_2$, из которого были получены промышленные притоки газа. Газ по составу метановый. Предположительно гидратонасыщенный пласт $НБ_1$ такими измерениями не охарактеризован.

Полагая, что с учетом геотермического градиента температура в расположенном выше по разрезу пласте $НБ_1$ несколько ниже и, принимая ее равной 26 °С, оценим равновесное давление гидратообразования при этой температуре по известной формуле:

$$\ln P = A - \frac{B}{T},$$

где P — равновесное давление гидратообразования, МПа; T — температура, К; а численные коэффициенты A и B зависят от температуры. Используя их значения для соответствующего диапазона температуры, приведенные в монографии [Истомин, 1992], получим, что равновесное давление гидратообразования при 26 °С (299,16 К) составит 46,8 МПа, т. е. на 35,3 МПа выше пластового на возможной нижней границе гидратонасыщенного интервала. И, напротив, при давлении 11,5 МПа равновесная температура образования гидратов составит 287,36 К (или 14,2 °С), т. е. значительно ниже пластовой. Учитывая это обстоятельство, проще всего было бы признать, что при термобарических условиях в отложениях березовской свиты существование гидратов невозможно, а аномальные акустические характеристики пласта $НБ_1$ обусловлены особенностями вещественного состава пород либо, например, образованием гидратов в призабойной зоне при газопроявлениях в процессе бурения. Тем не менее, не отвергая безоговорочно возможность существования реликтовых гидратов в таких условиях в верхней части отложений березовской свиты, предпримем попытку обосновать возможный механизм их сохранения применительно к пласту $НБ_1$. Вопрос образования гидратов здесь не рассматривается; предполагается, что они сформировались в историческое время и затем оказались в области повышенной температуры в процессе погружения гидратонасыщенных пород.

Краткая геолого-физическая характеристика объекта. Прежде всего отметим некоторые важные для дальнейшего особенности вещественного состава и свойств пород пласта $НБ_1$ Медвежьего месторождения, приведенные в работах [Дорошенко, Карымова, 2017; Нерсесов и др., 2019; Родивилов, 2020]. В частности, пласт $НБ_1$ характеризуется повышенным содержанием аморфной и микрокристаллической фаз кремнезема опал+кристобалит+тридимит (ОКТ-фаза). По содержанию ОКТ-фазы в пределах пласта $НБ_1$ выделены два литотипа пород: в верхней части ЛТ1-1 (ОКТ-фаза составляет >30%), а в нижней части ЛТ1-2 (ОКТ-фаза <30%). Кроме того, значительную долю в составе отложений пласта $НБ_1$ составляют глины, причем нередко породы характеризуются слоистой текстурой (наличие протяженных линзочек глин).

По результатам петрофизических исследований, в том числе с использованием технологии электронно-ионной томографии РЭМ/ФИП (растровая электронная микроскопия/фокусированный ионный пучок) [Шкловер и др., 2020], выявлено, что в коллекторах пласта $НБ_1$ преобладают изометричные поры (рис. 1, *а*) субкапиллярной размерности (рис. 1, *б*). Видно, что в образце № 67 чаще всего встречаются (4000 раз) поры диаметром 20 нм. Похожее распределение частоты встречаемости размеров связных гидравлических каналов в образцах из пласта $НБ_1$ получены и по данным ртутной порометрии (рис. 1, *в*, *г*). Видно, что для образца № 16.5 (рис. 1, *в*) модальное значение гидравлического радиуса составляет 10 нм, и отмечен небольшой всплеск частоты встречаемости в интервале 80 нм. Такое же локальное увеличение частоты встречаемости значений диаметров пор правее модального диаметра видно и на графике распределения, построенном по данным РЭМ/ФИП (рис. 1, *б*). Отметим, что есть образцы, для которых модальный радиус составля-

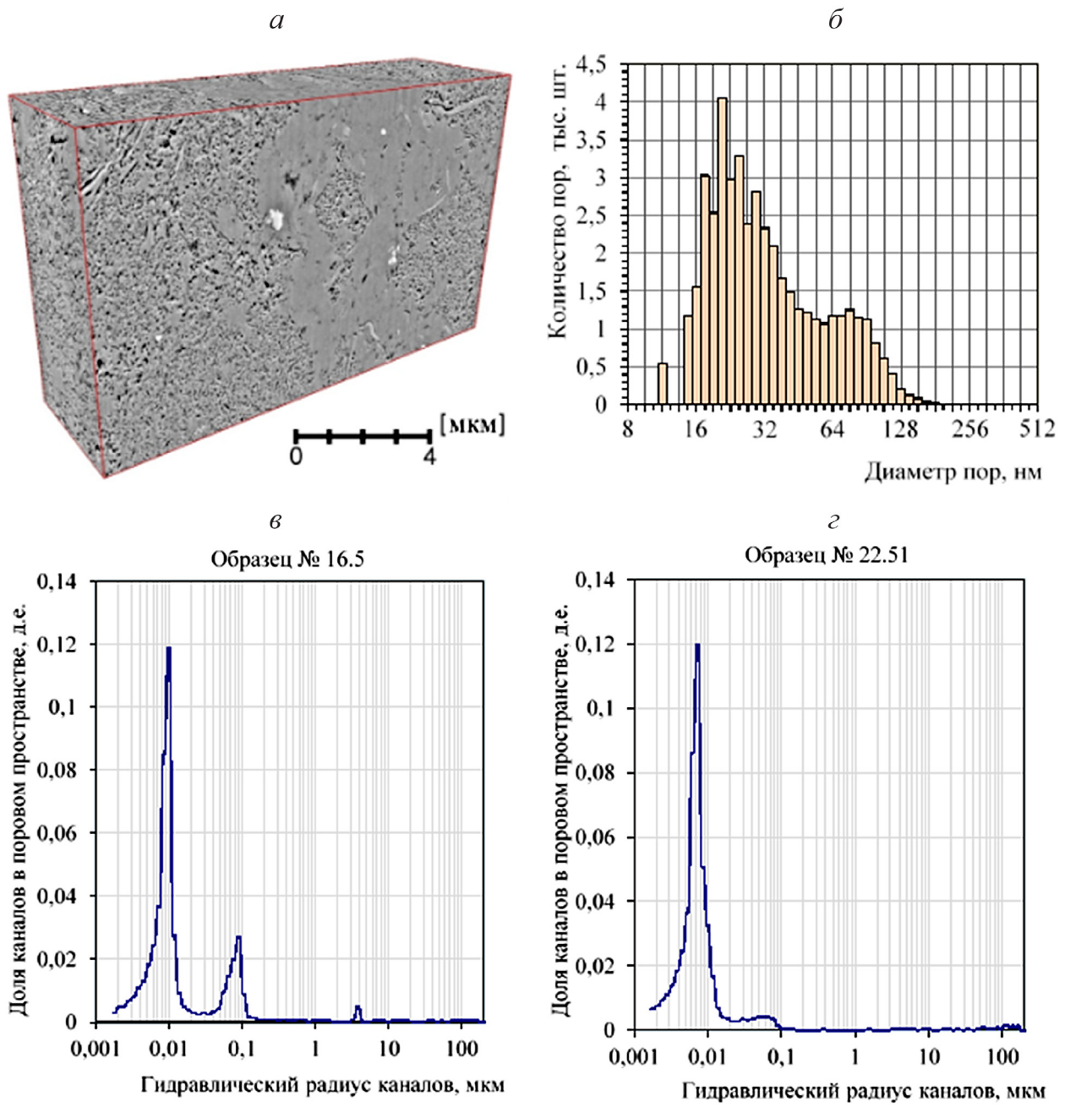

Рис. 1. Визуализация и распределение диаметров пор по частоте встречаемости: данные метода РЭМ/ФИП, образец № 67 из скважины № 5С (*а, б*); данные ртутной порометрии, образцы из скважины № 3С (*в, г*)

ет <10 нм, например, образец № 22.51 с модальным гидравлическим радиусом 7 нм (рис. 1, *г*).

Вследствие таких размеров пор породы пласта $НБ_1$ характеризуются весьма низкими фильтрационными характеристиками и высокой водонасыщенностью. Последнее связано с тем, что поры с размерами <50 нм, как правило, заняты неподвижной прочно связанной водой.

Средняя проницаемость пород в нижней части пласта $НБ_1$ (ЛТ1-2) по данным исследования керна составляет $0{,}096 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 при весьма высокой средней пористости >0,3 д. е. [Родивилов, 2020]. По результатам замеров влажность «свежеподнятого» керна, условно отождествляемая с остаточной водонасыщенностью, для пород пласта $НБ_1$ составляет в среднем 0,747.

Результаты исследований и их обсуждение. *Механизм самоконсервации гидратов.* Перейдем теперь непосредственно к обоснованию возможности сохранения реликтовых гидратов в пласте $НБ_1$. С этой целью ниже будут представлены некоторые сугубо оценочные расчеты.

Согласно данным монографии [Якушев, 2009], плотность гидрата метана изменяется от 908 до 917 кг/м^3, и, если воспользоваться рекомендуемой формулой состава гидрата метана $CH_4 \cdot 6H_2O$, соответствующей практически полному заполнению клатратных полостей молекулами метана, удельное

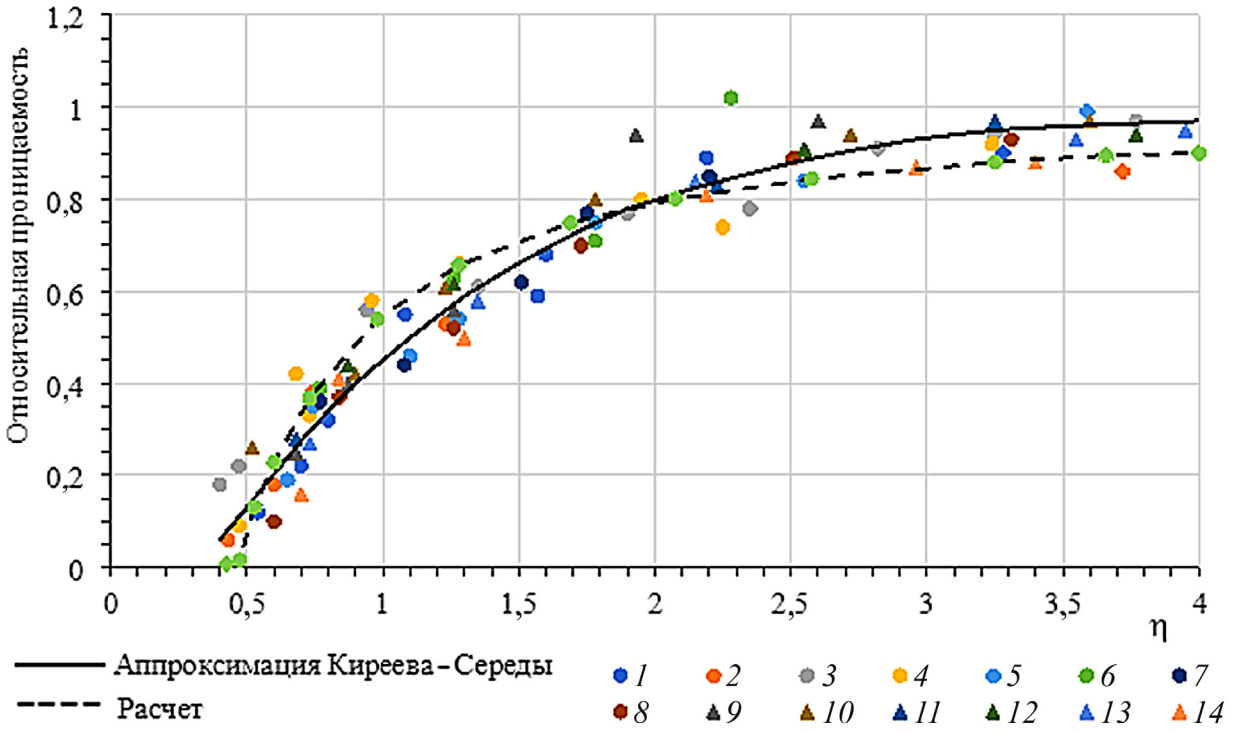

Рис. 2. Сопоставление экспериментальных данных В.А. Киреева и Н.Е. Середы [1985] с теоретическим расчетом: *1–14* — серии экспериментов с различными моделями и флюидами

газосодержание гидрата составит 164,5 м^3/м^3, а плотность — 911 кг/см^3. Несложно посчитать, что в этом случае из 1 м^3 гидрата при разложении выделится 0,8 м^3 воды при плотности воды 1000 кг/м^3. Таким образом, в гипотетическом случае разложения в замкнутом пространстве выделившийся метан займет 0,2 м^3, что с учетом коэффициента сверхсжимаемости будет соответствовать давлению >100 МПа, т. е. значительно выше равновесного давления диссоциации гидратов в березовской свите. Таким образом, при температуре, соответствующей пластовой в березовской свите, диссоциация гидратов в замкнутой среде (а значит, и в самом пласте, если он не содержит свободного газа) будет невозможной. Образование мельчайшего пузырька газа при разложении гидрата приведет к резкому росту давления и прекращению процесса разложения гидрата. Отсюда, в частности, следует важный вывод о возможности сохранения реликтовых гидратов в гидродинамически изолированных (например, линзовидных) пластах ниже ЗСГ. Диссоциация гидрата возможна только на границе с газонасыщенной частью отложений березовской свиты. При этом, если свободный газ в гидратонасыщенной части отложений изначально отсутствовал, водонасыщенность на границе разложения гидратов не может быть <0,8.

Рассмотрим возможные факторы, обеспечивающие сохранность реликтовых гидратов на границе с газонасыщенными пластом.

А. Статическая модель. В работе [Ершов, Коротаев, 1998] нами теоретически рассмотрена фильтрация газа в частично водонасыщенном образце керна. Предполагалось, что на выходе из гидрофильного образца имеет место капиллярно-удерживаемая жидкая фаза, в результате чего возникает концевой эффект. На основе модельных расчетов было показано, что при малых расходах газа возникает дополнительное фильтрационное сопротивление, величина которого зависит от комплексного параметра

$$\eta = \frac{0,3 \cdot \Delta P}{\sigma \cdot \cos\theta \cdot \Delta l}\sqrt{\frac{k}{m}}, \qquad (1)$$

где ΔP — перепад давления, приходящийся на образец; Δl — длина образца; σ — поверхностное натяжение; θ — краевой угол смачивания; k — абсолютная проницаемость; m — пористость; все размерности в системе СИ. С ростом перепада давления (и, соответственно, параметра η) роль дополнительного фильтрационного сопротивления снижается. Результаты модельных расчетов хорошо согласовывались с экспериментальными данными, ранее полученными в работе [Киреев, Середа, 1985] для широкого диапазона значений проницаемости от 0,0074 до 0,9 мкм^2 (рис. 2), причем при величине комплексного параметра η<0,4 фильтрация газа практически не происходит, т. е. наблюдается начальное фильтрационное сопротивление.

Согласно расчетам работы [Ершов, Коротаев, 1998], при пористости 0,25 д. е. (доли единицы), проницаемости 0,001 мкм^2 и длине образца 0,294 м,

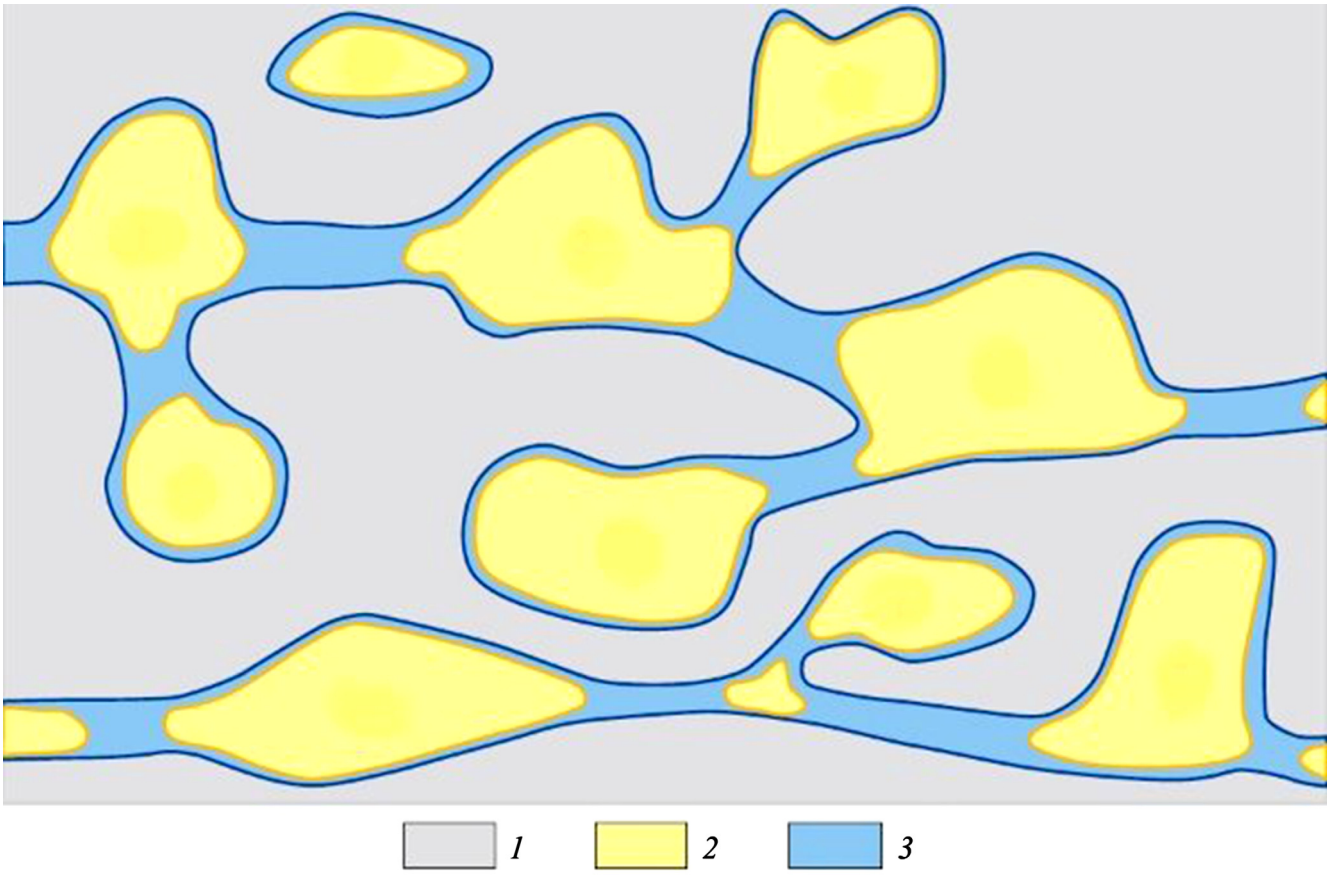

Рис. 3. Схема размещения остаточной воды в поровом пространстве при отсутствии градиента давления: *1* — порода, *2* — газ, *3* — вода

соответствующей экспериментам в работе [Киреев, Середа, 1985], величина начального перепада давления составляет 0,3 МПа. Соответственно, при формальном пересчете на длину образца получается начальный градиент давления, равный 1,02 МПа/м.

В работе [Ершов, Коротаев, 1998] возникновение начального перепада давление связывали с концевым эффектом на выходе из образца. Однако увеличение фильтрационного сопротивления при высокой водонасыщенности коллектора и даже начальный градиент давления могут реализовываться и внутри пористой среды из-за закупорки водой сужений поровых каналов (эффект Жамена). Возможный механизм такого эффекта хорошо иллюстрирует приведенный рисунок из работы [Васильев, 2014] (рис. 3).

В работе [Васильев, 2014] применительно к водонасыщенным пережимам поровых каналов, изолирующим тупиковые газонасыщенные поры, отмечено, что градиент давления, необходимый для выхода газа из тупиковых пор, в зависимости от структуры пустотного пространства и диаметра сужений, может составлять единицы и десятки МПа на метр, причем для коллекторов, размеры поровых каналов и проницаемость которых на порядки больше, чем для отложений березовской свиты Медвежьего месторождения. Очевидно, такой же порядок может составлять и начальный градиент давления, необходимый для обеспечения фильтрации по проводящим каналам при наличии связанной воды в сужениях.

Оценим применительно к пласту $НБ_1$ перепад давления ΔP, необходимый для выдавливания воды из пережима, по формуле, основанной на формуле Лапласа для капиллярного перепада давления и использованной в [Васильев, 2014]

$$\Delta P = 2\sigma \cos\varphi \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right),$$

где σ — поверхностное натяжение на границе газ—вода, ϕ — краевой угол смачивания, r — радиус пережима, R — радиус крупной поры, содержащей пузырек газа. Принимая $\sigma = 50\ 10^{-3}$ н/м (для пластовой температуры), $\phi = 45^{o}$, $r = 10$ нм, $R = 100$ нм, получим $\Delta P \approx 7$ МПа. Следовательно, достаточно всего нескольких таких пережимов, чтобы компенсировать перепад давления от равновесного давления диссоциации гидратов на границе гидратонасыщенного пласта до пластового давления в зоне свободного газа для условий березовской свиты и обеспечить предотвращение разложения гидратов.

Косвенно в пользу такого внутреннего механизма проявления начального градиента давления при фильтрации газа в частично водонасыщенных коллекторах могут свидетельствовать результаты экспериментов, приведенные в монографии [Ершов и др., 2007]. В этой монографии исследованы образ-

цы керна с проницаемостью от 0,006 до 0,08 мкм^2. Начальный градиент давления при фильтрации газа от 0,4 до 1,235 МПа/м наблюдался при водонасыщенности >0,8, постепенно уменьшаясь при снижении водонасыщенности. При водонасыщенности <0,8 начальный градиент давления не наблюдался, что, по-видимому, свидетельствовало о формировании полностью газонасыщенных поровых каналов без занятых водой пережимов.

Учитывая формулу (1), данные, полученные в экспериментах [Ершов и др., 2007], а также в расчетах [Ершов, Коротаев, 1998], величины начального градиента давления были пересчитаны нами на параметры нижней части (литотип ЛТ1-2) пласта НБ$_1$ (средние пористость 0,31 д. е. и проницаемость $0{,}096 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 согласно [Родивилов, 2020]) пропорционально $1/\sqrt{k}$ либо пропорционально $\sqrt{m/k}$ при наличии данных о пористости образцов. Результаты представлены в таблице.

Пересчитанные на условия пласта НБ$_1$ начальные градиенты давления изменяются в диапазоне 3,2–30,5 МПа/м. Конечно, правомерность такого пересчета имеющихся экспериментальных данных на значительно более низкие значения проницаемости пласта НБ$_1$, чем проницаемость образцов в экспериментах [Ершов и др., 2007], вызывает определенные сомнения. Однако в результате такого пересчета, видимо, можно оценить, по крайней мере, порядок величины начального градиента давления для пласта НБ$_1$, водонасыщенность которого в зоне возможной диссоциации гидратов выше оценена нами величиной >0,8. Во всяком случае можно сделать вывод, что за счет формирования четковидной структуры пузырьков газа в фильтрующих поровых каналах на границе диссоциации гидратов может поддерживаться высокое давление, достаточное для обеспечения предотвращения их разложения, а перепад давления с газонасыщенной частью пласта (35 МПа) может быть нивелирован на расстоянии от нескольких десятков сантиметров до нескольких метров. А учитывая слоистую текстуру коллекторов и извилистость фильтрующих каналов, вынужденных обходить протяженные непроницаемые включения, это расстояние по вертикали может быть в несколько раз или даже на несколько порядков меньше.

Таким образом, описанный механизм может обеспечить длительную сохранность реликтовых гидратов в низкопроницаемом пласте при значениях температуры, значительно превышающих равновесную для близкого к гидростатическому давления в газонасыщенной части.

Б. Динамическая модель. Рассмотрим теперь несколько иной возможный механизм сохранения реликтовых гидратов для условий пласта НБ$_1$ как динамического процесса. Предположим, что на нижней границе гидратов происходит их постепенное разложение. В зоне разложившихся гидратов будет сохраняться высокая насыщенность связанной водой, заполняющей наиболее мелкие поры и неспособной фильтроваться. Выделяющийся газ будет заполнять наиболее крупные поры в виде изолированных пузырьков, не образуя связных каналов. При росте давления в результате разложения гидратов он будет постепенно просачиваться в газонасыщенную часть пласта, «проскакивая» между пузырьками газа через заполненные водой пережимы поровых каналов, как это рассмотрено в работе [Васильев, 2014]. Конечно, имеющихся данных и понимания самого механизма этого процесса недостаточно для его корректного количественного описания. Тем не менее, ниже приводятся расчеты, которые позволяют оценить, по крайней мере, порядок характеризующих его параметров.

Тепловой поток из недр земли в районе месторождения Медвежье составляет не более 0,055 Вт/м^2 [Курчиков, 1995]. Теплота диссоциации гидрата метана определена в 54,19 кДж/моль [Якушев, 2009]. Если бы весь поступающий снизу тепловой

Результаты пересчета экспериментальных значений начального градиента давления на параметры пласта НБ$_1$

Параметры образца керна и начальный градиент давления по результатам эксперимента [Ершов и др. 2007] и расчета по формуле (1)					Пересчет начального градиента давления на параметры пласта НБ$_1$	
Номер образца	проницаемость, $1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2	открытая пористость, д. е.	начальная водонасыщенность, д. е.	начальный градиент давления, МПа/м	для проницаемости $0{,}096 \cdot 10^{-3}$ мкм^2, МПа/м	для проницаемости $0{,}096 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 и пористости 0,31 д. е., МПа/м
12/111	8,74		1	1	9,5	
2/111	6,05		1	0,4	3,2	
533	23,76	0,1634	1	1,235	19,4	26,8
13 266	80,85	0,325	1	0,98	28,4	27,8
13 266	80,85	0,325	0,92	1,05	30,5	29,8
13 266	80,85	0,325	0,88	0,85	24,7	24,1
13 266	80,85	0,325	0,84	0,6	17,4	17
13 266	80,85	0,325	0,8	0	0	0
5	7,5		1	0,6	5,3	
Расчет по формуле (1)	1	0,25		1,02	3,3	3,7

поток расходовался бы на разложение гидратов, его было бы достаточно для диссоциации 0,055/54190 = $1{,}015 \cdot 10^{-6}$ молей гидрата или (учитывая, что 1 моль гидрата метана весит 0,124 кг) $0{,}126 \cdot 10^{-6}$ кг гидрата в секунду на площади 1 м^2. В таком случае, полагая, что пласт НБ$_1$ полностью заполнен гидратами при пористости 0,31 д. е., несложно подсчитать, что за год гидраты разложатся на высоту 0,0139 м. Однако очевидно, что весь поступающий снизу тепловой поток не может расходоваться только на разложение гидратов, поскольку в таком случае отмечалось бы значительное снижение температуры на границе гидратов и резкое изменение геотермического градиента, чего по имеющимся данным не наблюдается. В связи с этим можно предположить, что на разложение гидратов расходуется лишь часть поступающего снизу теплового потока, оценочно не более 1/10, остальное уходит вверх по разрезу за счет теплопроводности. Тогда за год гидраты могут разложиться на высоту 0,00139 м, а за 10 000 лет — на 13,9 м. Эта, безусловно, приближенная оценка показывает, что, если бы гидраты еще существовали в березовской свите, например, в ледниковый период, они вполне могли бы частично сохраниться до настоящего времени.

Выделяющийся при разложении гидратов газ должен через зону разложившихся гидратов уходить в газонасыщенную часть пласта. Расход газа через единицу площади будет зависеть от частоты его проскакивания между пузырьками, т. е., по сути, от количества выделяющегося газа при диссоциации гидратов. Такой процесс не является фильтрацией в классическом понимании и не будет характеризоваться какой-то определенной величиной проницаемости.

Оценим также возможное влияние дросселирования газа при оттоке от границы диссоциации гидратов на величину теплового потока. Будем рассматривать процесс фильтрации как наложение двух процессов: адиабатическое расширение, происходящее при проскакивании газа между изолированными пузырьками, и постепенный нагрев за счет поступающего снизу теплового потока внутри пузырьков. Понижение температуры за счет первого процесса при снижении давления от P_1=41,6 МПа до P_2=11,5 МПа за счет эффекта Джоуля–Томпсона составит 35 °С. Процесс нагрева газа в пузырьках нельзя рассматривать ни как изобарный из-за роста давления в пузырьках при нагреве, ни как изохорный из-за возможного проскакивания между пузырьками при росте давления из-за повышения температуры.

Тем не менее, выполним оценки затрат тепла на нагрев и компенсацию охлаждения из-за дросселирования исходя из теплоемкости при постоянном давлении c_p, которая превышает изохорную и для среднего давления в зоне диссоциации составляет для рассматриваемого диапазона давления в среднем 58,6 Дж/моль·град. В таком случае затраты тепла на нагрев 1 моля газа на 35 °С составят 2,051 кДж, что более чем в 26 раз меньше затрат тепла на диссоциацию 1 моля гидрата. Таким образом, затраты тепловой энергии на нагрев охлаждающегося при дросселировании газа имеют подчиненное значение по сравнению с затратами на диссоциацию гидратов, и ими можно пренебречь.

В приведенных выше численных оценках предполагалось, что давление на нижней границе гидратов близко к равновесному давлению диссоциации при пластовой температуре. Однако нельзя исключить, что с учетом ограниченной скорости диссоциации гидратов может установиться динамическое равновесие между притоком тепла снизу, скоростью разложения гидратов, оттоком тепла вверх по разрезу и оттоком выделяющего газа в газонасыщенную часть пласта при давлении, значительно ниже равновесного для пластовой температуры. К сожалению, на текущий момент процесс диссоциации гидратов в пористой среде при затрудненном оттоке газа изучен недостаточно. Необходимы экспериментальные исследования его динамики в низкопроницаемых образцах породы. По нашему мнению, такие исследования могут быть проведены на установке, представленной в работе [Троицкий и др., 2014], при некоторой модификации схемы проведения экспериментов.

Сделанные оценки позволяют предположить, что наблюдаемое повышенное давление по сравнению с гидростатическим значением пластового давления в отложениях березовской свиты Медвежьего месторождения, а также в туронской залежи Южно-Русского месторождения, возможно, обусловлено частичной или полной диссоциацией гидратов при затрудненном оттоке газа.

Заключение. Выполненные численные оценки показывают принципиальную возможность длительного сохранения реликтовых гидратов в условиях низкопроницаемых коллекторов березовской свиты Медвежьего месторождения.

Вместе с тем предположение о возможности сохранения реликтовых гидратов дискуссионно, поскольку пластовая температура березовской свиты значительно превышает равновесную температуру диссоциации гидратов. Необходимо дальнейшее изучение предположительно гидратонасыщенной части разреза как в процессе геологоразведочных работ и промышленного освоения отложений березовской свиты, так и путем специально поставленных лабораторных исследований.

В то же время весьма вероятно, что описанный механизм сохранения реликтовых гидратов ниже ЗСГ может иметь место при более благоприятных термобарических условиях.

Принципиальная возможность сохранения реликтовых гидратов в низкопроницаемых коллекторах ниже ЗСГ в перспективе может повысить оценку потенциальных ресурсов газа в гидратном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Васильев Ю.Н. Новое уравнение фильтрации, учитывающее влияние погребенной воды и тупиковых пор на движение газа в продуктивном пласте // Вести газовой науки. 2014. № 4(20). С. 4–20.

Дорошенко А.А., Карымова Я.О. Характеристика пустотного пространства опок сенонских отложений севера Западной Сибири // Экспозиция «Нефть–Газ». 2017. № 6 (59). С. 23–27.

Ершов С.Е., Иванов Д.И., Хайдина М.П. Влияние микроструктуры и водонасыщенности пористых сред на их фильтрационные характеристики. М.: ИРЦ Газпром, 2007. 300 с.

Ершов С.Е., Коротаев Ю.П. Псевдоначальный градиент давления при двухфазной фильтрации // Проблемы разработки газовых и газоконденсатных месторождений. Т. 2. М.: ИРЦ Газпром, 1998. С. 20–35.

Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.

Киреев В.А., Середа Н.Е. Экспериментальные исследования по вытеснению жидкости из пористой среды // Теория и практика разработки газовых месторождений Западной Сибири. М.: ВНИИГАЗ, 1985. С. 128–133.

Курчиков А.Р. Тепловой режим нефтегазоносных областей Западной Сибири: Автореф. докт. дисс. Новосибирск, 1995. 59 с.

Нерсесов С.В., Нежданов А.А., Огибенин В.В. и др. Перспективы разработки содержащих газогидраты залежей Медвежьего месторождения (Западная Сибирь) // Газовая промышленность. 2019. № 8 (788). С. 48–55.

Родивилов Д.Б. Обоснование литолого-петрофизической характеристики и фазового состояния залежей сенонского газоносного комплекса севера Западной Сибири (на примере Медвежьего месторождения): Автореф. канд. дисс. Тюмень, 2020. 25 с.

Троицкий В.М., Соколов А.Ф., Истомин В.А. и др. Образование и разложение газовых гидратов метана при фильтрации газа // Вести газовой науки. 2014. № 4(20). С. 135 — 145.

Шкловер В.Я., Артемов Н.А., Марясев И.Г. и др. Опыт создания базы данных по изучению микро- и нанометрового пустотного пространства коллекторов в технологии «Цифровой керн» // Информационные системы и технологии в геологии и нефтегазодобыче: Мат-лы докл. междунар. научно-практического семинара 14–15 ноября 2019. Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2020. С. 31–43.

Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. М.: ВНИИГАЗ, 2009. 192 с.

Статья поступила в редакцию 26.10.2021,
одобрена после рецензирования 18.01.2022,
принята к публикации 31.05.2022

УДК 553.08

АЛМАЗЫ ТРУБКИ УДАЧНАЯ: ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК С ГЛУБИНОЙ И ПОСТМАНТИЙНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ

Сергей Васильевич Вяткин[1]✉, Галина Юрьевна Криулина[2], Виктор Константинович Гаранин[3]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; vyt_box@mail.ru✉, https://orcid.org/0000-0002-5054-575X
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; galinadiamond@gmail.com
[3] Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана, Москва, Россия; vgaranin@mail.ru

Аннотация. Исследовано закономерное изменение с глубиной нахождения комплекса характеристик алмазов из трубки Удачная: габитуса кристаллов, морфологии их поверхности, окраски, наличия включений, спектроскопических характеристик (ИК, ФЛ, ЭПР). Установлено увеличение с глубиной нахождения алмазов интенсивности процессов их растворения и травления, пластической деформации, а также процессов агрегации структурных примесей азота. Предполагается, что эти изменения происходили на промежуточном этапе становления трубки Удачная в условиях магматического очага.

***Ключевые слова*:** алмаз, трубка Удачная, морфология, типоморфизм, ИК, ФЛ, ЭПР

Для цитирования: *Вяткин С.В., Криулина Г.Ю., Гаранин В.К.* Алмазы трубки Удачная: изменение характеристик с глубиной и постмантийная эволюция // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 3. С. 45–53.

DIAMONDS OF THE UDACHNAYA PIPE: CHANGING CHARACTERISTICS WITH DEPTH AND POST-MANTLE EVOLUTION

Sergey V. Vyatkin[1]✉, Galina Y. Kriulina[2], Viktor K. Garanin[3]

[1] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; vyt_box@mail.ru✉, https://orcid.org/0000-0002-5054-575X
[2] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; galinadiamond@gmail.com
[3] Fersman Mineralogical Museum, Moscow, Russia; vgaranin@mail.ru

Abstract. A regular change with the depth of finding of the complex of characteristics of Udachnaya pipe diamonds is studied: the habitus of crystals, the morphology of their surface, color, the presence of inclusions, spectroscopic characteristics (IR, FL, EPR). An increase in the intensity of the processes of their dissolution and etching, plastic deformation, as well as the processes of aggregation of structural nitrogen impurities with the depth of finding diamonds was found. It is assumed that these changes occurred at the intermediate stage of the formation of the Udachnaya pipe, in the conditions of a magmatic chamber.

***Keywords*:** diamond, Udachnaya pipe, morphology, typomorphism, IR, FL, EPR

For citation: Vyatkin S.V., Kriulina G.Y., Garanin V.K. Diamonds of the Udachnaya pipe: changing characteristics with depth and post-mantle evolution. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 3: 45–53 (In Russ.).

Введение. Трубка Удачная, принадлежащая Далдынскому кимберлитовому полю Якутской алмазоносной провинции, открыта в 1955 г., она стала одним из основных по объему добычи месторождений алмазов в России. Трубка отрабатывалась карьерным способом с 1971 по 2016 г., открытые разработки начались с горизонта +320 м (здесь и далее — абсолютные отметки) и завершены горизонтом –320 м. За это время добыто более 350 млн т руды, к 2015 г. карьер обеспечил производство более половины всех алмазов Западной Якутии. Работы по строительству рудника «Удачный» были начаты в 2004 г., первые партии руды добыты подземным способом в 2014 г. (http://www.alrosa.ru/). Месторождение трубка Удачная типично для Якутской алмазоносной провинции, а значительный период отработки дает возможность проследить изменения свойств алмазов с глубиной, что имеет важное теоретическое и практическое значение и для установления закономерностей алмазообразования, и для прогнозирования алмазоносности глубоких горизонтов других кимберлитовых трубок провинции.

Трубка Удачная образована двумя телами — западным и восточным, которые образовывали единый комплекс на поверхности, но обособлялись одно от другого с глубиной начиная с горизонта –270 м [Костровицкий и др., 2015]. Этапы формирования кимберлитового комплекса месторождения алмазов трубки Удачная выделены в работе [Егоров, Мельников, 2013]. С ранним этапом связано образование

малопродуктивных интрузивных тел, выполненных слюдяными, интенсивно карбонатизированными и массивными крупнопорфировыми (монтичеллит-оливиновыми) кимберлитами. Основной объем кимберлитовых фаз трубок Удачная-Западная и Удачная-Восточная образовался во второй этап кимберлитового магматизма, когда произошло внедрение кимберлитового материала в виде брекчиевидного овоидового кимберлита, кимберлитовой брекчии в трубке Удачная-Западная, протокластического и дейтеропорфирового кимберлитов, кимберлитовой брекчии в трубке Удачная-Восточная. Во время подъема они дезинтегрировали и частично ассимилировали встречающиеся на пути небольшие по объему ранние фазы массивных порфировых кимберлитов. Временной интервал между двумя этапами становления кимберлитового комплекса мог составлять десятки миллионов лет.

Нами изучены две представительные коллекции алмазов из трубки Удачная, предоставленные компанией АЛРОСА: алмазы добычи 2012 г. (500 кристаллов), извлеченные из целиков в нижней части карьера (горизонт –300 м), и алмазы, добытые в 2017 г. на подземном руднике «Удачный» (1000 кристаллов), горизонт –450 м. Также в работе использованы литературные данные. Морфология 319 кристаллов алмаза (197 и 122 шт. из западного и восточного тел соответственно), извлеченных из пород горизонта +10 м, приведена согласно [Барашков, Алтухова, 2005]. В работах [Зинчук, Коптиль, 1999, 2003] представлены статистические характеристики для более чем 8 тыс. алмазов, добытых в 1990-х гг. при отработке горизонтов нижней трети карьера (западное тело — 2877 шт., восточное — 5310 шт.). Эти данные для удобства рассмотрения условно объединены как горизонт –120 м. Это упрощение, а также то, что в исследованных коллекциях алмазов 2012 г. и 2017 г. добычи отсутствует разделение по западному и восточному телам, следует учитывать при использовании результатов нашей работы.

Материалы и методы исследований. Отбор коллекций для исследования проводился методом квартования из промышленных проб алмазного сырья. Исходная проба алмазов добычи 2012 г. составляла 5000 кристаллов алмаза размерновесовых групп –12+11, –11+9, –9+5. Исходная проба алмазов добычи 2017 г. составляла 2423 кристалла алмаза размерно-весовых групп –12+11, –9+7. Выполнен статистический анализ кристаллов по окраске, морфологии и характеру фотолюминесценции, на основе которого с соблюдением пропорционального наличия кристаллов выделены коллекции для исследований в 500 и 1000 кристаллов соответственно.

Для всех алмазов этих выборок проведено покристальное минералогическое описание. Кроме того, для части кристаллов выполнены исследования методами фотолюминесцентной спектроскопии (361 кристалл с горизонта –450 м), инфракрасной спектроскопии (141 и 328 кристаллов с горизонтов –300 и –450 м соответственно) и электронного парамагнитого резонанса (информативные спектры получены для 34 и 213 кристаллов с горизонтов –300 и –450 м соответственно). Спектроскопические свойства алмаза, изучаемые методами ФЛ, ИК и ЭПР, обусловлены наличием в его кристаллической структуре различных примесных центров. Их систематика дана согласно [Dischler, 2013; Zaitsev, 2001; Минеева и др., 1996].

Минералогическое описание алмазов сделано под бинокуляром Motic SMZ-143 с УФ осветителем-боксом (365 нм). Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре Vertex-70 (фирма Bruker) с микроскопом Hyperion-1000. Для исследования люминесцентных свойств использован спектрофлюориметр Fluorolog-3. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометрах Varian E-115 и CMS-8400.

Результаты исследований и их обсуждение. Минералогическое описание алмазов проводилось по следующей схеме: габитус кристалла, разновидность по классификации Ю.Л. Орлова [Орлов, 1984], морфология поверхности — формы роста и растворения, локальное травление, наличие двойников и сростков, степень сохранности, характер и интенсивность окраски, визуальная оценка наличия и состава включений, а также цвет, однородность и интенсивность фотолюминесценции.

Габитус и морфология кристаллов. Для корректного сравнения данных о габитусе кристаллов, полученных из разных источников, потребовалось, во-первых, унифицировать их разделение на группы (с использованием наименее дробного деления) и, во-вторых, исключить из рассмотрения бесформенные осколки и обломки. Последнее необходимо, так как сохранность кристаллов, как правило, снижается с увеличением глубины их извлечения по техногенной причине — увеличивается прочность пород. Кроме того, границы определимости формы в некоторой степени субъективны у разных исследователей. Оба эти фактора маскируют истинные изменения процентного содержания преобладающих габитусов кристаллов с глубиной. Распределение кристаллов алмаза по габитусу (с учетом такой обработки данных) отражено в табл. 1.

Главная тенденция изменения габитуса алмазов из трубки Удачная по мере увеличения глубины — это, безусловно, трехкратное снижение процентного содержания октаэдрических кристаллов. Такое сокращение компенсируется значительным ростом доли кристаллов переходного габитуса ряда октаэдр–додекаэдроид и заметным увеличением процентного содержания ламинарных додекаэдроидов. Также отметим снижение количества псевдокубических алмазов I разновидности и поликристаллических агрегатов VII–IX разновидностей по классификации Ю.Л. Орлова.

Морфология поверхности алмазов из трубки Удачная описана для кристаллов с горизонтов –300 и

Таблица 1

Частота встречаемости кристаллов алмаза по габитусным типам и разновидностям по классификации Ю.Л. Орлова

Разновидности по классификации Ю.Л. Орлова	Форма кристаллов	Процент содержания по горизонтам (абс. отм.)*, %			
		+10 м	–120 м	–300 м	–450 м
I	октаэдр	40,1	24,4	19,2	13,4
	октаэдр — додекаэдроид	20,4	23,3	26,0	37,3
	ламинарный додекаэдроид	32,3	35,7	34,8	40,5
	додекаэдроид уральского типа		7,5	13,2	3,3
	псевдокуб	0,9	1,0	0,2	0,2
II	куб — тетрагексаэдр	н.д.**	0,8	0,4	0,7
III	куб	н.д.	0,1	0,2	0,2
IV	алмаз в оболочке	н.д.	0,2	0,2	0,7
VII–IX	поликристаллические агрегаты	6,3	7,0	5,8	3,7

* Горизонт +10 м — по [Барашков, Алтухова, 2005]; –120 м — по [Зинчук, Коптиль, 1999, 2003]; **н.д. — нет данных.

–450 м. Результаты сгруппированы как формы роста (рис. 1), растворения (рис. 2), локального травления и проявления процессов пластической деформации (рис. 3), фото алмазов представлены на рис. 4–6.

Работы по экспериментальному изучению процессов растворения алмаза, в том числе в средах, соответствующих кимберлитовым породам [Хохряков 2000, 2004; Сонин 2005; Пальянов и др., 2015; Грязнов и др., 2019], дают основание пересмотреть точку зрения на происхождение некоторых морфологических характеристик кристаллов алмаза. В частности, ступенчатость, параллельная штриховка и некоторые другие морфологические формы кристаллов алмаза из трубки Удачная в соответствии с отмеченными выше исследованиями, а также по совокупности с другими совместно наблюдаемыми особенностями рассматриваются нами как формы растворения.

Формы роста сохранены в большей степени для кристаллов с горизонта –300 м. Формы растворения — округление вершин, овализация ребер, штриховки растворения и ступенчатость — в более значительной степени проявлены у кристаллов с горизонта –450 м. Кроме того, для алмазов с горизонта –450 м более распространены формы локального травления — каверны, треугольные и тетрагональные фигуры и пирамиды. В то же время отметим чувствительность морфологии кристаллов к изменениям условий: у алмазов с горизонта –300 м более распространены слабые, но с широким охватом поверхности формы локального травления — ямки, коррозия и матировка.

В значительно более сильной степени у кристаллов с горизонта –450 м проявлены процессы пластической деформации, отраженные в морфологии поверхности. Это линии скольжения, декорированные фигурами локального травления; полосы пластической деформации, выраженные уступами на поверхности кристалла; шагреневая поверхность.

Распределение алмазов по наличию двойников и сростков отражено в табл. 2. Разделение по прозрачности и степени сохранности алмазов выполнено для горизонтов –300 и –450 м, при этом

Таблица 2

Наличие двойников и сростков кристаллов алмаза из трубки Удачная

Характер образования	Процент содержания по горизонтам (абс. отм.)*, %			
	+10 м	–120 м	–300 м	–450 м
Монокристалл	64,6	68,7	77,2	63,9
Сросток	29,8	22,1	11,6	20,1
Двойник	5,6	9,2	11,2	16,0

* Горизонт +10 м — по [Барашков, Алтухова, 2005]; –120 м — по [Зинчук, Коптиль, 1999, 2003].

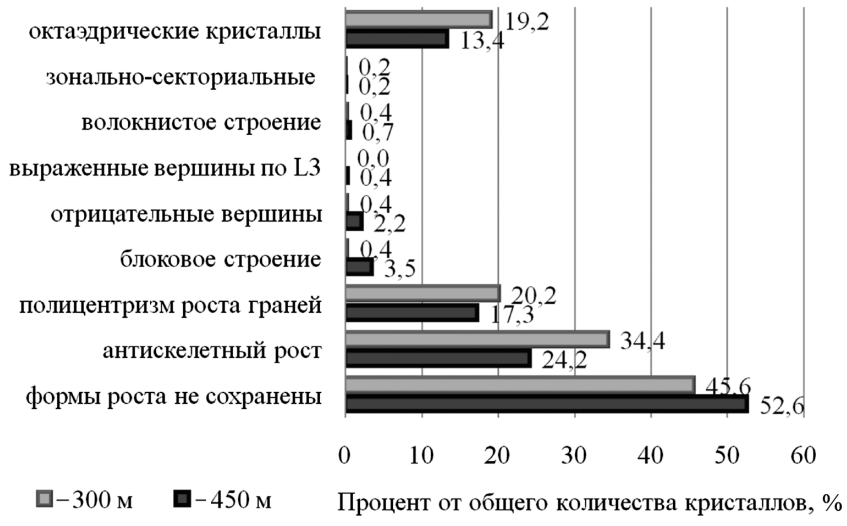

Рис. 1. Частота проявления различных форм роста на поверхности кристаллов алмаза из трубки Удачная

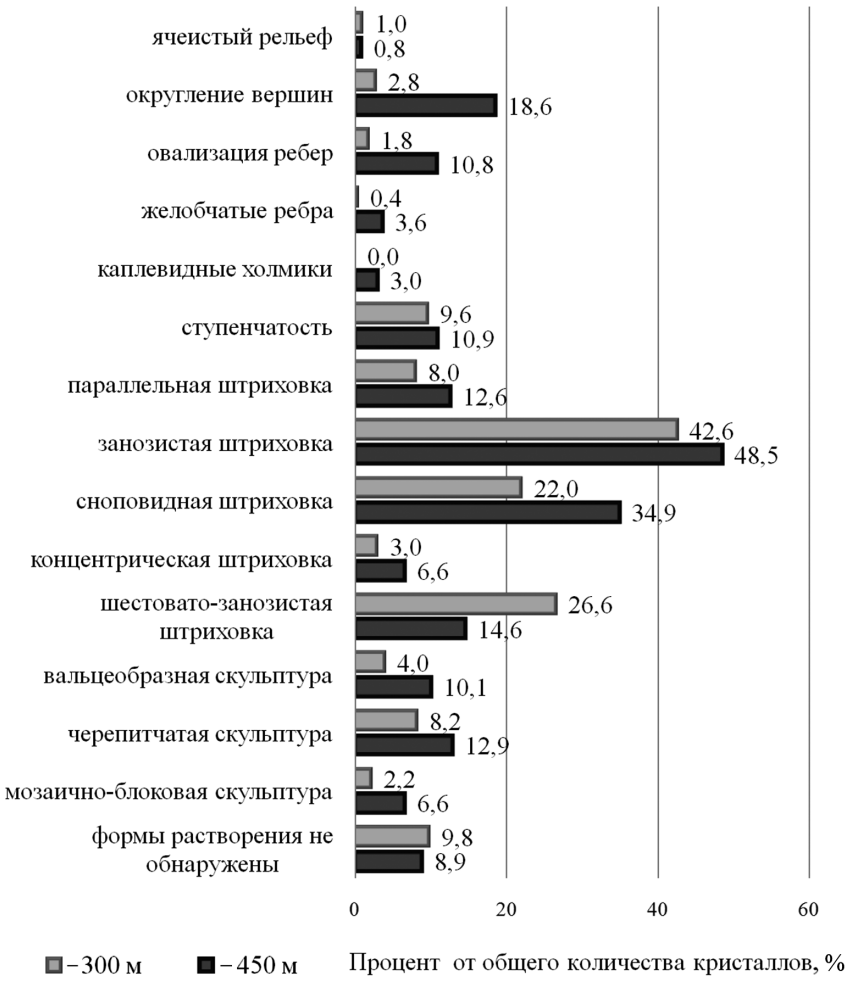

Рис. 2. Частота проявления различных форм растворения на поверхности кристаллов алмаза из трубки Удачная. Сумма различных форм превышает 100%, так как на одном кристалле часто встречается несколько типов форм. Графа «формы растворения не обнаружены» объединяет как кристаллы без следов растворения, так и индивиды, оформленные сколовыми поверхностями

зафиксированные изменения невелики. Количество прозрачных кристаллов с глубиной уменьшается с 94,2 до 89,4%, и, что интересно, количество непрозрачных индивидов при этом также снижается с 1,8 до 1,3%. Возрастают же доли полупрозрачных (с 2,8 до 5,6%) и просвечивающих алмазов (с 1,2 до 3,8%).

На долю целых (и с незначительными сколами) кристаллов приходится 55,8 и 48,9% для горизонтов –300 и –450 м соответственно, на долю кристаллов со сколами — от 1/3 до 2/3 объема — 11,2 и 8,5%. Обломки и осколки кристаллов с объемом <1/3 от полного составляют 33,0 и 42,6% соответственно. С глубиной уменьшается доля сколов протомагматического характера — с 30,6 до 20,8%, что компенсируется почти равным (на 2–4%) увеличением сколов техногенного, механического и комбинационного характера.

В табл. 3 приведены данные об окраске алмазов из трубки Удачная для горизонтов –300 и –450 м, полученные при покристальном описании. Их имеет смысл рассматривать в сравнении с оценками окраски алмазов, добытых в 1990-х гг. (условный горизонт –120 м). В частности, согласно данным [Зинчук, Коптиль, 1999, 2003], основную массу алмазов составляют бесцветные и слабоокрашенные индивиды, на долю которых приходится 66,7–75% от общего количества всех кристаллов. Отметим, что для горизонта –300 м эта величина (бесцветные+слабый оттенок) составляет лишь 64,2%, а для горизонта –450 м — всего 45,7%. Количество кристаллов разных оттенков коричневого цвета [Зинчук, Коптиль, 1999, 2003] оценивают в 33–40%. Для горизонта –300 м эта величина составляет уже 38,2%, а для горизонта –450 м — 44,1%. Несколько возрастает с глубиной и содержание алмазов, окрашенных в оттенки серого цвета, — 11,0 и 9,9% соответственно (против ≤ 7% для горизонта –120 м). Кроме того, авторы работы [Зинчук, Коптиль, 1999, 2003] приводят следующие данные об окраске алмазов с горизонта –120 м: «Другие цвета окраски встречаются значительно реже. К ним относится желтая и желто-зеленая окраска, характерная для алмазов II и IV разновидностей. Еще более редкой является соломенно-желтая и цвета морской волны окраска кристаллов I разновидности» [там же]. Отметим, что содержание алмазов, окрашенных в оттенки желтого и желто-зеленого, достигает 10,2% для горизонта –300 и 19,0% для горизонта –450 м. Можно предположить, что в работах [Зинчук, Коптиль, 1999, 2003] речь идет о интенсивно окрашенных кристаллах.

Процентные соотношения минералов включений в алмазах сгоризонтов –300 и –450 м отражены на рис. 7. Определение проведено визуально, выборочный анализ небольшого числа кристаллов с приповерхностным расположением включений методом КР-спектроскопии не выявил существенных ошибок в диагностике. Обозначение графит/сульфид введено для включений, которые нельзя однозначно

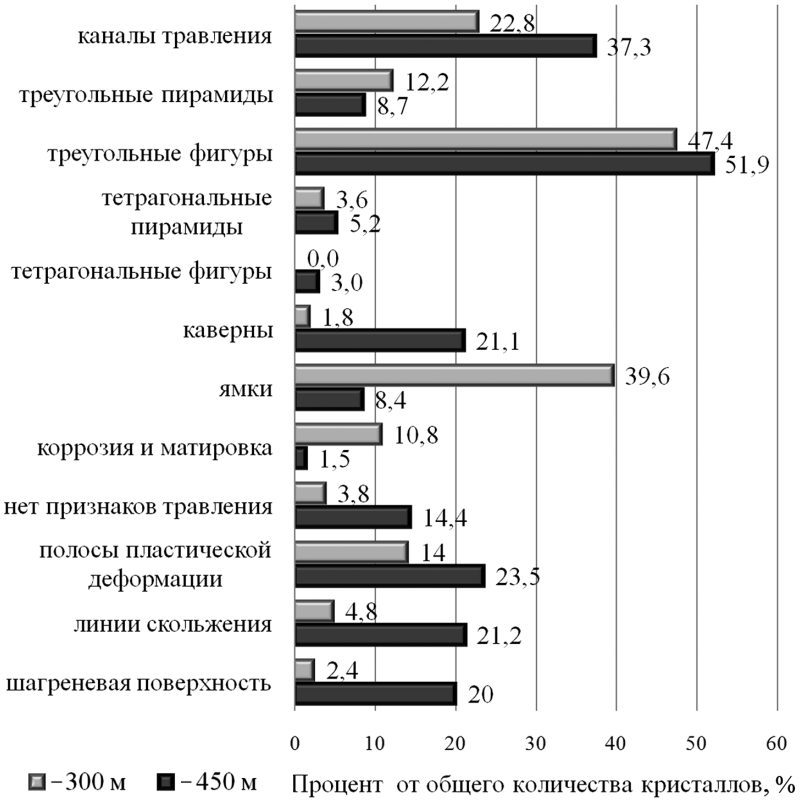

Рис. 3. Частота встречаемости различных типов локального травления поверхности, а также форм проявления пластической деформации кристаллов алмаза из трубки Удачная. Сумма различных типов превышает 100%, так как на одном кристалле может быть проявлено несколько из них. Под пирамидами и фигурами подразумеваются отрицательные формы

разделить между этими категориями. К группе оливин–сульфид отнесены включения, образованные из оливина и сульфидного минерала по дисковидной трещине вокруг него.

В работе [Зинчук, Коптиль, 2003] для горизонта –120 м оценено общее содержание алмазов с твердыми включениями в 43,4–60,5% от общего количества кристаллов. Для горизонта –300 м это количество составило 47,2%, а для горизонта –450 м — 50,7%. Наиболее распространенное включение на всех горизонтах — графит. Доля сингенетических включений в работе [Зинчук, Коптиль, 2003] указана в диапазоне 3,8–8,0%, в то время как для горизонтов –300 и –450 м она составляет 17 и 23% соответственно. Однако отметим, что прямое сравнение данных не совсем правомерно, так как процент обнаружения включений зависит от размера кристаллов. Для горизонтов –300 и –450 м выявлена резко возрастающая с глубиной роль сульфидных включений.

Визуальная фотолюминесценция. Бóльшая часть кристаллов алмаза трубки Удачная люминесцирует под УФ-излучением. При этом резко доминируют алмазы с голубой люминесценцией, количество же алмазов с желтым свечением по сравнению с выборками предшествующих периодов добычи снижается, Отмечено также снижение до нескольких процентов доли алмазов с желто-зеленым и зеленым свечением. Встречаются единичные кристаллы с зеленым и оранжевым цветом люминесценции. Вместе с тем с глубиной отработки трубки Удачная увеличивается содержание кристаллов с зональной люминесценцией, а также с ее отсутствием (не диагностируется визуально): для горизонта –450 м уже более 1/4 коллекции приходится на инертные кристаллы (табл. 4).

Таблица 3

Окраска кристаллов алмаза с горизонтов –300 и –450 м из трубки Удачная

Окраска и ее интенсивность, процент числа кристаллов с горизонтов –300 / –450 м	Слабый оттенок	Видимый оттенок	Цвет	Всего, %
Бесцветная	40,6/26,2			
Желтая	2,2/8,4	3,8/7,5	3,8/2,9	9,8/18,8
Желто-зеленая	0,0/0,1	0,2/0,1	0,2/0,0	0,4/0,2
Коричневая	17,0/10,1	2,6/11,0	12,0/16,7	38,2/44,1
Дымчато-коричневая	2,4/0,8	2,2/1,3	1,6/2,3	
Оранжево-коричневая		0,4/0,0		
Розово-коричневая		00/1,9		
Серая	1,4/0,0	4,0/0,6	4,8/9,2	11,0/9,9
Серо-желтая	0,6/0,1	0,2/0,0		
Черная	0,0/0,8			

Фотолюминесцентная спектроскопия. Исследования методом фотолюминесцентной спектроскопии выполнены для кристаллов с горизонта –450 м. Данные о частоте встречаемости основных пиков люминесценции в кристаллах алмаза приведены в

Рис. 4. Алмазы с горизонта –300 м: *а* — обр. 821-14, бесцветный, плоскогранный, уплощенный октаэдрический кристалл со слабо выраженным округлением ребер и сноповидной штриховкой, включение — гранат; *б* — обр. 836-2, желтоватый октаэдрический кристалл со ступенчатостью и расщеплением вершин, сноповидно-занозистой штриховкой и отрицательными треугольными фигурами травления. Здесь и далее фото алмазов приведены в одном масштабе, поле зрения 7×5,2 мм

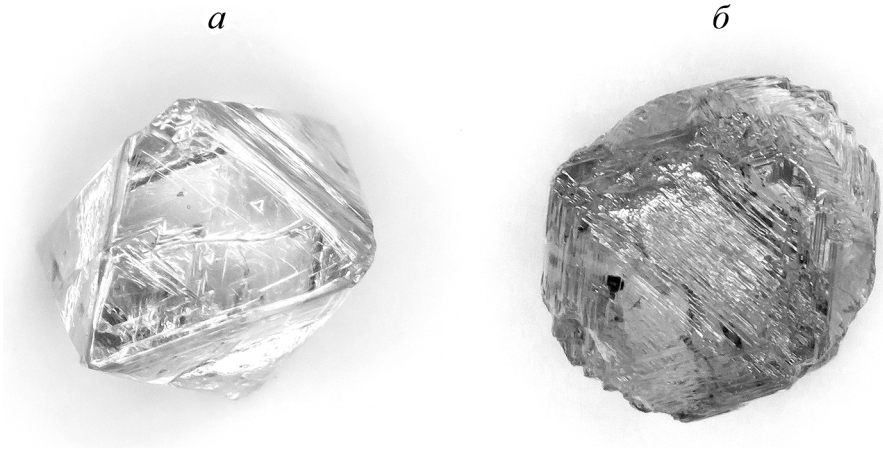

Рис. 5. Алмазы с горизонта –450 м: *а* — обр. Удп 7-5, бесцветный, плоскогранный октаэдрический кристалл с расщеплением вершин и незначительным округлением вершин и ребер, сноповидной штриховкой и треугольными фигурами травления; *б* — обр. Удп 6-13, плоскогранно-кривогранный кристалл с коричневым оттенком, переходной формы ряда октаэдр–ромбододекаэдр, со сноповидно-занозистой штриховкой, округлением вершин и ребер

Рис. 6. Алмазы с горизонта –450 м: *а* — обр. Удп 5-1, коричневый ламинарный додекаэдроид без гранного шва, со сноповидной и занозистой штриховкой, резкими полосами пластической деформации и шагреневой поверхностью; *б* — обр. Удп 9-1, коричневый кривогранный додекаэдроид уральского типа с отрицательными треугольными пирамидами, глубокими каналами травления и шагреневой поверхностью

табл. 5. В подавляющем большинстве изученных образцов алмаза регистрируется интенсивная полоса поглощения N3 (415 нм) совместно с полосами 428 и 440 нм. Также 53% алмазов имеют широкую бесструктурную полосу с максимумом на 520 нм, наличие этой полосы вносит белесую составляющую в видимое восприятие люминесценции. Наиболее распространенные системы люминесценции связаны с процессами высокотемпературного отжига и обусловлены наличием в кристаллах центров N3, H3 и центров группы S. В 5% алмазов центры N3, H3 и S3 зафиксированы совместно. В 41% кристаллов изученной коллекции совместно наблюдаются пики N3, H3, 520 нм.

ИК-спектроскопия. Данные исследований алмазов трубки Удачная методом ИК-спектроскопии для горизонта –120 м [Зинчук, Коптиль, 2003], а также результаты, полученные для горизонтов –300 и –450 м, представлены в табл. 6.

Согласно приведенным данным по мере увеличения глубины трубки Удачная среднее содержание А-центров в алмазах уменьшается, а В1-центров, напротив, растет. При этом распределение концентрации А-центров остается одномодальным, его максимум смещается незначительно (рис. 8). Рост степени агрегации азота (% В1) свидетельствует об увеличении температуры посткристаллизационного отжига с глубиной; увеличивается также средний

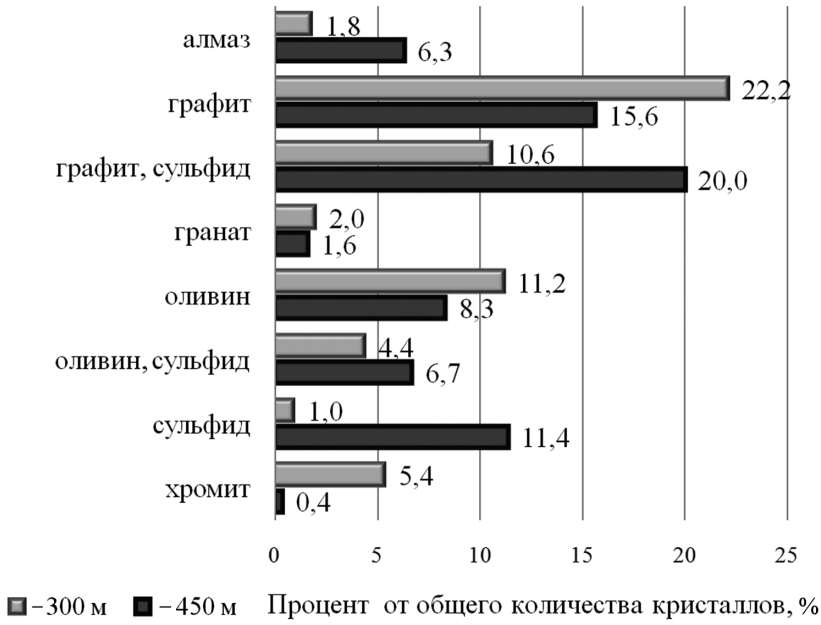

Рис. 7. Минералы включений в алмазах с горизонтов –300 и –450 м трубки Удачная

Таблица 4

Визуальная люминесценция кристаллов алмаза из трубки Удачная для горизонтов –300 и — 450 м

Люминесценция	Процент содержания по горизонтам (абс. отм.), %		
	–120 м*	–300 м	–450 м
Белесая		0,8	1,6
Сине-голубая	45,9	69,8	58,7
Оранжевая		0,4	0,8
Желтая, зеленая	21,4	12,4	5,2
Розово-сиреневая	9,1	0,4	
Зональная		1,4	7,7
Неопределенная	16,5		
Отсутствует	7,1	14,8	26

* По данным [Зинчук, Коптиль, 1999, 2003].

Таблица 5

Частота встречаемости систем люминесценции в кристаллах алмаза из трубки Удачная, горизонт –450 м

Частота встречаемости систем люминесценции, %								
N3, регистрируется/доминирует	H3, 503 нм	S1, 510 нм	S2, 489 нм	S2, 470 нм	S3, 497 нм	520 нм	583–585 нм	655 нм
98/97	63,6	3,2	56,8	1,6	13,6	53,6	13,6	5,6

показатель поглощения B2-центров. Содержание центров CH изменяется слабо. Общее содержание азота (Ntot) низкое по сравнению с алмазами из других трубок [Kaminsky, Khachtryan, 2001].

Результаты исследования алмазов методом ЭПР отражены в табл. 7. Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали с использованием эталонных образцов. Спектры снимали в ориентации кристаллов H||L4, юстировка проводилась по центрам P1 (иногда по W7). Согласно приведенным данным от горизонта –300 м к горизонту –450 м значительно

Таблица 6

Данные ИК-спектроскопии алмазов из трубки Удачная

Горизонт, абс. отм.	–120 м*	–300 м	–450 м
Исследовано кристаллов, шт.	39	141	328
A-центры, средняя концентрация, ppm	295	274	203
A-центры, максимальная концентрация, ppm		1510	1103
B1-центры, средняя концентрация, ppm	133	136	156
B1-центры, максимальная концентрация, ppm		1499	1696
% B1	31	32	39
Ntot, среднее значение, ppm	428	410	359
Ntot, максимальное значение, ppm		2123	1732
B2-центры, средний показатель поглощения, $см^{-1}$	4,2	5,8	6,7
CH-центры, средний показатель поглощения, $см^{-1}$	1,3	1,4	1,2

* По данным [Зинчук, Коптиль, 1999, 2003].

увеличиваются доли центров P2, N2 и W7, при этом их средняя концентрация меняется незначительно. Увеличение доли центров P2 свидетельствует об усилении процесса агрегации азотных центров в структуре алмаза при посткристаллизационном отжиге. Количество центров N2 и W7 — индикатор активности процессов пластической деформации кристаллов. Процент кристаллов, содержащих центр OK1, весьма мал, а количество исследованных методом ЭПР алмазов с горизонта –350 м значительно меньше, чем с горизонта –450 м, поэтому говорить о появлении центров OK1 некорректно.

Сравнение свойств алмазов с разных горизонтов трубки Удачная показывает последовательное изменение некоторых характеристик с увеличением

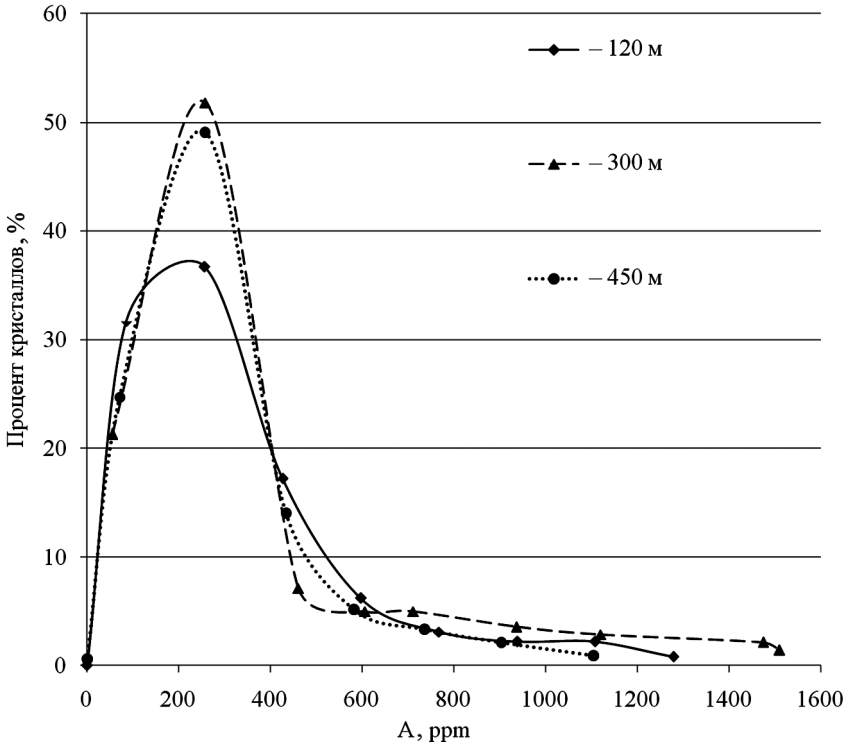

Рис. 8. Распределение алмазов с горизонтов –120, –300 и –450 м трубки Удачная по концентрации центров А (распределение для горизонта –120 м построено по данным [Зинчук, Коптиль, 2003])

глубины их нахождения. Уменьшается доля алмазов первичного октаэдрического габитуса, а также кристаллов с сохранением форм роста на поверхности (табл. 1, рис. 1). Увеличивается интенсивность процессов растворения, локального травления и коррозии кристаллов (рис. 2–5). С глубиной также увеличивается доля кристаллов, подвергавшихся пластической деформации, что отражено в морфологии поверхности (полосы пластической деформации, линии скольжения, шагреневая поверхность, рис. 3, 6), в увеличении доли окрашенных в коричневые тона кристаллов (табл. 3) и кристаллов, имеющих связанные с пластической деформацией парамагнитные центры N2, W7 (табл. 7). Анализ данных ИК и ЭПР выявляет увеличение с глубиной интенсивности процессов агрегации азота в кристаллической структуре, что отражается в уменьшении средней концентрации А-центров в пользу В1-центров (ИК), а также в увеличении доли центров Р2 (ЭПР) (табл. 6, 7). При этом среднее значение общего содержания азота (Ntot) в кристаллах изменяется незначительно, величина этих изменений не дает оснований считать их статистически значимыми.

Перечисленные изменения в характеристиках алмазов с разных горизонтов определяют наличие в геологической истории кимберлитов трубки Удачная этапа, на котором возникновение таких изменений становится возможным. В предположениях о возможной локализации места изменений следует учитывать следующие условия.

1. Для возникновения такого закономерного изменения характеристик алмазов требуются вертикальные градиенты давления, температуры и, возможно, величины соотношения $H_2O/(CO_2+CO)$ в содержащей алмазы среде.

2. Диффузионные процессы агрегации азота в кристаллической структуре алмаза требуют продолжительного времени нахождения кристаллов при повышенной температуре. Высокая скорость подъема кимберлитового материала при образовании самой трубки, а также сравнительно быстрое ее остывание практически исключают возможность протекания процессов агрегации азота в алмазах с момента начала подъема кимберлитового материала из магматического очага.

Таблица 7

Примесные парамагнитные центры в кристаллах алмаза из трубки Удачная

Показатель	Парамагнитный центр					
	P1	P2	N2	W7	W21	OK1
Кристаллы, содержащие центр, %	55,9/53,5*	52,9/61,5	35,3/43,2	23,5/23,5	17,6/3,8	0/1,9
Максимальная концентрация, ppm	13,7/12,1	7,9/12,2	1,3/3,1	1,4/1,7	0,004/0,002	0/0,07
Средняя концентрация, ppm	2,4/0,5	1,3/1,0	0,3/0,5	0,4/0,6	0,0013/ 0,0014	0/0,05
Доля центров среди всех обнаруженных, %	60,4/20,7	31,1/49,7	4,5/18,0	4,0/11,6	0,01/0,004	0/0,08

*Указаны значения для горизонтов –350 и –450 м соответственно.

3. При нахождении алмазов в мантийных условиях времени для прохождения процессов агрегации было достаточно. Однако маловероятно, чтобы температурный градиент в условиях мантийного резервуара был настолько большим, чтобы привести к возникновению описанных выше закономерных различий в характеристиках алмазов, фиксируемых уже при разнице глубины в несколько сотен метров кимберлитовой трубки. Кроме того, с учетом огромной разницы в объеме и геометрии мантийного резервуара и внутритрубочного пространства, а также сотен километров подъема мантийного материала — даже при возникновении такого расслоения в условиях мантии — маловероятно, чтобы оно сохранилось в кимберлитах при образовании трубки.

4. Согласно экспериментальным исследованиям [Хохряков 2000, 2004, Сонин, 2005], характер растворения и травления поверхности большинства алмазов из трубки Удачная указывает на условия в магматическом очаге промежуточной стадии между мантийным резервуаром и приповерхностными условиями.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возникновении вторичных изменений характеристик алмазов из трубки Удачная во время их нахождения в магматическом очаге. Это время было достаточно продолжительным для проявления процессов агрегации азотных центров в структуре алмаза при посткристаллизационном отжиге, а сам магматический очаг представлял собой геологический объект, вертикальная протяженность которого обусловливала возникновение градиентов температуры, давления и, возможно, активности летучих компонентов. С этой точкой зрения согласуется и отсутствие закономерных изменений с глубиной тех параметров, которые определяются на стадии роста алмазов в мантийных условиях — суммарного содержания в них азота, а также состава сингенетических включений.

Заключение. С увеличением глубины нахождения изменяются характеристики алмазов из трубки Удачная: уменьшается доля алмазов октаэдрического габитуса, увеличивается интенсивность процессов растворения, травления, пластической деформации кристаллов. Также с глубиной увеличивается интенсивность процессов агрегации структурных примесей азота в алмазах. Эти изменения произошли в условиях магматического очага, в течение значительного периода времени, перед образованием трубки Удачная. Выявленные закономерности в той или иной степени могут быть проявлены для алмазов из других кимберлитовых трубок. При этом в случае реализации многократного порционного поступления кимберлитовых расплавов из магматического очага при формировании трубочного комплекса описанные изменения характеристик будут проявлены более интенсивно для алмазов поздних порций кимберлитового материала, поступивших с большей глубины магматического очага.

Благодарности. Авторы выражают глубокую признательность Е.А. Васильеву (Санкт-Петербургский Горный университет) за помощь в исследовании образцов алмаза методами ИК- и ФЛ-спектроскопии.

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзаказа № 171918920175201772914728З/2017-175 от 16.06.2017 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Барашков Ю.П., Алтухова З.А. Кристалломорфология и распределение алмазов в сложнопостроенных месторождениях (на примере кимберлитовой трубки Удачная, Якутия) // Геология алмазов — настоящее и будущее. Воронеж, 2005. С. 925–933.

Грязнов И.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М. и др. Морфологические особенности кристаллов алмаза, возникающие при растворении в расплаве Fe-Ni-S при высоком давлении // Докл. РАН. 2019. Т. 489, № 5. С. 497–501.

Егоров К.Н., Мельников А.И. Структурно-вещественная эволюция системы кимберлитовых тел трубки Удачная // Руды и металлы. 2013. № 1. С. 53–59.

Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Особенности алмазов из кимберлитовых тел Сибирской платформы // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. Геология. 1999. № 7. С. 155–167.

Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003. 603 с.

Костровицкий С.И., Специус З.В., Яковлев Д.А. и др. Атлас коренных месторождений алмазов Якутской кимберлитовой провинции. Мирный: ООО «МГТ», 2015, 480 с.

Минеева Р.М., Титков С.В., Сперанский А.В., Бершов Л.В. ЭПР-классификация природных алмазов // Докл. РАН. 1996, Т. 346, № 5. С. 660–663.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Крук А.Н. Условия кристаллизации алмаза в кимберлитовом расплаве по экспериментальным данным // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 254–272.

Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 221с.

Сонин В.М. Моделирование эпигенетической эволюции кристаллов алмаза в флюидно-силикатных системах (по экспериментальным данным): Автореф. докт. дисс. Новосибирск, 2005.

Хохряков А.Ф. Экспериментальное изучение образования округлых кристаллов алмаза // Вестн. ОГГГГН РАН. 2000. Т. 1, № 5. С. 80–81.

Хохряков А.Ф. Растворение алмаза: экспериментальное исследование процессов и модель кристалломорфологической эволюции: Автореф. докт. дисс. Новосибирск, 2004.

Dischler B. Handbook of spectral lines in diamond. Berlin: Springer Verlag, 2013. 467 p.

Kaminsky F.V., Khachtryan G.K. Characteristics of nitrogen and other impurites in diamond, as revealed by infrared absorption data // Canad. Mineral. 2001. Vol. 39. P. 1733–1745.

Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin: Springer, 2001. 519 p.

Статья поступила в редакцию 13.06.2021,
одобрена после рецензирования 26.10.2021,
принята к публикации 31.05.2022

УДК 004.9:54,55

GEOCHEMICAL FUNCTIONS — НАДСТРОЙКА ДЛЯ ОБРАБОТКИ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ В MICROSOFT EXCEL

Виктор Анатольевич Зайцев✉

Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия; va_zaitsev@inbox.ru

Аннотация. Представлено описание программы-надстройки для Microsoft Excel, содержащей ряд функций для автоматизации рутинных операций, часто встречающихся при обработке минералогических и геохимических данных: нормировании величин, расчете формул минералов и статистической обработке анализов.

Ключевые слова: Microsoft Excel Add-ins, компьютерная программа, геохимические вычисления, расчет формул минералов, обработка неполных геохимических данных, обработка неравноточных результатов

Для цитирования: *Зайцев В.А.* Geochemical functions — надстройка для обработки минералого-геохимических данных в Microsoft Excel // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 3. С. 54–60.

GEOCHEMICAL FUNCTIONS ADD-IN TO MS EXCEL FOR GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL DATA PROCESSING

Victor A. Zaitsev✉

V.I. Vernadsky Institute for geochemistry and analytical chemistry RAS, Moscow, Russia; va_zaitsev@inbox.ru

Abstract. «Geochemical functions» is a new free Add-In to MS Excel for geochemists and mineralogists. It implements useful functions for routine operations in geochemical and mineralogical calculations: abundance normalization, calculations of empirical formula coefficients from chemical and EMPA analyses, statistical operations with partial and unequal data.

Keywords: Microsoft Excel Add-ins, geochemical calculations, calculations of empirical formulas of minerals, processing of incomplete data, the weighted average of measurements with unequal errors

For citation: Zaitsev V.A. Geochemical functions Add-In to MS Excel for geochemical and mineralogical data processing. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 3: 54–60 (In Russ.).

Введение. В любой деятельности приходится совершать рутинные операции, затрачивая на них те силы и время, которые можно было бы потратить на творчество. Не составляет исключение и такая важная часть работы геохимиков, минералогов и петрологов, как обработка результатов анализов. Несмотря на наличие ряда специализированных программ, таких, как Mincalc [Bernhardt, 2010], CALCMIN [Brandelik, 2009], WinPyrox [Yavuz, 2013], WinGrt [Yavuz, Yildirim, 2020], GeoPlot [Zhou, Li, 2006], PetroPlot [Su, et al., 2003], PetroPlot [Petrelli et al., 2005], или шаблонов для ряда четко очерченных задач [Ersoy, Helvacı, 2010; Putirka, 2017] (и другие программы этого автора, см. его веб-сайт), самым используемым инструментом для этого остается непосредственно Microsoft Excel благодаря своей гибкости, простоте и мощности.

Готовые решения, безусловно, удобны, когда пользователь работает с одними и теми же типами пород, широко распространенными породообразующими минералами и не должен задумываться о том, как работает программа и применим ли данный инструмент в конкретном случае или нет. В нестандартной ситуации они могут давать ошибочные результаты, поскольку алгоритм и промежуточные этапы вычислений оказываются скрыты от пользователей. Кроме того, в ряде случаев эти программы работают с собственными типами файлов, что требует хотя бы простой, но конвертации данных, что также ограничивает их использование.

Перестройка шаблонов Excel, особенно чужих, под себя требует скрупулезности и квалификации, подчас не меньшей, чем программирование нового расчета, поэтому многие пользователи предпочитают работать только со своими файлами и создавать новые таблицы под каждый расчет. В этих случаях исследователям приходится каждый раз вручную вносить химические и геохимические константы или использовать шаблоны электронных таблиц, редактируя их под каждую задачу, убирая из них лишнее или добавляя новое.

Принципиально иное решение — дать пользователю доступ к востребованным константам и операциям непосредственно с рабочего листа, определив их в виде функций. Это было выполнено автором в виде программы Geochemical functions. Программа распространяется в режиме «бесплатно для неком-

мерческого использования» с обязательной ссылкой на программу и эту статью.

Описание разработки. Geochemical functions представляет собой надстройку для Microsoft Excel, содержащую ряд функций для рутинных операций при обработке минералого-геохимических данных в электронных таблицах.

Надстройка реализована в Visual Basic for Excel в формате, поддерживаемом EXCEL начиная с версии 2003. Она состоит из оболочки и макроса, содержащего описания всех функций и процедуру, которая объявляет функции в списке функций EXCEL, как группу Geochemical, и включает подсказки в окне формул.

Установка программы. Файл для установки надстройки Geochemical Functions может быть скачан с сайта ГЕОХИ РАН URL: http://www.geokhi.ru/DocLab14/GEOKHI_Zaitsev.xla.

Установка осуществляется через пункты меню «Надстройки» (Файл → Параметры Excel → Надстройки), где в выпадающем списке «Управление» требуется выбрать пункт «Надстройки Excel» и нажать кнопку «Перейти». После этого в появившемся меню «Надстройки» нажать «Обзор...». В появившемся окне «Обзор» нужно указать расположение файла Zaitsev_GEOKHI.xla, который будет автоматически скопирован в папку AppData\Roaming\Microsoft\AddIns.

Альтернативный вариант — внедрение модуля из надстройки Geochemical в рабочий файл либо создание файла из шаблона, содержащего этот модуль (шаблон можно скачать с сайта ГЕОХИ http://www.geokhi.ru/DocLab14/GEOKHI_Zai.xltm), однако в этом случае функции будут локальными, т. е. привязанными к данному файлу.

Описание функций. Реализованные в надстройке функции можно разделить на несколько групп. Прежде всего это функции, предоставляющие табличные данные, — геохимические константы для каждого элемента (они перечислены в таблице). Эти функции имеют единственный аргумент — символ элемента или оксида. Это может быть текст (по правилам Excel заключенный в двойные кавычки), но практичнее — ссылка на ячейку с соответствующим текстом.

К этим функциям близка функция REF(), возвращающая литературную ссылку на источник используемых данных о распространенности элементов в хондрите и примитивной мантии, ее аргументом может быть “CI” [Lodders et al., 2009] или “PM” [Palme, O’Neill, 2014]. Без аргументов эта функция возвращает ссылку на данную статью.

Естественным продолжением функций CI() и PM() стали функции нормализации: CI_Norm(), PM_Norm(). Эти функции получают два аргумента: первый — символ элемента или оксида, второй — содержание компонента и возвращают содержание, нормированное на содержание в хондрите или в примитивной мантии. Важно, что, если первый аргумент — символ элемента, второй должен быть выражен в ppm, а если первый аргумент — символ оксида, второй должен быть выражен в массовых процентах (масс.%). Работа этих функций продемонстрирована в таблице.

Вторая группа функций предназначена для пересчета данных химических анализов минералов на формульные единицы.

Как известно, в общем виде процедура расчета формул минералов сводится к переводу значений весового содержания компонентов в мольные количества (деление концентрации в массовых процентах на молярную массу элемента или оксида, если содержание выражено в весовых процентах оксидов) и нормированию полученных мольных количеств на обоснованно выбранную сумму атомов элементов таким образом, чтобы в результате полученные значения содержания элементов в формульных единицах максимально соответствовали брутто-формуле рассматриваемого минерала. В ряде случаев после этого, базируясь на кристаллохимических представлениях, оценивают содержание элементов, не определяемых в анализе, и соотношение валентных форм для элементов с переменной валентностью. В качестве базы для нормировки для разных минералов выбирают: сумму всех входящих в минерал элементов, суммарное число атомов кислорода, приходящееся на все элементы, некоторую сумму катионов.

Для упрощения этой процедуры реализованы функции N_At() и N_Ox(), аргументами которых выступают ссылки на горизонтальный интервал ячеек с химическими символами элементов (или оксидов) и на равный по размеру горизонтальный интервал с концентрацией элементов в масс.%. Первая из этих функций выдает суммарное число молей атомов выбранных элементов, содержащихся в 100 г проанализированного минерала, а вторая — общее число молей атомов кислорода, приходящихся на эти элементы. Обе эти величины могут быть использованы для нормирования мольных количеств элементов при пересчете формул.

Для случаев, когда пересчет формул ведется не на кислород, а на некоторую сумму атомов, пользователю предлагается функция APFU(). Эта функция возвращает содержание элемента в формульных единицах. Она имеет пять аргументов: первый — число атомов в формуле, на которое должно быть нормализовано значение (важно, что это всегда сумма атомов элементов, выбранных для нормировки, а не число приходящихся на них атомов кислорода); второй — символ элемента, для которого требуется определить формульный коэффициент (или его оксида); третий — содержание этого элемента в масс.% элемента или оксида соответственно; четвертый — непрерывный диапазон символов элементов или оксидов, на сумму которых должна рассчитываться формула; пятый — диапазон содержания этих элементов.

Список «табличных» функций и примеры их использования

Функция	Пояснение	Примеры записи	Результат
Wt( )	Молярный вес элемента или молярный вес оксида, приходящийся на один атом входящего в него элемента	Wt(«Fe»)	55.847
		Wt(«FeO»)	71.8454
		Wt(«Fe2O3»)	79.8461
		Wt(“FeO1.5»)	79.8461
Cation()	Символ катиона, входящего в оксид (при необходимости добавляет к символу элемента заряд)	Cation(“SiO2”)	Si
		Cation(“UO2”)	U4+
El()	Вычленяет символ элемента из записи, обычной для результатов ICP-MS	El(“Co59”)	Co
		El(“59Co”)	Co
		El(“Co59(LR)”)	Co
REF()	Ссылка на источник данных о значениях содержания элементов в хондрите CI или примитивной мантии PM	Ref(«PM»)	Palme H. O’Neill H.St.C. (2014). 3.1 — Cosmochemical Estimates of Mantle Composition. Treatise on Geochemistry (2th Ed.) Vol. 3, 2014, Pages 1–39
		Ref(«CI»)	Lodders, K., Palme, H., & Gail, H.-P. (2009). 4.4 Abundances of the elements in the Solar System. Landolt-Boernstein — Group VI Astronomy and Astrophysics, 712–770
CI()	Содержание элемента в хондрите CI. Если в качестве аргумента записан символ элемента, возвращает содержание в ppm, если оксида — в масс.%	CI(“Ti”)	451
		PM(“TiO2”)	0.075228
PM()	Содержание элемента в примитивной мантии. Если в качестве аргумента записан символ элемента, возвращает содержание в ppm, если оксида — в масс.%	PM(“Ti”)	1265
		PM(“TiO2”)	0.211006
CI_Norm()	Содержание элемента, нормированное на содержание в хондрите	CI_ Norm(«Ti»;451)	1
		CI_Norm(“-TiO2”; 0.075228)	1
PM_Norm()	Содержание элемента, нормированное на содержание в примитивной мантии	PM_ Norm(«Ti»;1265)	1
		PM_ Norm(«TiO2»; 0.211006)	1

Примечание. Во всех случаях вместо символов, заключенных в кавычки, может стоять ссылка на ячейку с соответствующими данными, например PM(B5), и такой вариант, как правило, удобнее.

Если содержание элементов выражено в масс.% оксидов, иногда требуется рассчитать и число атомов кислорода, приходящееся на все входящие в минерал элементы. В наиболее простых случаях, когда все атомы катионов входят в сумму, к которой приводятся значения содержания элементов в формуле (как это происходит при расчете формул минералов группы шпинели или оливина), это можно сделать при помощи функции O_APFU(). Она принимает три аргумента: первый — число атомов катионов в формуле, на которые должно быть нормализовано значение, второй — диапазон символов оксидов, третий — диапазон содержания этих оксидов и возвращает оценку числа атомов кислорода в формуле минерала, которую в дальнейшем можно использовать для расчета распределения по степеням окисления элементов, обладающих переменной валентностью (например, разделения двух- и трехвалентного железа).

Для более сложных случаев предназначена функция ChargeSum(), аргументы которой — символы элементов и значения их содержания в формульных единицах, а результат — заряд, приходящийся на выделенный фрагмент формулы минерала.

Примеры использования этих функций приведены на рис. 1 и 2. На рис. 1 продемонстрирован расчет формулы плагиоклаза по данным микрозондового анализа, приведенного в строках 2 и 3, по [Zaitsev et al., 2018], тремя способами: без использования новых функций с явным вычислением молярных количеств (строка 6) и нормализацией на сумму катионов, равную 5 (строка 11); с приведением молярных количеств к числу атомов кислорода, равному 8 (строка 12); и на сумму катионов, равную

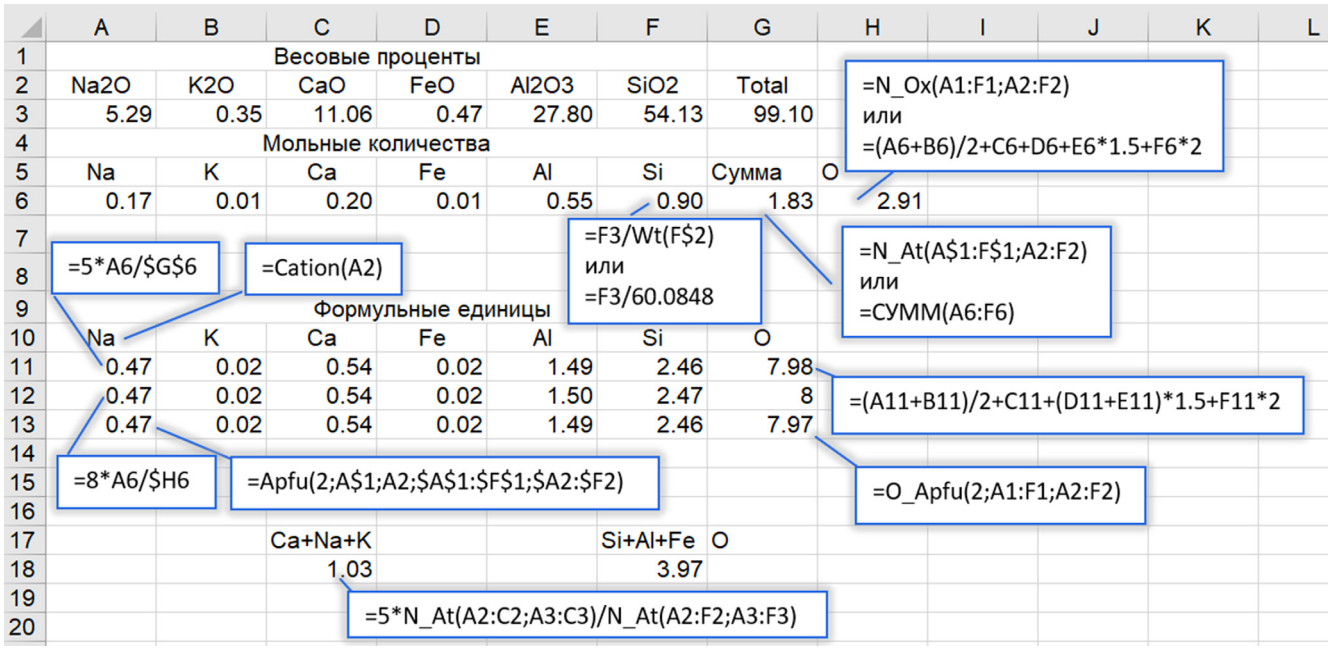

Рис. 1. Расчет формулы плагиоклаза из микрозондового анализа: стандартным образом, с явным вычислением молярных количеств (столбцы A–F в строке 6) и приведением к сумме катионов, равной 5 (результат в строке 11); то же с приведением к 8 атомам кислорода (результат в строке 12) и напрямую из химического анализа (все вычисления происходят в программе-надстройке) на сумму катионов, равную 5 (результат в строке 13). В строке 18 вычислены суммы катионов, занимающих девятивершинники и тетраэдры. В прямоугольных выносках показаны формулы, находящиеся в ячейках. Знаки «$» формируют абсолютные ссылки, необходимые для копирования ячеек вниз в случае, если под первым анализом будут добавлено еще несколько

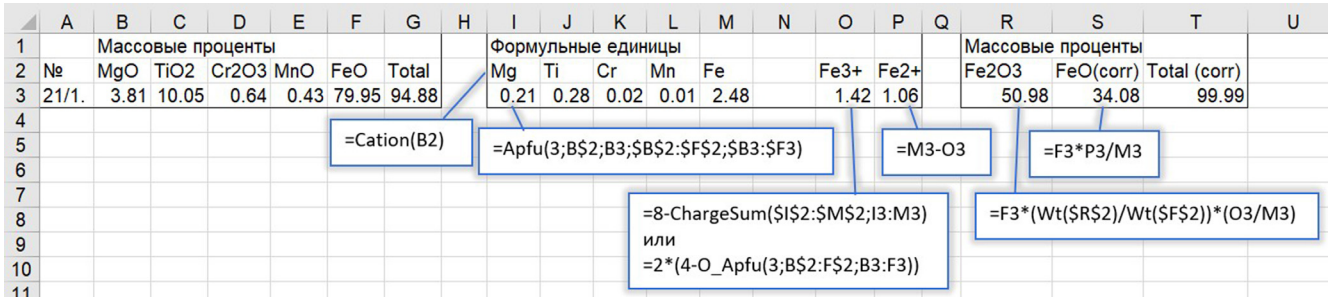

Рис. 2. Расчет формулы магнетита по данным микрозондового анализа с последующим разделением FeO на FeO и Fe_2O_3 и корректировкой суммы анализа

5, при помощи функций Apfu() и O_Apfu() (строка 13). Легко видеть, что формульные коэффициенты катионов в строках 11 и 13 совпадают, поскольку они вычислены одним и тем же способом, только в первом случае арифметические вычисления происходят на листе таблицы, а во втором — «внутри» функции Apfu(). Небольшое различие в коэффициенте при кислороде связано с тем, что в первом случае железо считается трехвалентным, как это следует из кристаллохимии плагиоклаза, а в последнем — двухвалентным, как это следует из записи анализа. Недостаток кислорода до 8 формульных единиц указывает на то, что стоит считать железо трехвалентным, но при низком содержании железа ошибки анализа других элементов влияют на этот формульный коэффициент значительно сильнее. В строке 18 показано вычисление сумм катионов, занимающих девятивершинники и тетраэдры, минуя все промежуточные операции.

На рис. 2 показан расчет формулы магнетита с разделением железа на двух- и трехвалентное по стехиометрии, выполненный с применением новых функций. Содержание трехвалентного железа можно с равным успехом оценить с использованием как функции ChargeSum() из предварительно рассчитанных содержаний металлов в формульных единицах (ф.е.), так и с использованием функции O_Apfu() непосредственно из данных анализа. В последнем случае содержание двухвалентного железа можно рассчитать из данных химического анализа напрямую (без расчета суммарного железа в отдельной ячейке). Затем с учетом полученного соотношения двух- и трехвалентного железа рассчитано содержание железа в виде двух- и трехвалентного оксидов, и наблюдаемая сумма анализа скорректирована, как показано в ячейках R3, S3 и T3.

Третью группу функций можно назвать статистическими, они предназначены для обработки на-

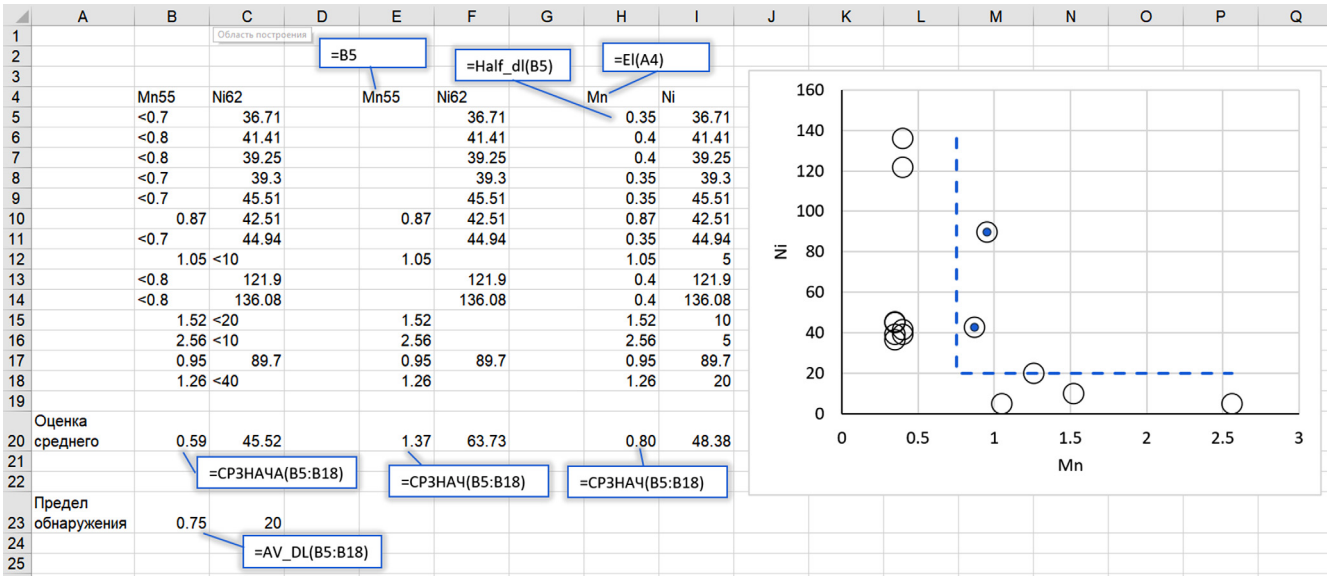

Рис. 3. Использование новых функций для обработки LA ICP-MS анализов пирротина. На диаграмме показана зависимость содержания Ni от Mn, построенная двумя способами: стандартный вариант, когда на график попадают только точки, для которых значения концентрации обоих элементов выше предела обнаружения (черные точки), и с использованием функции Half_DL() (белые кружки). Пунктирными линиями показаны средние пределы обнаружения, полученные при помощи функции Av_DL()

боров данных, о части из которых известно, что они ниже предела обнаружения: Half_dl() и Av_DL(), и для вычисления средневзвешенного значения Wt_Av и его стандартного отклонения по результатам неравноточных измерений.

Функция Half_DL() предназначена для того, чтобы заменить нулевые значения на половину предела обнаружения. Аргументом служит ссылка на ячейку, в которой может быть число либо запись <dl, где dl — величина предела обнаружения. В первом случае функция возвращает численное значение, равное аргументу, а во втором — половине числа, записанного после знака меньше.

Функция Av_DL() возвращает среднее значение из чисел, записанных после знака меньше, и игнорирует ячейки с числовыми значениями. Аргументом функции служит диапазон ячеек, некоторые из которых содержат информацию о том, что содержание ниже предела обнаружения в формате "<dl", где dl — величина предела обнаружения.

Пример использования этих функций показан на рис. 3 на примере данных LA ICP-MS по содержанию марганца и никеля в пирротине из Ковдорского месторождения (пределы обнаружения округлены до десятых и подогнаны так, чтобы читатель легко мог проделать соответствующие вычисления вручную, но чтобы это не меняло картины).

В ячейках с B4 по C18 приведены исходные данные, эти же данные, за исключением данных ниже предела обнаружения, скопированы в ячейки с E4 по F18 так, как это сделал бы исследователь для построения графика. Значения концентраций этих элементов обратно коррелированы, но показать это на графике проблематично, поскольку только в двух анализах определена концентрация обоих элементов, в остальных случаях концентрация одного из этих элементов определена, а другого — зафиксирована ниже предела обнаружения. Таким образом, на бинарную диаграмму попадают только две точки (показаны черными точками), не дающие представления о характере распределения элементов. Ячейки с H5 по I18 заполнены численными значениями концентрации, в случаях меньше предела обнаружения — числами, равными половине от предела обнаружения при помощи функции Half_DL(), а ячейки H4 и I4 — символами элементов при помощи функции El(), чтобы в дальнейшем можно было применять функции CI_Norm() и PM_Norm(), о которых шла речь выше.

Построенные по данным этого диапазона точки показаны на диаграмме белыми кружками. Их расположение делает очевидной обратную корреляцию и вскрывает более сложную структуру данных — демонстрирует наличие тесной группы анализов, в которых ~40 ppm Ni, а Mn — ниже предела обнаружения. Пунктирные линии на графике построены с использованием функции Av_DL() и очерчивают область количественных данных. Интуитивно понятно и моделирование подтверждает, что «потеря» отрицательной корреляции за счет данных ниже предела обнаружения — закономерный эффект, и учет таких данных с помощью функции Half_DL() — эффективное средство борьбы с ним.

Еще один сценарий использования функции Half_DL() — оценка среднего содержания компонента, когда часть анализов оказывается ниже предела обнаружения (см. ячейки H20:I20). Такая оценка всегда ближе к истинной величине, чем среднее, рассчитываемое с использованием функции СРЗНАЧА(), которая считает все определения ниже предела

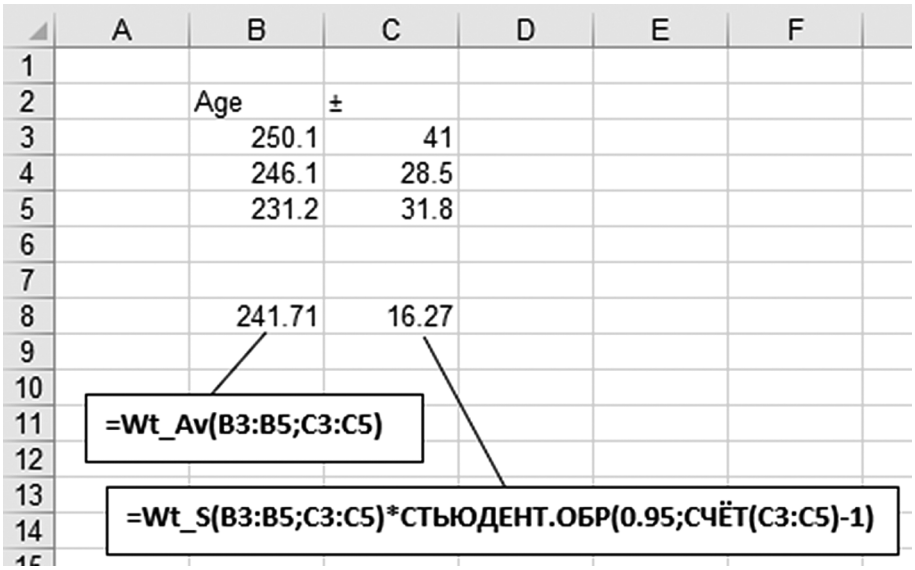

Рис. 4. Расчет средневзвешенного для трех оценок трекового возраста апатита из карбонатита Гулинского массива, по [Myshenkova et al., 2020]

обнаружения нулями, то есть дает заведомо заниженную оценку, и чем среднее, рассчитываемое с использованием функции СРЗНАЧ(), которая включает в расчет среднего только числовые значения, следовательно, дает заведомо завышенную оценку.

В ряде случаев возникает необходимость усреднения неравноточных данных (полученных разными методами или на разном объеме опробования). Для этого используют весовое среднее, когда каждому из значений приписывают определенный вес. Таким образом, формула весового среднего $X= \Sigma(x_i p_i)/ \Sigma(p_i)$, где x_i — единичная изменение или оценка значения X, а p_i — его вес. Как правило, веса принимают обратно пропорциональными дисперсии для каждого измерения [Русяева, 2016]. Эта обработка реализована при помощи функции Wt_Av(), аргументами которой служат ссылки на диапазон значений и диапазон с оценками их среднеквадратичной ошибки. В реальности среднеквадратичная оценка измерений, как правило, неизвестна, а приводятся доверительные интервалы, в качестве второго аргумента приходится брать диапазон, содержащий доверительные интервалы. Это возможно, поскольку среднеквадратичная ошибка и доверительный интервал почти пропорциональны. Для оценки средней квадратической ошибки полученной величины предназначена функция Wt_S() с теми же аргументами. Важно, что независимо от того, использовались ли в качестве второго аргумента среднеквадратичные ошибки или доверительные интервалы, результатом функции Wt_S() будет среднеквадратичная оценка, для получения доверительного интервала необходимо умножить ее на коэффициент Стьюдента. Использование функций Wt_Av() и Wt_S показано на рис. 4.

Результаты исследований и их обсуждение. Идея разработки состояла в том, чтобы обеспечить пользователю максимальный простор для творчества и в то же время подстраховать его от явных ошибок, заставляя обращать внимание на необычные ситуации, встречающиеся в его данных. Для этого требуется соблюсти баланс, с одной стороны, наиболее полно включив варианты записи, которые может встретить минералог и геохимик в химических анализах, а с другой — не включить в них формулы, которые, скорее всего, свидетельствуют об опечатке, хотя бы они и существовали в виде химических соединений. Например, при записи Wt(«U3O8») или Wt(«Cb») программа вернет значение молярного веса U_3O_8 или атомного веса ниобия соответственно, поскольку такие записи встречаются в старой литературе, но выдаст предупреждение об ошибке при записи Wt(«Co2O3»), Wt («CrO»), Wt(«CO»), потому что, вероятнее всего, имели место опечатки в формулах Cr_2O_3, CoO и CO_2.

Определенный компромисс существует также между удобством и однозначностью в вопросе приписывания валентности как формальной степени окисления, поскольку далеко не все известные химикам степени окисления элементов реализуются при геохимическом описании объектов: например, двухвалентный кремний не только известен как вещество, но и даже зафиксирован в форме частицы SiO как компонент газовой фазы [Schaefer, Fegley, 2004], но во всех химических анализах кремний подразумевается четырехвалентным, поэтому функция Cation(«SiO2») вернет Si, а функция ChargeSum() встретив среди аргументов запись «Si» обработает его как четырехвалентный.

Для удобства пользователя программа распознает формулы, записанные разными способами, например, оксид алюминия может быть с равным успехом записан в виде «Al2O3» и «AlO1.5», а карбонат-ион — в виде «CO3», «(CO3)», «[CO3]2-», «CO32-», «(CO3)2-», «(CO32-)». Степень вариативности поддерживаемых химических формул прямо связана с тем, насколько часто компонент встречается в работе геохимиков. Это также результат внутреннего компромисса, поскольку технически невозможно записать абсолютно все варианты записи всех компонентов. Если окажется, что необходимо включение дополнительных компонентов (оксидов или ионов)

или вариантов записи, автор готов внести их в состав следующей версии программы.

Заключение. Представляемая надстройка Geochemical Functions для MS Excel была создана в конце 2019 г., зарегистрирована Федеральной службой по интеллектуальной собственности (свидетельство № 201966643) и в течение полутора лет использовалась (и дорабатывалась) автором в ГЕОХИ РАН на компьютерах под управлением Windows 10, Windows XP и Mac OS.

Использование надстройки существенно ускоряет рутинные вычисления, но для эффективной работы пользователь должен уметь проводить все вычисления самостоятельно, а на этапе освоения надстройки — проверять результаты расчетами без использования новых функций, причем не с одним, а с группой анализов, чтобы контролировать правильность использования абсолютных и относительных ссылок.

Программа распространяется в режиме «бесплатно для некоммерческого использования» с обязательной ссылкой на программу и на эту статью. Файл для установки надстройки Geochemical Functions может быть скачан с сайта ГЕОХИ РАН URL: http://www.geokhi.ru/DocLab14/GEOKHI_Zaitsev.xla), автор также готов предоставить его по запросу.

Финансирование. Работа выполнена в рамках темы по государственному заданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Русяева Е.А. Теория математической обработки геодезических измерений: Учеб. пособие. Ч. I. Теория ошибок измерений. М.: МИИГАиК, 2016. 56 с.

Bernhardt H.J. MINCALC-V5 a non EXCEL based computer program for general electron-microprobe mineral analyses data processing // Acta Mineralogica-Petrographica. Abstr. Ser. 2010. Vol. 6. P. 869.

Brandelik A. CALCMIN — an EXCEL™ Visual Basic application for calculating mineral structural formulae from electron microprobe analyses // Computers & Geosci. 2010. Vol. 35, N 7. P. 1540–1551. DOI: 10.1016/j.cageo.2008.09.011

Ersoy E.Y., Helvacı C. FC-AFC-FCA and mixing modeler: A Microsoft® Excel© spreadsheet program for modeling geochemical differentiation of magma by crystal fractionation, crustal assimilation and mixing // Computers & Geosci. 2009. Vol. 36, N 3. P. 383–390. DOI: 10.1016/j.cageo.2009.06.007

Lodders K., Palme, H., Gail H.-P. 4.4 Abundances of the elements in the Solar System. Landolt-Börnstein — Group VI // Astronomy and Astrophysics. 2009. Vol. 4B. P. 712–770. DOI: 10.1007/978-3-540-88055-4_34

Myshenkova M.S., Zaitsev V.A., Thomson S. et al. Thermal history of the Guli pluton (North of the Siberian platform) according to apatite fission-track dating and computer modeling // Geodynamics & Tectonophysics. 2020. Vol. 11, N 1. P. 75–87.

Palme H., O'Neill H.St.C. 3.1 — Cosmochemical estimates of mantle composition// Treatise on Geochemistry. 2014. Vol. 3. P. 1–39.

Petrelli M., Poli G., Perugini D., Peccerillo A. PetroGraph: A new software to visualize, model, and present geochemical data in igneous petrology // Geochem., Geophys., Geosystems. 2005. Vol. 6, N 7. P. 1–15. DOI:10.1029/2005gc000932

Putirka K. URL: http://www.fresnostate.edu/csm/ees/faculty-staff/putirka.html (дата обращения: 01.12.2021).

Putirka K. Geothermometry and Geobarometry // Encyclopedia of Earth Sci. Series. Springer. 2017. P. 597–614.

Schaefer L., Fegley B.Jr. A thermodynamic model of high temperature lava vaporization on Io // Icarus. 2004. Vol. 169. P. 216–241.

Su Y., Langmuir C.H., Asimow P. PetroPlot: A plotting and data management tool set for Microsoft Excel // Geochem., Geophys., Geosystems. 2003. Vol. 4, N 3. P. 2002GC000323

Yavuz F. WinPyrox: A Windows program for pyroxene calculation classification and thermobarometry // Amer. Mineral. 2013. Vol. 98, N 7. P. 1338–1359.

Zaitsev V.A., Elizarov D.V., Bychkova Y.V. et al. First data on the geochemistry and age of the Kontay intrusion in Polar Siberia // Geochem. Intern. 2018. Vol. 56, N 3. P. 211–225.

Zhou J., Li X. GeoPlot: An Excel VBA program for geochemical data plotting // Computers & Geosciences. 2006. Vol. 32, N 4. P. 554–560.

Статья поступила в редакцию 31.08.2021,
одобрена после рецензирования 10.03.2022,
принята к публикации 31.05.2022

УДК 549.514.51; 549.08

ЭЛЬБРУССКИЙ ВУЛКАНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭПР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА ПОРОД

Анатолий Георгиевич Гурбанов[1], Дмитрий Гурьевич Кощуг[2]✉, Виктор Магалимович Газеев[3], Алексей Борисович Лексин[4], Сергей Васильевич Вяткин[5], Александр Яковлевич Докучаев[6]

[1] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; ag.gurbanov@yandex.ru
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; koshchug@geol.msu.ru✉
[3] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; vyt_box@mail.ru
[4] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; lexin@igem.ru
[5] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; vyt_box@mail.ru
[6] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; alexandre-dokuchayev@yandex.ru

Аннотация. Восстановление истории развития Эльбрусского вулканического центра (ЭВЦ) имеет большое значение для предсказания возможных извержений. Некоторые этапы его развития приходятся на интервалы времени, которые сложно измерить традиционными радиоизотопными методами. В связи с этим изучена возможность использования метода датирования по радиационным центрам в кварце, концентрация которых измерена с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

При датировании лавовых потоков с возрастом <50 тыс. лет наблюдается хорошая сходимость результатов, полученных ЭПР, радиоуглеродным и сравнительным геоморфологическим методами. Из-за низкой термической стабильности радиационных центров в кварце в ряде случаев измеренные величины возраста отражают более позднее термическое воздействие вышележащих лавовых потоков или интрузивных тел. Разработанная методика ЭПР-датирования с промежуточным отжигом привела к результатам, имеющим лучшую сходимость с данными, полученными $^{40}Ar/^{39}Ar$ и K-Ar методами для пород, возраст которых превышает 50 тыс. лет.

***Ключевые слова*:** Эльбрус, датирование, радиационные центры, кварц, электронный парамагнитный резонанс

Для цитирования: *Гурбанов А.Г., Кощуг Д.Г., Газеев В.М., Лексин А.Б., Вяткин С.В., Докучаев А.Е.* Эльбрусский вулканический центр: новые возможности ЭПР для определения возраста пород // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 3. С. 61–69.

THE ELBRUS VOLCANIC CENTER: NEW FEATURES OF EPR DATING OF ROCKES

Anatoly G. Gurbanov[1], Dmitry G. Koshchug[2]✉, Viktor M. Gazeev[3], Alexey B. Leksin[4], Sergey V. Vyatkin[5], Alexander Y. Dokuchaev[6]

[1] Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; ag.gurbanov@yandex.ru
[2] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; koshchug@geol.msu.ru✉
[3] Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; gazeev@igem.ru
[4] Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; lexin@igem.ru
[5] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; vyt_box@mail.ru
[6] Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; alexandre-dokuchayev@yandex.ru

Abstract. The restoration of the evolution of the Elbrus Volcanic Center (EVC) is of great importance for predicting possible eruptions. Some stages of its development fall on the time interval, which is difficult to measure by conventional radioisotope techniques. In this regard, in this work, we studied the possibility of using the dating method by radiation centers in quartz the concentration of which was measured with electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy.

When dating lava flows with an age of less than 50 thousand years, there is a good convergence of the results obtained by EPR dating, radiocarbon and comparative geomorphological methods. Due to the low thermal stability of radiation centers in quartz, in some cases, the measured values of age reflect a later thermal impact of overlying lava

flows or intrusive bodies. The improved technique of EPR dating with intermediate annealing led to the results that have better convergence with the data obtained by $^{40}Ar/^{39}Ar$ and K-Ar methods for rocks older than 50 thousand years.

Keywords: Elbrus, dating, radiation centers, quartz, electron paramagnetic resonance

For citation Gurbanov A.G., Koshchug D.G., Gazeev V.M., Leksin A.B., Vyatkin S.V., Dokuchaev A.Ya. The Elbrus volcanic center: new features of EPR dating of rockes. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 3: 61–69 (In Russ.).

Введение. Исследования Эльбруса ведутся с середины XIX в., в том числе с целью построения схемы его эволюции. Геолого-геоморфологический метод датирования применительно к вулканическим образованиям Эльбрусского района использовали М.В. Муратов и М.В. Гзовский [Муратов, Гзовский, 1948], К.Н. Паффенгольц [Паффенгольц, 1959], Ю.П. Масуренков [Масуренков, 1961], Е.Е. Милановский и Н.В. Короновский [Милановский, Короновский, 1961]. Первая и наиболее полная схема эволюции вулкана Эльбрус была создана Н.В. Короновским [Короновский, 1968]. Разработка методов радиоизотопного датирования позволила внести существенный вклад в уточнение эволюции Эльбрусского вулканического центра (ЭВЦ) [Чернышев и др., 2011, 2014; Гурбанов и др., 2021а, б].

Для датирования разновозрастных (от неоплейстоцена до голоцена включительно) вулканических пород Эльбруса применяются K-Ar, $^{40}Ar/^{39}Ar$ и радиоуглеродный (^{14}C) методы. До недавнего времени границы применимости указанных методов не охватывали интервалы времени от 100–150 до 50 тыс. лет назад (л. н.). Наряду с этим вулканические породы расположены на бóльших отметках высоты, где нет материала, необходимого для радиоуглеродного метода. Один из возможных методов, позволяющих измерить возраст в интересующем интервале, — метод датирования по радиационным центрам в минералах, регистрируемых с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР-датирование) [Ikeya, 1993], в частности в породообразующем кварце [Богатиков и др., 2001; Шабалин и др., 2004; Природные …, 2004; Новейший…, 2005; Koshchug et al., 2005; Вяткин, 2007]. Отметим, что этот метод фактически впервые стали применять в России с 2000 г. для систематического определения возраста вулканических пород ЭВЦ. Выяснилось, что ряд методических аспектов требует уточнения, в частности, учет истинного размера зерен датируемого минерала, более поздний прогрев пород, отличия условий лабораторного и природного облучения. Очевидно, что полученные ЭПР-датировки требуют заверки и последующей калибровки другими надежными изотопными методами, что позволит датировать методом ЭПР события в интервале времени от 500 лет до 3 млн лет [Ikeya, 1993]. Результатам реализации этой попытки и посвящена эта публикация.

Оценена корректность применения метода ЭПР-датирования на основе сравнения полученных данных с данными геолого-геоморфологического, радиоуглеродного (^{14}C), калий-аргонового (K-Ar) и аргон-аргонового ($^{40}Ar/^{39}Ar$) методов [Чернышев и др., 2011, 2014; Гурбанов и др., 2021а,б]. Работа базируется на изучении большой коллекции образцов и данных полевых, минералогических, петрологических исследований, выполненных научным коллективом ИГЕМ РАН и опубликованных ранее [Богатиков и др., 2001; Новейший…, 2005]; при оценке возраста пород нами использована предложенная в этих работах схема эволюции ЭВЦ. Уточнение хронологии развития ЭВЦ не входило в наши задачи.

Материалы и методы исследований. ***Методы отбора, подготовки проб кварца и ЭПР-датирования.*** Из вулканических пород Эльбруса пробы породообразующего кварца для ЭПР-датирования были выделены двумя методами. В первом методе выбирали участки (площадью до 100 м^2) в лавовых потоках, игнимбритовых и туфовых горизонтах, не измененных постмагматическими процессами, где на эти вулканиты непосредственно не налегали более молодые лавы, которые могли бы прогреть нижележащие вулканиты до 100 °C. Из этих участков методом сколков отбирали пробы массой до 20 кг. После дробления их разделяли на классы по размерности (–0,5+0,25 и –0,25+0,10 мм), промывали на концентрационном столе, а затем методами флотации, разделения в тяжелых жидкостях и электромагнитной сепарации выделяли мономинеральные пробы кварца с чистотой до 90–95%. Затем под бинокуляром чистоту пробы кварца доводили до 99–100%. Из выделенного кварца отбирали навески для ЭПР-датирования (300–400 мг кварца фракции 0,15–0,25мм).

Второй метод заключался в отборе вручную из средней (по мощности) части лавовых потоков или пирокластических горизонтов отдельных зерен кварца размером не менее 2–3 мм. Затем пробы кварца дробили до размера 0,5–1,0 мм и под бинокуляром их чистоту доводили до 99–100%.

Метод ЭПР-датирования основан на накоплении радиационных центров в твердых телах под воздействием природного ионизирующего излучения. Природный радиационный фон обусловлен наличием в породах радиоактивных изотопов ^{238}U, ^{232}Th и ^{40}K, распад которых сопровождается α-, β- и γ-излучением, а также космическим излучением. Воздействие ионизирующего излучения на минералы приводит к перераспределению электронов между ионами, в результате чего образуются электронные и дырочные центры. Если радиационные центры стабильны в природных условиях, то с течением времени они накапливаются. Количество образовавшихся центров (C) пропорционально палеодозе (D_n), т. е. произведению мощности радиационного фона (D_y) на продолжительность воздействия ионизирующего излучения (t). В этих условиях возраст минерала (интервал времени, прошедший с момента

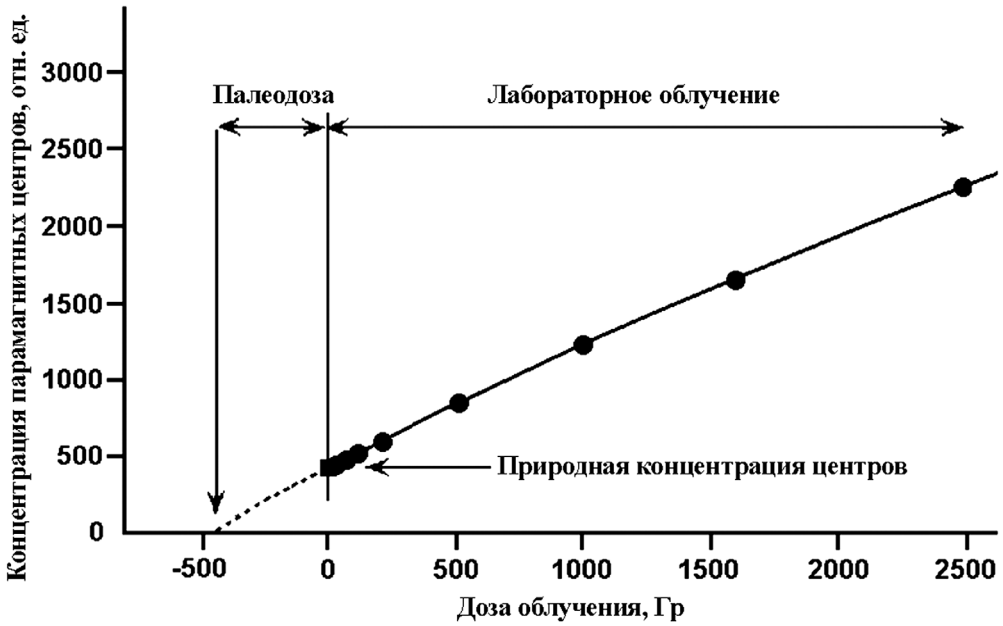

Рис. 1. Оценка палеодозы методом добавочных доз

последнего остывания минерала до температуры закрытия) определяется соотношением

$$t(\text{лет}) = \frac{\text{палеодоза}}{\text{годичная…доза}} = \frac{D_n(\text{Гр})}{D_y(\text{Гр/год})}.$$

Оценить палеодозу можно двумя методами: методом добавочных доз и методом регенерации. В первом случае образец (кварц), извлеченный из горной породы, облучают дополнительными дозами γ-излучения, которые накладываются на палеодозу. Величина палеодозы (D_n) получается экстраполяцией зависимости концентрации парамагнитных центров от дозы лабораторного облучения в область нулевых значений концентрации (рис. 1). Для корректной экстраполяции необходимо знать дозовую зависимость $C = f(D_n)$. Для алюминиевых центров в кварце дозовая зависимость имеет вид насыщающейся кривой.

В методе регенерации после измерения природной концентрации парамагнитных центров образец отжигается, и все парамагнитные центры в образце разрушаются. Затем отожженный образец облучают рядом γ-доз до достижения природной концентрации центров. Эта доза лабораторного облучения принимается равной палеодозе (рис. 2).

Многие исследователи показали, что в методе регенерации разброс экспериментальных точек существенно меньше, чем в методе добавочных доз, поэтому точность определения величины палеодозы (D_n) выше. К недостаткам метода регенерации относится то, что после отжига может измениться радиационная чувствительность минерала [Prescott,1993].

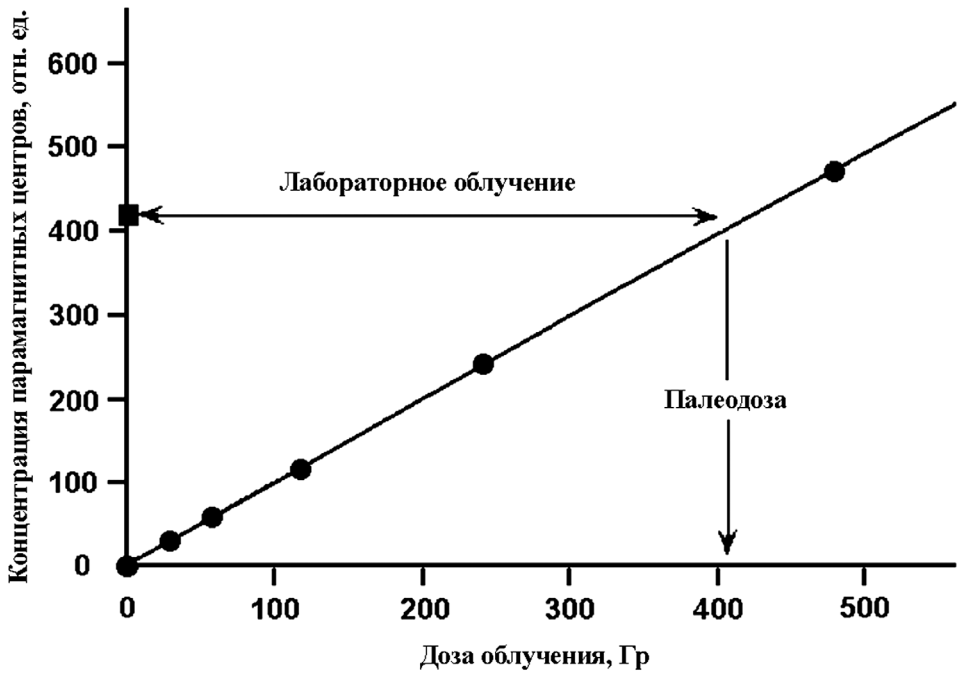

Рис. 2. Оценка палеодозы методом регенерации

Лавовые потоки датировали по накоплению Al-центров в кварце. Вхождение примесного алюминия в кварц сопровождается захватом одновалентных зарядокомпенсирующих ионов и образованием диамагнитных предцентров $[AlO_4^-/M^+]^o$ ($M^+ = H^+, Li^+, Na^+$). Под воздействием природного ионизирующего излучения предцентр захватывает дырку, после чего теряет ион M^+ и преобразуется в парамагнитный радиационный центр $[AlO_4^-/h^+]^o$. При этом ион M^+ диффундирует к электронному радиационному центру.

Измерение концентрации радиационных Al-центров проведено в соответствии с инструкцией [Количественное…, 1986] методом сравнения интенсивности характеристических линий в спектре ЭПР исследуемого и эталонного (с известной концентрацией центров) образцов. В качестве характеристической линии для Al-центра была выбрана высокополевая линия сверхтонкой структуры с $g_{эф}$ = 1,993. Концентрацию Al-центров измеряли после радиационного γ-облучения образцов аналитической дозой, равной $1{\cdot}10^5$ Гр.

Регистрировали спектры на ЭПР-спектрометре Varian E-115 в X-диапазоне (~9,4 ГГц) при амплитуде модуляции 0,1 мТл, частоте модуляции 100 кГц и мощности СВЧ излучения 10 мВт. Спектры Al-центров регистрировали при температуре жидкого азота с использованием кварцевого криостата.

Радиационный фон. Мощность дозы α-, β- и γ-излучения рассчитана по содержанию U, Th и K в породе и кварце. Концентрацию U и Th определяли методом инструментальной нейтронной активации, а K — рентгено-флюоресцентным анализом или методом фотометрии пламени. Вследствие различной проникающей способности α-, β- и γ-компонентов при расчетах дозы облучения необходимо учитывать линейные размеры зерен датируемого минерала. Пробег α-частицы в веществе с плотностью 2,7 г/см^3 составляет около 20 мкм [Grun, 1989]. Средний пробег β-частицы — 2 мм. Следовательно, эффективный радиационный фон будет зависеть от размера зерен кварца в лавах. Рассчитывали возраст проб с помощью программы, любезно предоставленной Р. Грюном, но только для зерен кварца размером <1 мм, что позволило, как отмечено выше, оценить только верхний возрастной предел для пород, содержащих кварцевые зерна большего размера.

В связи с тем, что радиационные Al-центры в кварце стабильны при температуре <100 °C [Grun, 1989], а температура изливших лав и субвулканических тел по данным о гомогенизации расплавных включений в минералах достигала 1100–1170 °C [Наумов и др., 2001], приходилось применять особые требования к отбору проб. Для получения надежных ЭПР-датировок по кварцу и исключения влияния наложенного термального воздействия в случаях непосредственного налегания друг на друга нескольких лавовых потоков пробы отбирали из центральной части (по мощности) нижележащего лавового потока мощностью ≥20 м или на значительном удалении (до 50–100 м) от экзоконтактов субвулканических тел и в участках вулканических пород, которые не затронуты фумарольной деятельностью, фиксируемой по образованию жил гейзеритов. Несмотря на предпринятые меры, в ряде случаев не удалось отобрать пробы, не подвергшиеся более позднему воздействию.

В то же время низкая температурная стабильность радиационных Al-центров в кварце и очень высокая температура изливавшихся лав позволили впервые оценить возможность использовать метод ЭПР для датирования лавовых потоков по породообразующему кварцу из ксенолитов древних магматических или метаморфических пород, находящихся в непосредственном контакте с вулканическими породами. Это особенно важно для тех случаев, когда в породах лавовых потоков или игнимбритовых горизонтах отсутствовали вкрапленники кварца.

Был определен возраст двух лавовых потоков по кварцу из ксенолита позднепалеозойского гранита, находящегося в лавобрекчии (истоки р. Уллукам), и из обожженных протерозойских слюдяных сланцев, залегающих в непосредственном контакте с подошвой лавового потока (истоки р. Баксан, Поляна Азау). В обоих случаях древние породы, содержащие кварц, были прогреты до температуры заведомо выше 100 °C, что и должно было обеспечить получение надежных ЭПР-датировок вулканических пород. Так, в истоках р. Баксан (Поляна Азау) для датирования самого нижнего лавового потока (ранний этап посткальдерной стадии) из непосредственно подстилающих его и обожженных протерозойских слюдяных сланцев отобрана проба № 5/98. Для этой пробы получен возраст 23±2 тыс. лет [Богатиков и др.,2001]. Отметим, что в основании этого лавового потока в некоторых местах сохранились остатки морены, возраст которой оценивается [Щербакова, 1973] как поздненеоплейстоценовый (22–24 тыс. лет), что хорошо согласуется с датировкой, полученной методом ЭПР.

Для датирования горизонта лавобрекчий в верхней части разреза пород позднего этапа кальдерной стадии в истоках р. Уллукам из находящегося в ней ксенолита (размер 20×30 см) позднепалеозойского лейкократового гранита была отобрана проба (№ 48г/98), для которой определен возраст в 72±8 тыс. лет. Не исключено, что полученное значение омоложено, так как проба расположена в зоне возможного термального воздействия внедрившегося в лавобрекчии более молодого крупного субвулканического тела дацитового состава.

Результаты ЭПР-датирования и их обсуждение. На этом этапе исследований отобрано и датировано 74 пробы кварца из игнимбритов, разновозрастных лавовых потоков, туфовых горизонтов и субвулканических тел. Петрологическая, геохимическая, минералогическая характеристика проб, а также этапы развития ЭВЦ приведены в

ранее опубликованных работах [Богатиков и др., 2001]. Этими пробами были охарактеризованы вулканические образования кальдерной (ранний этап — игнимбриты, туфы с характерным розовым кварцем, лавы риолитового состава; поздний этап — лавы, лавобрекчии, туфы и субвулканические тела дацитового состава) и посткальдерной стадий (дацитовые лавовые потоки, туфы раннего — позднеплейстоценового и позднего — голоценового этапов) развития ЭВЦ [там же]. Результаты ЭПР-датирования приведены в таблице.

Из анализа приведенных в таблице данных видно, что формирование разреза раннего этапа кальдерной стадии (игнимбриты и туфы риолитового состава) произошло (подчеркнем, что это только верхний возрастной предел образования пород) в интервале 337–254 тыс. л. н., что существенно моложе датировок, полученных методом U-Pb SHRIMP-RG цирконометрии [Gurbanov et al., 2004], а также K-Ar методом [Чернышев и др., 2011, 2014]. Наиболее древние значения возраста при ЭПР-датировании получены для закальдерных останцов игнимбритовых горизонтов, где их основание расположено на относительной высоте 350–400 м над современным руслом р. Малка (гора Тузлук — 283 тыс. лет), р. Чемарткол (287 тыс. лет) и по внутрикальдерным игнимбритам урочища Аэродром (нижняя толща — 314 тыс. лет), истоки р. Бийтик-Тебе (337 тыс. лет), где они не претерпели наложенного термального воздействия за счет перекрывающих их лавовых потоков или прорывающих их субвулканических тел, тем не менее величины возраста ЭПР-датирования существенно меньше, чем полученные методами изотопной геохронологии.

На результаты ЭПР-датирования влияет наличие в кварце алюминиевых центров с разной температурной стабильностью [Vyatkin et al., 2007]. В связи с этим для нескольких проб была применена методика датирования с предварительным низкотемпературным прогревом. Сущность методики заключается в том, что после каждого лабораторного облучения образец кратковременно отжигают при определенной температуре, чтобы разрушить Al-центры с низкой термической стабильностью и оставить термически наиболее стабильные центры, на которые вторичный прогрев влияет существенно меньше. В результате возраст игнимбритов г. Тузлук возрос до 727 тыс. лет и до 772 тыс. лет для р. Чемарткол (таблица). Но и эти величины существенно меньше значений, полученных радиоизотопными методами.

Причины такого расхождения могут быть связаны, во-первых, с необходимостью доработки метода ЭПР-датирования и, во-вторых, с реальным развитием геологического объекта. К первой группе причин следует отнести то, что температура закрытия метода ЭПР-датирования кварца существенно ниже температуры закрытия K-Ar метода. Так как скорость рекомбинации радиационных центров экспоненциально зависит от температуры, то результаты, полученные этими методами, должны существенно отличаться. Кроме того, возможно изменение радиационной чувствительности кварца после отжига или в результате более мощного лабораторного облучения по сравнению с природным фоновым, поэтому необходим точный учет размера зерен кварца и др.

Наряду с этими причинами данные ЭПР-датирования могут указывать на реальные более поздние процессы, геологические признаки которых либо пока не обнаружены, либо уничтожены. Для решения этих проблем необходимы дополнительные исследования, в том числе полевые.

В то же время для кварца из игнимбритов, туфов и из близких им по времени образования лав риолитового состава, которые залегают в основании вулканических разрезов в истоках рек Уллукам, Бийтик-Тебе и Кюкюртлю, испытавших термальное воздействие за счет непосредственно перекрывающих их лавовых потоков или прорывающих субвулканических тел, получены три группы значений возраста, варьирующих в пределах 129–116, 85–79 и 76–62 тыс. лет. Эти датировки по геологическим данным явно омоложенные за счет термального воздействия на указанные породы серии разновозрастных субвулканических тел дацитового состава, возраст которых по данным $^{40}Ar/^{39}Ar$ метода лежит в диапазоне от 620 до 50 тыс. лет [Гурбанов и др., 2021б].

Отметим, что часть ЭПР-датировок лавовых потоков и туфовых горизонтов раннего и позднего этапов кальдерной и посткальдерной стадий также могла быть омоложенной из-за термального воздействия (~100 °С) при непосредственном излиянии на нижележащие потоки более молодых порций расплава с температурой до 1100–1170 °С [Наумов и др., 2001]. Реальность такого допущения подтверждается ЭПР-датировкой некка риолитового состава (304 тыс. лет, проба № 85-1), прорывающего позднепалеозойские граниты (не подвергшегося наложенному термальному воздействию) и служившего, возможно, подводящим каналом для полностью эродированного к настоящему времени лавового потока того же состава.

Формирование разреза Сылтранской вулканической постройки, которая расположена вне кальдерной структуры, коррелируемого нами по набору и составу слагающих его пород с типичными разрезами позднего этапа кальдерной стадии, по данным ЭПР-датирования произошло 175–172 тыс. л. н. Эти датировки, скорее всего, отражают верхний возрастной предел излившихся лав дацитового состава, в то время как возраст типичных разрезов позднего этапа кальдерной стадии, наблюдаемых в истоках рек Уллукам, Кюкюртлю и Бийтик-Тебе, был омоложен в неизвестном масштабе за счет двух вышеуказанных вариантов термального воздействия. Так, для нижних частей этих разрезов получены датировки (тыс. лет), варьирующие в

Результаты ЭПР-датирования породообразующего кварца из вулканических пород Эльбрусского вулканического центра

Проба	Код	Палеодоза, Гр	Кварц		Порода			Возраст, тыс. лет
			U, ppm	Th, ppm	U, ppm	Th, ppm	K, %	
Игнимбрит, р. Чемарткол								
80к/97	КР	1042±197	0,27	0,76	5,4	23	3,05	287,6±46.2
79к/97	КР	998±88	0,43	2,73	5,4	22,3	3,05	273,3±42.2
Игнимбрит, ур. Аэродром								
70/99	КР	1095±203	0,19	1,21	5,4	26,5	3,24	297,5±21,9 ***772±183***
352	КР	1127±18	0,46	0,19	4,1	23,2	3,23	314,5±60,3
351	КР	1024±20	0,66	0,79	4,1	23,4	3,58	253,7±53,4
39/97	КР	1196±112	0,4	1,7	6,0	25,9	3,51	276,6±43,7
Игнимбрит, р. Бирджалы-су								
353	КР	1210± 17	0,26	1,47	4,4	24,2	3,46	288,8±51
354	КР	1234±21	0,12	0,48	4,1	23,0	3,48	337,5±60,1
Игнимбрит, р. Бийтик-Тебе								
76	КР	308±4	0,25	0,59	4,0	22,6	3,04	82,5±9,1
30/99	КР	243±3	0,23	0,93	7,0	24,5	3,34	62,0±2,6
50/98	КР	443±37	0,1	0,2	4,2	29,5	2,90	84,3±5,7
Игнимбрит, р. Кюкюртлю								
82	КР	409±5	0,17	0,25	4,0	22,4	3,02	116,0±8,5
82-1	КР	377±5	0,97	10,14	4,0	23,8	2,99	76,5±7,8
82-2	КР	314±5	0,09	0,26	4,5	32,4	3,94	73,9±3,5
83	КР	373±3	0,09	0,31	2,7	20,5	3,07	83,7±5,4
Риолит, р. Уллукам								
25/99	КРР	313±12	0,4	1,6	5,9	26,2	3,24	79,6±3,5
25-1/99	КРР	287±10	0,24	0,85	5,3	23,5	2,58	85,1±4,1
26-1	КРР	467±52	0,44	0,68	5,9	17,9	3,24	129,2±7,0 ***529±210***
Риолит, р. Кюкюртлю								
86	КРР	442±6	0,24	0,26	4,2	22,8	3,17	122,1±13,9
85-1 некк	КРР	1204±14	0,49	7,42	3,6	23,7	3,21	304,0±55,3
1086	КР (верх разреза)		2,2	6,1	6	25,6	2,82	***331±83***
Туф риолитовый с розовым кварцем, р. Бирджалы-су								
47/97	КРР	1002±656	0,3	0,9	5,6	23,0	3,19	184,0±41,1
30-1/99	КРР, Бийтик-Тебе	226±21	0,63	1,53	3,8	20,4	2,61	70,6±4,0 ***313±37***
Дациты, р. Бийтик-Тебе								
36/99	КП (верх разреза)	233±10	0,24	0,78	4,3	22,1	2,80	67,3±3,8
48/99	КП (верх разреза)	242±0	0,61	2,07	4,6	25,0	2,75	46,2±2,7
79/99	КП (верх разреза)	163±3	0,15	0,09	3,0	21,1	2,09	59,2±7,0
78/99	КП (середина разреза)	237±1	0,08	0,09	2,4	18,1	3,07	89,9±16,2
80/99	КП (низ разреза)	306±1	0,01	0,14	2,8	21,8	2,43	114,1±12,3
405-2	КП (низ разреза)	319±6	0,29	0,65	3,0	16,4	3,16	102,8±13,7
19/97	КП (низ разреза)		1,85	90,6	5,4	23,7	2,80	110,5±6,1
40/99	КП (низ разреза)	356±6	0,28	1,04	3,5	23,5	2,63	109,7±5,2
41/99	КП (низ разреза)	386±16	0,19	0,93	3,7	22,6	2,63	121,3±67,5
Дациты, р. Уллукам								
22	КП (верх разреза)	133±6	0,27	0,71	4,8	19,3	2,76	37,6±2,2
22м	КП (верх разреза)	231±6	0,49	0,85	4,8	19,3	2,76	48,7±3,1
22-1м	КП (верх разреза)	206±0	0,28	0,92	4,2	19,4	2,80	44,9±2,7
22-3м	КП (середина разреза)	288±0	0,92	2,52	5,5	19,8	2,80	55,0±3,2
22-2м	КП (низ разреза)	386±17	0,28	0,89	4,5	19,8	2,80	82,5±6,1
98-2	КП (низ разреза)	382±7	0,09	0,14	4,1	25,7	2,88	122,9±10,4

Окончание таблицы

Проба	Код	Палеодоза, Гр	Кварц		Порода			Возраст, тыс. лет
			U, ppm	Th, ppm	U, ppm	Th, ppm	K, %	
Дациты, р. Малка								
374	КП	393±7	0,09	0,28	3,6	21,0	2,82	123,1±13,2
Дациты, р. Кизилкол								
386	КП	343±1	0,17	0,35	3,9	23,8	2,85	94,5±11,9
Дациты, р. Кюкюртлю								
144-1	КП(середина разреза)	335±4	0,14	0,26	4,3	30,6	3,31	77,6±10,2
Дациты, р. Сылтрансу								
53	КП	728±128	1,15	4,58	3,2	22,3	2,99	171,9±9,5
62-1	КП	728±4	0,81	4,67	4,1	20,6	2,99	174,5±10,0
Туф дацитового состава с серым кварцем, р. Бийтик-Тебе								
50/98	КП (нижний горизонт)	443±37	0,1	0,2	4,2	29,5	2,90	84,3±5,7
32м	КП (нижний горизонт)	359±1	0,3	1,56	3,6	21,2	2,81	77,0±4,6
131	КП (верхний горизонт)	322±0,3	0,05	0,24	5,9	28,3	3,08	78,7±8,3
32	КП (верхний горизонт)	269±3	0,37	0,87	3,6	21,2	2,81	76,3±3,7
Субвулканическое тело, р. Кюкюртлю								
93	СКП	226±4	0,31	1,97	3,5	23,1	2,92	72,6±10,8
93М1	СКП	279±18	0,4	2,1	3,5	23,1	2,92	77,0±4,5
93М2	СКП	271±198	0,3	1,3	3,5	23,1	2,92	85,7±33,6
88-3	СКП	278±6	0,12	0,34	3,7	24,3	3,01	90,7±5,7
Субвулканическое тело, р. Уллукам								
23/99	СКП	241±3	0,42	0,66	4,0	19,8	2,71	76,0±3,5
96-3	СКП	203±4	0,42	0,66	4,0	19,8	2,71	68,9±17,6
Субвулканическое тело, р. Бийтик-Тебе								
36-2/99	СКП	216±7	0,4	9,29	3,6	21,6	2,48	53,9±3,1
Дациты, р. Уллукам								
95	ПКП	228±0,5	0,05	0,36	3,7	24,2	2,68	68,7±17,1
Дациты, р. Азау (Баксан)								
5/98	ПКП	150±5	0,1	0,2	4,8	19/2	2,8	23±2
78-1	ПКП	270±5	0,5	2,1	4,7	16,7	2,57	36,7±2,3
1124-28	ПКП	299±9	0,4	1,5	5,3	23,3	2,91	47,8±3,2
1123-25	ПКП	269±5	0,4	1,8	5,5	24,0	3,15	37,6±2,4
4618	ПКП	280±5	0,4	0,8	5,4	25,2	2,34	48,1±2,9
601	ПКП (самый низ разреза)	329±10	1,5	5,1	9,4	26,3	3,26	78,9±2,6
Дациты, р. Малка								
356м	ПКП	231±2	0,2	1,2	3,0	22,4	3,01	49,0±3,1
388	ПКП	160±43	0,08	0,17	4,2	23,5	3,05	46,4±12,7
395	ПКП	214±0,2	0	0,21	4,1	21,7	2,99	63,8± 10,6
394	ПКП	107±39	0,2	0,66	3,3	23,0	3,33	15,1±5,5
396	ПКП	207±28	0,13	0,61	3,9	23,6	3,16	57,7±8,2
44-1	ПКП		2,25	9,5	7,3	24,1	3,0	43,4±9,3
Андезидацит, г. Таш-Тебе								
97/98	ПКП	230±4	0,1	0,5	6,1	21,4	2,9	39,0±5,0
Дацит, р. Малка								
399	ПКГ	57±4	0,24	0,9	3,8	24,6	3,24	6,7±0,7
Игнимбрит, измененный фумаролами, р. Ирик								
13	СКР	87±10	0,43	0,83	4,4	22,2	3,45	16,2±2,1
Дацит, измененный фумаролами, р. Бийтик-Тебе								
44/99	СКП	94±7	0,13	1,57	4,3	23,8	1,99	20,4± 1,3

Примечания. Основной шрифт — пробы, измеренные методом регенерации, полужирным курсивом показаны пробы, измеренные по новой методике ЭПР-датирования добавочными дозами с промежуточным отжигом. КР — кальдерная стадия, ранний этап, игнимбриты; КРР — кальдерная стадия, ранний этап, риолиты и туфы с розовым кварцем; КП — кальдерная стадия, поздний этап, лавы, лавобрекчии дацитового состава и туфы с серым кварцем; СКП — кальдерная стадия, поздний этап, субвулканические дациты (штоки и дайки); ПКП — посткальдерная стадия, ранний этап, лавы, лавобрекчии дацитового состава позднеоплейстоценового возраста; ПКГ — посткальдерная стадия, поздний (голоценовый) этап, лавы, лавобрекчии дацитового состава.

пределах 122,9–102,8; для средних частей разреза — 89,9–76,3 и для верхних — 67,3–43,1. Отметим, что ЭПР-возраст двух последних частей разреза хорошо коррелирует с ЭПР-возрастом субвулканических тел дацитового состава.

На позднеплейстоценовом (раннем) этапе посткальдерной стадии по данным ЭПР-датирования, излияния лав происходили: 68,7 тыс. л. н. (проба № 95), истоки р. Уллукам; 63,8; 49; 43,4 и 15,1 тыс. л. н. (пробы № 395, 356м, 44-1 и 394 из истоков р. Малка соответственно); 39 тыс. л. н. извергался маленький вулкан Таш-Тебе (проба № 97/98), расположенный на Бечасынском плато вне кальдерной структуры, а 23 тыс. л. н. произошло излияние самого нижнего лавового потока (проба № 5/98), находящегося над Поляной Азау в верховьях долины р. Баксан. Свидетельство еще одного эксплозивного извержения в виде пеплового горизонта с ^{14}C-возрастом 22 тыс. лет обнаружено у ст. Темиржбекская в высокой террасе р. Кубань [Богатиков и др., 2001].

Из разреза, характеризующего поздний (голоценовый) этап посткальдерной стадии, методом ЭПР датирована единственная проба (№ 399) из лавового потока в верховьях р. Малка и получен возраст 6,7±0,7 тыс. лет. Кроме того, в процессе исследований довольно убедительно доказано омолаживающее воздействие разновозрастной фумарольной деятельности (с температурой до 250–300 °C по данным изучения газово-жидких включений) на более древние вулканиты. Следы фумарол и отложений термальных источников фиксируются в виде полей развития гейзеритов. Так, по дацитовому лавовому потоку из типичного разреза для позднего этапа кальдерной стадии (проба № 44/99, истоки р. Бийтик-Тебе) получен возраст 20,4 тыс. лет; а по игнимбритам раннего этапа кальдерной стадии (проба № 13, перевал Ирикчат) — 16,2 тыс. лет. Скорее всего, эти датировки отражают время проявления фумарольной деятельности.

Заключение. Для неизотермических и многостадийных геологических систем величины возраста, полученные методом ЭПР-датирования, отражают лишь верхний возрастной предел образования пород, причем наиболее корректные данные относятся к возрасту пород последних стадий развития системы. Для получения достоверных датировок пород более ранних стадий необходимо применять методику добавочных доз с промежуточным отжигом, но полученные данные обязательно должны быть заверены и откалиброваны с помощью других изотопных методов.

При датировании лавовых потоков ЭВЦ с значениями возраста <50 тыс. лет наблюдается хорошая сходимость результатов, полученных ЭПР-, радиоуглеродным и сравнительным геоморфологическим методами. Это подтверждается данными, полученными для самого нижнего дацитового лавового потока, залегающего над Поляной Азау, и для трахиандезидацитового лавового потока вулкана Таш-Тебе.

Разработка и применение ЭПР-датирования кварца по методике добавочных доз с промежуточным отжигом привели к результатам, имеющим более высокую сходимость с данными, полученными U-Pb SHRIMP-RG цирконометрии, ^{40}Ar/^{39}Ar и K-Ar методами. Полученные результаты характеризуются меньшей величиной омоложения по сравнению с предыдущими методиками ЭПР-датирования и подтверждают правомерность применения методики добавочных доз с промежуточным отжигом для более корректного датирования.

Низкая температура стабильности радиационных Al-центров в кварце и очень высокая температура изливавшихся лав позволили оценить возможность использования метода ЭПР для датирования лавовых потоков по породообразующему кварцу из ксенолитов древних магматических или метаморфических пород и по кварцу из ксенолитов, находящихся в непосредственном контакте с вулканическими древними метаморфическими или магматическими породами. Это особенно важно для тех случаев, когда в породах лавовых потоков или в игнимбритовых горизонтах отсутствуют вкрапленники породообразующего кварца.

Результаты применения ЭПР-датирования для определения возраста пород ЭВЦ имеют большое значение при датировании новейшего и современного вулканизма в различных регионах России и мира.

Финансирование. Исследования выполнены при финансовой поддержке Госзадания лаборатории петрографии ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Богатиков О.А., Мелекесцев И.В., Гурбанов А.Г. и др. Катастрофическая плейстоценовая и голоценовая активность вулканического центра Эльбрус (Северный Кавказ, Россия): события и хронология по данным ^{14}C, ЭПР и K-Ar датирования // Вулканология и сейсмология. 2001. № 2. С. 3–17.

Вяткин С.В. Термоселективная методика датирования кварца по Al-парамагнитным центрам и уточнение хронологии извержений вулкана Эльбрус: Автореф. канд. дисс. М., 2007. 16 с.

Гурбанов А.Г., Газеев В.М., Гурбанова О.А. Возможности применения радиоуглеродного (^{14}C) метода датирования геологических событий в пределах Эльбрусского вулканического центра // Вестн. Владикавказ. науч. центра РАН. 2021а. Т. 21, № 1. С. 60–68.

Гурбанов А.Г., Газеев В.М., Лексин А.Б., Гурбанова О.А. Результаты ^{40}Ar/^{39}Ar датирования субвулканического тела в жерле вулкана Кюкюртлю // Вестн. Владикавказ. науч. центра РАН. 2021б. Т. 21, № 1. С. 51–60.

Количественное измерение концентрации электронных и дырочных центров в кварце методом ЭПР: Инструкция Министерства геологии СССР. М.: ВИМС, 1986. 24 с.

Короновский Н.В. Геологическое строение и история развития вулкана Эльбрус // Оледенение Эльбруса. М.: МГУ, 1968. С. 15–74.

Масуренков Ю.П. Кайнозойский вулканизм Эльбрусской вулканической области. М.: АН СССР, 1961. 132 с.

Милановский Е.Е., Короновский Н.В. Новые данные о древнейших этапах развития вулкана Эльбрус // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141, № 2. С. 433–436.

Муратов М.В., Гзовский М.В. Основные этапы развития Эльбруса как вулкана. М.: МГРИ, 1948. Т. 23. С. 75–82.

Наумов В.Б., Толстых М.Л., Гурбанов А.Г. и др. Условия образования ксенолитов из плейстоценовых лавовых потоков вулкана Эльбрус (Кавказ) // Геохимия. 2001. № 11. С. 1230–1236.

Новейший и современный вулканизм на территории России / Отв. ред. Н.П. Лаверов. М.: Наука, 2005. 604 с.

Паффенгольц К.Н. Эльбрус // Изв. АН СССР: Сер. геол. 1959. № 2. С. 3–23.

Природные процессы на территории Кабардино-Балкарии / Под ред. Н.П. Лаверова. М.; Нальчик: РАН и Мин-во образов. и науки РФ, 2004. 438 с.

Чернышев И.В., Бубнов С.Н., Лебедев В.А. и др. Два этапа эксплозивного вулканизма Приэльбрусья: геохронология, петрохимические и изотопно-геохимические характеристики вулканитов и их роль в истории неоген-четвертичного вулканизма Большого Кавказа // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014. Т. 22, № 1. С. 100–130.

Чернышев И.В., Лебедев В.А., Бубнов С.Н. и др. Плиоценовые игнимбриты Приэльбрусья и их место в истории неоген-четвертичного вулканизма Большого Кавказа (изотопно-геохронологические данные) // Докл. РАН. 2011б. Т. 436, № 2. С. 247–252.

Шабалин Р.В., Вяткин С.В., Гурбанов А.Г., Кощуг Д.Г. Термическая рекомбинация парамагнитных Al-центров в кварце и ЭПР датирование // Зап. ВМО. 2004. № 2. С. 76–88.

Щербакова Е.М. Древнее оледенение Большого Кавказа. М.: МГУ, 1973. 271 с.

Grun R. Electron spin resonance (ESR) dating // Quaternary Intern. 1989. N 1. P. 65–109.

Gurbanov A.G., Lowenstern J.B., Bogatikov O.A., Lipman P.W. Pleistocene and Holocene eruptive history of Elbrus Volcano, a hazardous postcaldera stratocone in southern Russia // General Hess Assembly of IAVCEI in Pucon, Chile (14–16 November 2004).

Ikeya M. New application of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, Bangalore: Word Scientific, 1993. 500 p.

Koshchug D.G., Gazeev V.M., Gurbanov A.G. et al. EPR Dating and Evolution of the Elbrus Volcano // Appl. Magnetic Resonance. 2005. Vol. 28. P. 331–342.

Prescott J.R., Huntley D.J., Hutton J.T. Estimation of equivalent dose in thermoluminescence dating: The Australian slide method // Ancient TL. 1993. Vol. 11. P. 1–5.

Vyatkin S.V., Koshchug D.G., Makhotin S.S. Various recombination kinetics of Al-centers in quartz from the Elbrus volcano and the Eldzhurtinsky granite rocks // Appl. Magn. Res. 2007. Vol. 32. P. 333–344.

Статья поступила в редакцию 10.03.2021,
одобрена после рецензирования 26.10.2021,
принята к публикации 31.05.2022

УДК 549.514.8-9:551.22(477.75)

НОРИЛЬСКОЕ РУДНОЕ ПОЛЕ: НОВАЯ МЕТАМОРФОГЕННО-ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ МИНЕРАЛЬНАЯ АССОЦИАЦИЯ — БЕСПРИМЕСНЫЕ ЗВЯГИНЦЕВИТ И СЕРЕБРО, ХИББИНГИТ, Mn-ХИББИНГИТ, СИДЕРИТ, СФАЛЕРИТ И ФОСГЕНИТ В МАГМАТОГЕННЫХ ПУТОРАНИТОВЫХ РУДАХ

Эрнст Максович Спиридонов[1]✉, Юлия Алексеевна Иванова[2], Даниил Игоревич Наумов[3], Наталья Николаевна Коротаева[4], Алефтина Александровна Серова [5]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; ✉ernstspiridon@gmail.com
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; yuliaivanova5666@mail.ru
[3] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Nden97@gmail.com
[4] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Nkorotaeva@gmail.com
[5] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; A.Serova@mail.ru

Аннотация. На глубоких горизонтах (>1750 м) северо-восточного фланга Октябрьского месторождения Норильского рудного поля развиты уникальные магматогенные руды — крупнозернистые агрегаты путоранита $[(Fe_{17.6\text{-}17.9}Ni_{0.4\text{-}1.1}Co_{0–0.1})_{18–19}Cu_{15.8–17.0}]_{35}S_{32}$ с решеткой ламеллей распада моихукита $[(Fe_{17.8–18.0}Ni_{0.2–0.3}Co_{0–0.1})_{18.2–18.3}Cu_{17.7–17.8}]_{36}S_{32}$ и обособленного пентландита с 1,75 масс.% Co, его состав — $(Ni_{4.41}Fe_{4.36}Co_{0.23})_9S_8$. Руды содержат пневматолитовые станнопалладинит Pd_5CuSn_2, полярит Pd(Bi,Pb), плюмбополярит Pd(Pb,Bi), тетраферроплатину Pt_2Fe(Fe,Cu,Ni), туламинит Pt_2Fe(Cu,Fe,Ni) и кюстелит (Ag,Au). В тектонизированных рудах развиты обильный борнит и более поздние агрегаты хиббингита и марганцовистого хиббингита $(Fe^{2+},Mn^{2+})_2(OH)_3Cl$, сидерита и марганцовистого сидерита $(Fe^{2+},Mn^{2+})[CO_3]$, заместившие магнетит, и сульфиды Cu, Fe, Ni. Беспримесные звягинцевит Pd_3Pb и серебро слагают сингенетичные включения в агрегатах хиббингита и сидерита. Беспримесный звягинцевит замещает и пневматолитовые полярит и плюмбополярит, за счет вещества которых, вероятно, возник метаморфогенно-гидротермальный звягинцевит. Этот звягинцевит резко отличен от пневматолитового звягинцевита отсутствием в его составе Pt, Sn, Bi, Sb, Hg. Впервые обнаруженный гипогенный фосгенит $Pb_2[Cl_2/CO_3]$ слагает псевдоморфозы по галениту, иногда в срастании с хиббингитом. Описанная новая в норильских рудах минеральная ассоциация — низкотемпературная метаморфогенно-гидротермальная — возникла при участии углекислотно-хлоридных растворов в восстановительных условиях. Более поздние гизингерит, борнит, барит, замещающие хиббингит и сидерит, возникли при повышенной фугитивности O_2.

Ключевые слова: путоранит, моихукит, станнопалладинит, полярит, плюмбополярит, туламинит, тетраферроплатина, кюстелит, метаморфогенно-гидротермальные беспримесные звягинцевит и серебро, хиббингит, марганцовистый хиббингит, сидерит, фосгенит, Норильское рудное поле

Для цитирования: *Спиридонов Э.М., Иванова, Ю.А., Наумов Д.И., Коротаева Н.Н., Серова А.А.* Норильское рудное поле: новая метаморфогенно-гидротрмальная минеральная ассоциация — беспримесные звягинцевит и серебро, хиббингит, Mn-хиббингит, сидерит, сфалерит и фосгенит в магматогенных путоранитовых рудах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 3. С. 70–82.

NORILSK ORE FIELD: THE NEW METAMORPHIC-HYDROTHERMAL MINERAL ASSOCIATION — PURE ZVYAGINTSEVITE AND SILVER, HIBBINGITE, Mn-HIBBINGITE, SIDERITE, SPHALERITE AND PHOSGENITE IN THE MAGMATOGENIC PUTORANITE ORES

Ernst M. Spiridonov[1]✉, Yulia A. Ivanova[2], Daniil I. Naumov[3], Natalia N. Korotaeva[4], Aleftina A. Serova[5]

[1] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; ernstspiridon@gmail.com
[2] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; yuliaivanova5666@mail.ru
[3] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Nden97@gmail.com
[4] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Nkorotaeva@gmail.com
[5] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; A.Serova@mail.ru

Abstract. The unique magmatogenic putoranite ores are developed within deep horizons (>1750 m) of the northeastern flank of the October deposit in the Norilsk ore field. These are coarse-grained putoranite aggregates with lamellaes of moihoekite and isolated pentlfndite disproportionation. The composition of putoranite is:

$[(Fe_{17.6–17.9}Ni_{0.4–1.1}Co_{0–0.1})_{18–19}Cu_{15.8–17.0}]_{35}S_{32}$; the composition of moihoekite is: $[(Fe_{17.8–18.0}Ni_{0.2–0.3}Co_{0–0.1})_{18.2–18.3}Cu_{17.7–17.8}]_{36}S_{32}$; pentlandite contains 1,75 wt% of Co, its composition is: $(Ni_{4.41}Fe_{4.36}Co_{0.23})_9S_8$. Ores hold pneumatolytic stannopalladinite Pd_5CuSn_2, polyarite Pd(Bi,Pb), plumbopolyarite Pd(Pb,Bi), tetraferroplatinum Pt_2Fe(Fe,Cu,Ni), tulameenite Pt_2Fe(Cu,Fe,Ni) and kustelite (Ag,Au). Bornite is widespread in tectonized ores, as well as late hibbingite and Mn hibbingite $(Fe^{2+},Mn^{2+})_2(OH)_3Cl$, siderite and Mn siderite $(Fe^{2+},Mn^{2+})[CO_3]$ aggregates, replaced magnetite and Cu-Fe-Ni sulphides. Pure zvyagintsevite Pd_3Pb and native silver compose syngenetic inclusions in hibbingite and siderite aggregates. Similar zvyagintsevite replaces pneumatolytic polyarite and plumbopolyarite. Metamorphogenic-hydrothermal zvyagintsevite probably arose from their material. This zvyagintsevite is sharply different from pneumatolytic zvyagintsevite by the absence of Pt, Sn, Bi, Sb and Hg in its composition. The first detected hypogenic phosgenite $Pb_2[Cl_2/CO_3]$ forms pseudomorphoses after galena, sometimes with hibbingite. The described low-temperature metamorphogenic-hydrothermal mineral association arose involving carbon dioxide-chloride solutions in reducing conditions. Later metamorphogenic-hydrothermal hisingerite, bornite and barite, partially replacing hibbingite, siderite and Cu-Fe-Ni sulfides, arose with an increased fugacity O_2.

***Keywords*:** putoranite, moihoekite, stannopalladinite, polyarite, plumbopolyarite, tulaminite, tetraferroplatinum, kustelite, metamorphogenic-hydrothermal pure zvyagintsevite and silver, hibbingite, Mn hibbingite, siderite, phosgenite, Norilsk ore field

For citation: Spiridonov E.M., Ivanova Yu.A., Naumov D.I., Korotaeva N.N., Serova A.A. Norilsk ore field: the new metamorphic-hydrothermal mineral association — pure zvyagintsevite and silver, hibbingite, Mn-hibbingite, siderite, sphalerite and phosgenite in the magmatogenic putoranite ores. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 3: 70–82 (In Russ.).

Введение. Норильские руды не перестают удивлять своеобразными минеральными образованиями. При доразведке глубоких горизонтов (глубже 1750 м) северо-восточного фланга Октябрьского месторождения геологи Норильскгеологии обнаружили уникальные магматогенные путоранитовые руды необычного насыщенного сиренево-розового цвета, которые содержат и своеобразную позднюю низкотемпературную минерализацию. По нашим данным, минеральный состав горных пород и руд Норильского рудного поля сформирован в два этапа: 1-й этап — синтрапповая магматогенная минерализация с пневматолитовым продолжением, 2-й этап — посттрапповая эпигенетичная метаморфогенно-гидротермальная минерализация [Спиридонов и др., 2000, 2015, 2021а,б; Спиридонов, Гриценко, 2009; Спиридонов, 2010; Spiridonov et al., 2016]. Образования 2-го этапа ранее рассматривали как производные трапповой формации [Годлевский, Шумская, 1960; Золотухин и др., 1967; Кулагов и др., 1969; Золотухин,1970; Генкин и др., 1981; Степанов, Туровцев, 1988; Дистлер и др., 1999] или как продукты региональной гидротермальной деятельности [Горяинов, Аплонов, 1980]. В статье описаны путоранитовые руды 1-го этапа с характерными решетчатыми микросрастаниями путоранита и моихукита и новая для рудного поля минеральная ассоциация 2-го этапа, включающая беспримесные звягинцевит и серебро, хиббингит, сидерит, впервые установленный гипогенный фосгенит, Cd-сфалерит.

Норильское рудное поле. Норильское рудное поле размещено в северо-западном углу дорифейской Восточно-Сибирской платформы, в области краевых дислокаций [Маслов, 1963; Люлько и др., 1987]. Магматогенные Ag–Au–Pt–Pd–Co–Ni–Cu месторождения сопряжены с интрузивами норильского типа, одними из наиболее поздних производных грандиозной сибирской трапповой формации [Годлевский, 1959; Маслов, 1963; Степанов, Туровцев, 1988 и др.]. Эти интрузивы пересекли смятые совместно в пологие брахисинклинали вулканические толщи трапповой формации от нижней ивакинской свиты до верхней самоедской [Степанов, Туровцев, 1988; Спиридонов и др., 2000].

Норильские руды — продукты кристаллизации сульфидных расплавов, слагают залежи и жилы, импреньяции и вкрапленность в интрузивных породах и роговиках рамы интрузивов. Первичные руды сложены продуктами субсолидусных превращений высокотемпературных сульфидных твердых растворов — это разнообразный пирротин, троилит, кубанит, пентландит, халькопирит, талнахит, моихукит, путоранит, а также магнетит и титаномагнетит [Годлевский, 1959; Филимонова и др., 1974; Филимонова, Евстигнеева, 1980; Генкин и др., 1981; Степанов, Туровцев, 1988; Дистлер и др., 1999]. Каждое тело магматогенных сульфидов — от малых капель до крупных залежей — окружено ореолами флюидного воздействия с биотитом-флогопитом, амфиболами, апатитом, богатыми хлором и фтором; магнетитом, титаномагнетитом, ильменитом, бадделеитом, ортитом. Масштаб ореолов флюидного воздействия коррелирует с размером сульфидных тел и изменяется от нескольких миллиметров до 10 м и более. Большая часть Pd, Pt, Au и Ag в первичных норильских рудах образует в них интерметаллиды и близкие к ним теллуриды, висмутиды, станниды, антимониды, арсениды, плюмбиды, сульфидов среди них нет [Изоитко, 1997; Спиридонов, 2010]. Ареалы минералов благородных металлов шире контуров сульфидных залежей и соответствуют ореолам флюидного воздействия. Минералы благородных металлов слагают метасомы и метакристаллы, заместившие магматогенные сульфиды [Генкин и др., 1981]. Эти минералы благородных металлов — послемагматические пневматолитовые (флюидно-метасоматические) образования [Спиридонов, 2010; Спиридонов и др., 2015].

Проявления эпигенетического метаморфизма в Норильском рудном поле. Участки Восточно-Сибирской платформы, покрытые толщей платобазальтов мощностью до 5 км и насыщенные интрузивами габбро-долеритов, затем испытали трапповое погружение. Трапповая формация и подтрапповые толщи были захвачены эпигенетичным метаморфизмом в условиях цеолитовой, затем пренит-пумпеллиитовой и цеолитовой фаций. Фации метаморфизма определены по минеральным ассоциациям по аналогии с данными [Philpotts, Ague, 2009]. Rb-Sr возраст процессов метаморфизма: первая датировка — 232 млн лет, последняя — 122 млн лет; максимальные параметры метаморфизма — 180–250 МПа и 310–330 °С; эпигенетические образования моложе трапповой формации на 20–130 млн лет [Spiridonov et al., 2016].

В Норильском рудном поле эффузивные и рудоносные интрузивные траппы и сопряженные магматогенные сульфидные Co-Ni-Cu руды метаморфизованы синхронно и однотипно [Спиридонов и др., 2000; Спиридонов, Гриценко, 2009; Spiridonov et al., 2016]. В первичных сульфидных рудах вдоль трещин, зон дробления и милонитизации в виде отдельных вростков, пятен, гнезд, микро- и макропрожилков, захватывая крупные блоки рудных залежей, развиты пирит, Ni-пирит, графические срастания пирита и магнетита, а также халькопирита и магнетита (без структур распада), миллерит, валлериит, макинавит, низкие борнит и халькозин, гизингерит, хизлевудит, годлевскит, полидимит, гематит, игольчатый кубанит, сфалерит, вюртцит, галенит, кобальт-, купро- и аргентопентландит, паркерит, шэндит, гаухекорнит, точилинит, алабандин, гетит, самородные серебро, мышьяк и висмут, сульфоарсениды, арсениды, сульфоантимониды и антимониды Fe-Ni-Co, клаусталит, касситерит, станнин, хоулиит, уранинит, антимонит, киноварь [Годлевский, Шумская, 1960; Будько и др., 1966; Золотухин и др., 1967; Кулагов и др., 1969; Золотухин, 1970; Рябов, 1975; Горяинов, Аплонов, 1980; Генкин и др., 1981; Спиридонов, Гриценко, 2009; Спиридонов, 2010, 2021а, 2021б; Spiridonov et al., 2016]. Обычно с ними ассоциируют ангидрит, кальцит, доломит, анкерит, хлорит, кварц, пренит, гидрогранаты, серпентины, брусит, ксонотлит, сапонит, стильпномелан, пектолит, тоберморит, датолит, апофиллит, ильваит, бабингтонит, халцедон, цеолиты (ломонтит, стильбит, шабазит и др.), оценит, тальк, минералы группы гидроталькита, барит, таумасит, айоваит, антраксолит, нефтяные битумы, парафины в виде вкрапленности, гнезд и жил.

Изотопный состав Pb галенита метаморфогенно-гидротермальных жил, залегающих среди метаморфизованных норильских руд, иной, чем Pb первичных норильских руд. Свинец этих жил — коровый, что свидетельствует о независимости источника Pb метаморфогенно-гидротермальных жил от траппов [Спиридонов и др., 2010].

Указанные образования возникли при воздействии умеренно- и малосоленых углекисло-хлоридных флюидов с изменчивыми фугитивностью O_2 и щелочностью. Это растворы $NaCl–MgCl_2$ с соленостью от 15 до 0,4 масс.% эквивалента NaCl (приблизительно 2/3 флюидных включений) и растворы $NaCl–CaCl_2$ ($\pm NaHCO_3$) с соленостью от 23 до 6,5 масс.% экв. NaCl (1/3 включений) с температурой от 270 (обычно от 250–216) до 140–120 °С и давлением от 120 до 30 МПа [Спиридонов, Гриценко, 2009].

Метаморфогенно — гидротермальная Pt-Pd-Ag минерализация в норильских рудах. Эта минерализация развита среди метаморфизованных сульфидных руд, богатых благородными металлами. Метаморфогенно-гидротермальные минералы серебра –самородное серебро, не содержащее золота, аргентопентландит $AgFe_5Ni_3S_8$, более редкие — твердый раствор халькопирит—ленаит $AgFeS_2$, серебросодержащий борнит. Метаморфогенно-гидротермальные минералы палладия и платины представлены паоловитом, не содержащим Sb и Au, высоцкитом, куперитом, брэггитом, палладийсодержащими брейтгауптитом и орселитом, палладоарсенидом, винсентитом, хараелахитом, фрудитом, соболевскитом, малышевитом, самородными палладием и платиной [Спиридонов, 2010, 2021а, б; Spiridonov et al., 2016]. Интерметаллиды палладия (паоловит, фрудит, соболевскит) и его арсениды (палладоарсенид, винсентит) развиты среди руд, метаморфизованных при повышенной фугитивности O_2 и низкой активности S_2, а также среди руд, богатых ангидритом и магнетитом, борнитом или халькозином, с хизлевудитом Ni_3S_2, касситеритом, оловосодержащими гидрогранатами. Палладийсодержащие сульфиды (высоцкит, брэггит, куперит, хараелахит, малышевит) развиты среди руд с миллеритом NiS и полидимитом Ni_3S_4, метаморфизованных при относительно повышенной активности S_2 [Спиридонов, 2021а; Спиридонов и др., 2021].

Материалы и методы исследований. Изучена коллекция руд глубоких горизонтов (>1750 м) с северо-восточного фланга Октябрьского месторождения. Электронные фотографии и химический анализ минералов выполнены с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480 LV в лаборатории локальных методов исследований кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (аналитик-исследователь Н.Н. Коротаева). В качестве эталонов использованы чистые металлы Ru, Os, Ir, Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Bi, Sb, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, пирит FeS_2 (S), алтаит PbTe (Pb, Te), коттунит $PbCl_2$(Pb, Cl), синтетические InAs (As) и CdSe (Cd, Se). В тексте статьи и на рисунках единая сквозная нумерация химических анализов минералов.

Результаты исследований и их обсуждение. ***Магматогенные путоранитовые руды глубоких горизонтов северо-восточного фланга Октябрьского месторождения.*** Эти сплошные сульфидные

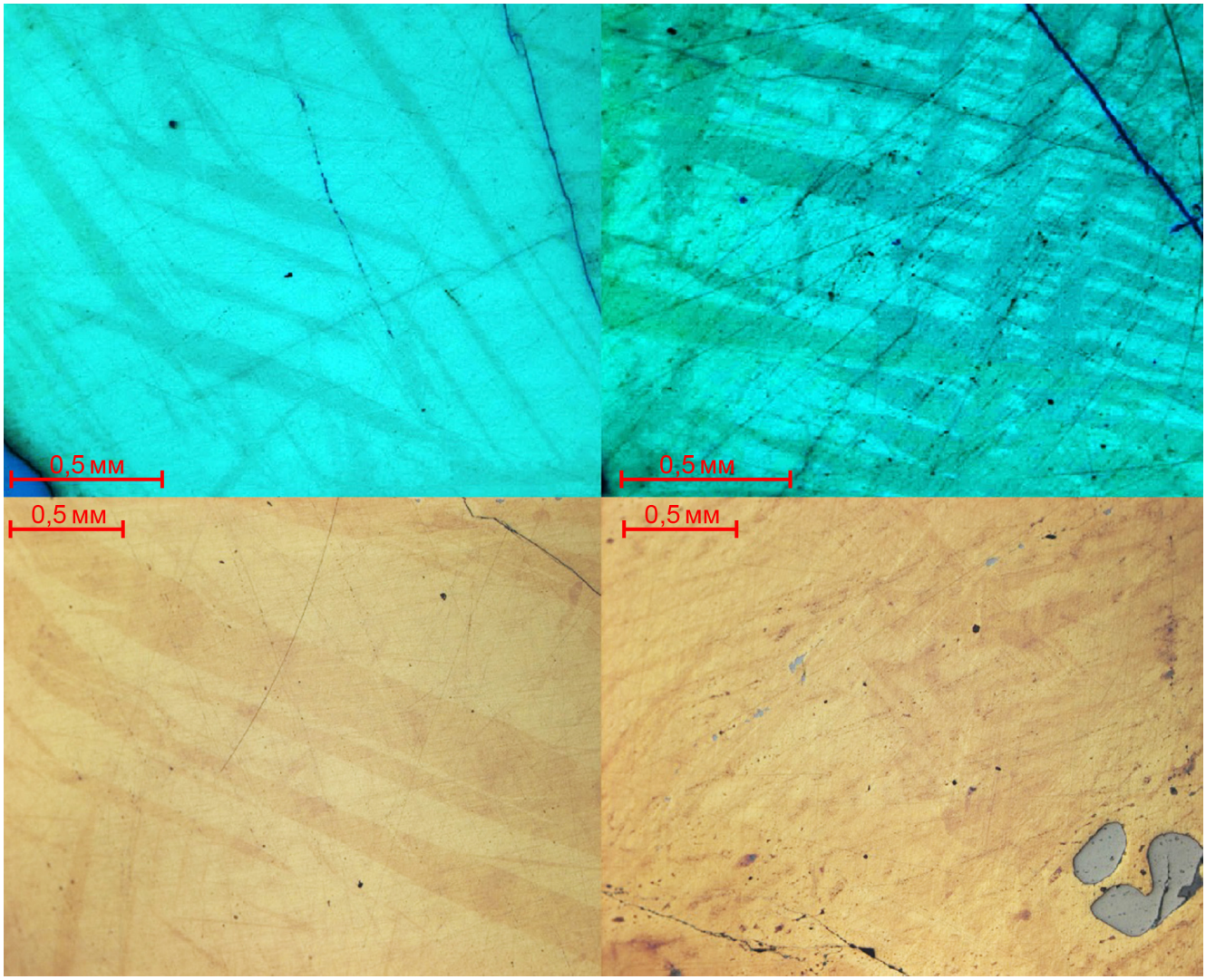

Рис. 1. Сплошные сульфидные руды. Путоранит (матрица) с ламеллями распада моихукита. В отраженном свете при одном николе

Ag-Au-Pt-Pd-Co-Ni-Cu руды слагают крупнозернистые агрегаты путоранита с пластинчатыми ламеллями распада моихукита и пентландит. Известно, что минералы группы халькопирита, недосыщенные серой, — талнахит, моихукит и путоранит — на воздухе легко и быстро покрываются цветными пленками [Филимонова и др., 1974; Филимонова, Евстигнеева, 1980]. В срастаниях путоранита и моихукита быстрее и интенсивнее изменяется окраска моихукита. Рисунок структур распада моихукита в кристаллах путоранита заметно варьирует, толщина ламеллей моихукита достигает 0,3 мм, обычно существенно меньше (рис. 1; 2*A*). Размер кристаллов путоранита и пентландита до 25 мм в поперечнике. Пентландит содержит 1,75 масс.% Co, его состав $(Ni_{4.41}Fe_{4.36}Co_{0.23})_9S_8$ (табл. 1, ан. 1). Вариации состава путоранита (табл. 1, ан. 2–5) отвечают $[(Fe_{17.6-17.9}Ni_{0.4-1.1}Co_{0-0.1})_{18-19}Cu_{15.8-17.0}]_{35}S_{32}$. Вариации состава моихукита более узкие и отвечают $[(Fe_{17.8-18.0}Ni_{0.2-0.3}Co_{0-0.1})_{18.2-18.3}Cu_{17.7-17.8}]_{36}S_{32}$ (табл. 1, ан. 6–7). Агрегаты сульфидов содержат мелкие включения бесititанистого магнетита, местами обильные. Состав магнетита (масс.%), ан. 8:

Таблица 1

Химический состав (масс.%) пентландита (1), путоранита(2–5), моихукита (6–7) из сплошных сульфидных руд рудного тела Северное 4 с северо-восточного фланга Октябрьского месторождения Норильского рудного поля

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7
Fe	31,42	32,13	31,57	31,21	31,58	31,53	31,14
Cu	нпо	32,37	33,05	34,36	33,12	35,32	35,33
Ni	33,39	2,04	1,74	0,71	1,75	0,31	0,53
Co	1,75	0,17	0,15	нпо	0,16	0,18	0,11
S	33,09	33,10	32,80	32,56	32,76	32,16	32,09
Сумма	99,65	99,81	99,31	98,84	99,37	99,50	99,20
Число атомов в формуле							
Fe	4,36	17,85	17,69	17,60	17,70	18,01	17,84
Cu	-	15,84	16,28	17,03	16,31	17,73	17,79
Ni	4,41	1,08	0,93	0,38	0,93	0,17	0,29
Co	0,23	0,09	0,08	-	0,08	0,10	0,026
Сумма	9,00	34,86	34,98	35,01	35,02	36,01	35,98
S	8,00	32					

Примечание. Здесь и далее: нпо — ниже предела обнаружения; Ag, Zn, Se, Pd не обнаружены.

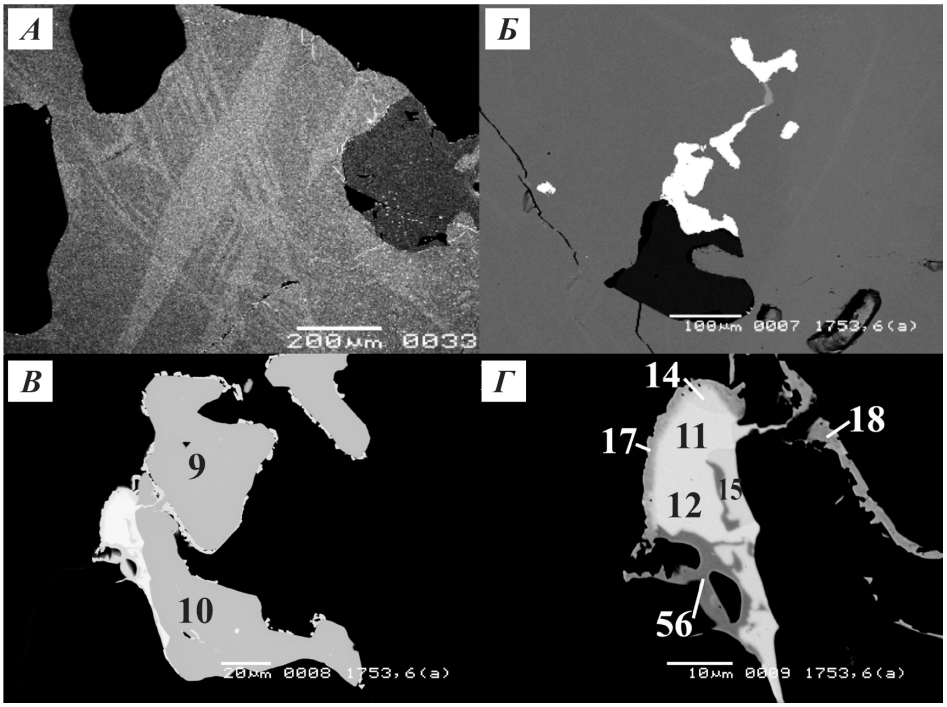

Рис. 2. Сплошные сульфидные руды с включениями магнетита (черное), путоранит (матрица) с ламеллями распада моихукита (более светлые пластины) (*А*); гнездо метакристаллов минералов платиновых металлов (белое) в сульфидной матрице с включениями магнетита (темно-серое) и силикатов (черное) (*Б*); гнездо метакристаллов станнопалладинита (светло-серое, ан. 9, 10) и полярита (белое) с оторочками тетраферроплатины и туламинита (серое) в сульфидной матрице (*В*); полярит (белое, ан. 11, 12, 14, 15) с каймами тетраферроплатины (ан. 17) и туламинита (ан. 18) и метасоматическими вростками позднего звягинцевита (темно-серое, ан. 56) (*Г*). В отраженных электронах. Цифрами показаны места и номера анализов

FeO 30,51; MnO 0,46; Fe_2O_3 68,83; сумма 99,80%, формула $(Fe^{2+}_{0.985}Mn_{0.015})_1Fe^{3+}_2O_3$; характерна заметная примесь марганца. Галенит слагает мелкие (до 15 мкм) рассеянные выделения.

Интерметаллиды благородных металлов слагают цепочки метакристаллов среди агрегатов сульфидов Fe-Cu-Ni (рис 2, *Б*). В этом типе руд развиты минералы платиновых металлов с Bi и Sn, бедные Te, As и Sb. Наиболее ранний из них — станнопалладинит Pd_5CuSn_2 (рис. 2, *В*) (табл. 2, ан. 9, 10), его формулы — $(Pd_{4.60}Pt_{0.39})_{4.99}Cu_{1.03}(Sn_{1.92}Te_{0.03}Cd_{0.02})_{1.97}$ и $(Pd_{4.64}Pt_{0.32})_{4.96}Cu_{1.00}(Sn_{1.97}Te_{0.05}Cd_{0.02})_{2.04}$. Со станнопалладинитом часто ассоциирует обрастающий его полярит Pd(Bi,Pb) (рис. 2, *В*) (табл. 2, ан. 11–16). Обычно метакристаллы полярита развиты среди путоранита и пентландита, такой полярит по составу существенно висмутистый $PdBi_{0.8-1}Pb_{0.2-0}$ (табл. 2, ан. 11–15). Реже полярит замещает галенит, такой полярит существенно свинцовистый, это плюмбополярит с составом $PdBi_{0.3}Pb_{0.7}$ (табл. 2, ан. 16). В полярите палладий в малой степени замещают Pt, Rh и Au, висмут и свинец — замещают Tl, Hg, Cd.

Станнопалладинит и полярит окружены каймами тетраферроплатины $Pt_2Fe(Fe,Cu,Ni)$ и туламинита $Pt_2Fe(Cu,Fe,Ni)$ (рис. 2, *В, Г*). В этих интерметаллидах платина в небольшой степени замещена Pd, заметно варьируют соотношения Fe, Cu, Ni (табл. 3, ан. 17–20). Путоранитовые руды содержат единичные мелкие выделения иных пневматолитовых минералов платиновых металлов, это маякит $Pd_{1.02}Ni_{0.98}As_{1.01}$ (табл. 3, ан. 21); обогащенный Pb паларстанид $(Pd_{4.96}Pt_{0.04})_{5.00}(Sn_{0.91}As_{0.62}Pb_{0.26}Te_{0.18}Bi_{0.03})_{2.00}$ (табл. 3, ан. 22); обогащенный Pb теларгпалит $(Pd_{2.05}Ag_{0.93})_{2.98}(Te_{0.86}Pb_{0.16})_{1.02}$ (табл. 3, ан. 23); крайне богатый Pt и Sn звягинцевит $(Pd_{1.91}Pt_{1.10})_{3.01}(Pb_{0.48}Sn_{0.34}Bi_{0.13}Sb_{0.04})_{0.99}$ (ан. 24).

Наиболее поздние пневматолитовые образования в путоранитовых рудах — богатые серебром минералы ряда Au–Ag. Это распространенный кюстелит с пробностью 199–111 (табл. 4, ан. 25–34) и более редкое золотосодержащее серебро с пробностью 97–43 (табл. 4, ан. 35–37). Вероятная причина обилия серебра в минералах ряда Au–Ag заключается в том, что руды формировались при низкой активности Te во флюидах.

Метаморфизованные сульфидные руды глубоких горизонтов северо-восточного фланга Октябрьского месторождения. Магматогенные сульфидные руды глубоких горизонтов северо-восточного фланга Октябрьского месторождения неравномерно тектонизированы и захвачены многостадийным низкоградным метаморфизмом. Распространены относительно ранние околотрещинные и гнездовые зернистые агрегаты борнита и магнетита (± хлорит), замещающие путоранит, моихукит и отчасти пентландит, а также прожилки магнетита и хлорита. Ассоциация метаморфогенных борнита и магнетита широко развита в Норильском рудном поле [Spiridonov et al., 2016]. Наибольший интерес представляют более поздние низкотемпературные образования, возникшие после дополнительного импульса тектонизации (рис. 3). Это агрегаты хиббингита и сидерита с включениями беспримесных звягинцевита и серебра, заместившие магнетит и прилегающие сульфиды Cu–Fe–Ni; фосгенит и звягинцевит, заместившие галенит; звягинцевит того же состава, частично заместивший пневматолитовые полярит и плюмбополярит.

Хиббингит и марганцовистый хиббингит. Хиббингит — $Fe^{2+}_2(OH)_3Cl$ — хлорид-гидроксид двухвалентного железа, редкий гипергенный минерал, продукт выветривания железных метеоритов и

Таблица 2

Химический состав (масс.%) пневматолитовых станнопалладинита (9–10), полярита (11–15) и плюмбополярита (16) в путоранитовых рудах рудного тела Северное 4 на северо-восточном фланге Октябрьского месторождения Норильского рудного поля

Компоненты	9	10	11	12	13	14	15	16
Pd	55,34	57,05	33,27	31,99	32,29	32,33	31,49	32,79
Pt	8,66	7,22	нпо	нпо	нпо	нпо	0,73	2,53
Rh	нпо	нпо	0,42	0,87	0,42	0,88	0,71	1,02
Au	нпо	нпо	нпо	0,99	1,11	0,87	1,17	нпо
Cu	7,42	7,35	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Sn	25,71	26,95	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0,52
Te	0,49	0,73	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Bi	нпо	нпо	66,07	64,01	56,71	57,25	54,27	21,17
Pb	нпо	нпо	нпо	нпо	7,49	6,71	8,87	42,74
Tl	нпо	нпо	нпо	0,90	1,16	1,04	1,28	нпо
Hg	нпо	нпо	нпо	0,82	нпо	0,83	0,75	1,07
Cd	0,27	0,25	нпо	нпо	0,28	0,29	нпо	нпо
Сумма	97,89	99,55	99,76	99,58	99,46	100,20	99,27	101,84
Число атомов в формуле								
Pd	4,602	4,644	0,988	0,956	0,965	0,957	0,947	0,950
Pt	0,393	0,320	–	–	–	–	0,012	0,040
Rh	–	–	0,013	0,027	0,013	0,027	0,022	0,031
Au	–	–	–	0,016	0,018	0,014	0,019	–
Сумма	4,995	4,964	1,001	0,999	0,996	0,998	1,000	1,021
Cu	1,033	1,002	–	–	–	–	–	–
Сумма	1,033	1,002	–	–	–	–	–	–
Sn	1,917	1,966	–	–	–	–	–	0,014
Te	0,034	0,049	–	–	–	–	–	–
Bi	–	–	0,999	0,974	0,863	0,863	0,831	0,312
Pb	–	–	–	–	0,115	0,102	0,137	0,637
Tl	–	–	–	0,014	0,018	0,016	0,020	–
Hg	–	–	–	0,013	–	0,013	0,012	0,016
Cd	0,021	0,019	–	–	0,008	0,008	–	–
Сумма	1,972	2,034	0,999	1,001	1,004	1,002	1,000	0,979

Примечание. Ru, Os, Ir, Ag, Sb, As не обнаружены.

Таблица 3

Химический состав (масс.%) пневматолитовых тетраферроплатины (17), туламинита(18–20), маякита (21), паларстанида (22), теларгпалита (23), звягинцевита (24) из путоранитовых руд рудного тела Северное 4 на северо–восточном фланге Октябрьского месторождения Норильского рудного поля

Компоненты	17	18	19	20	21	22	23	24
Pt	74,59	72,88	69,49	72,04	нпо	0,91	нпо	35,48
Pd	1,77	3,22	6,56	3,29	44,14	67,53	46,75	33,55
Ag	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	21,45	нпо
Fe	16,48	15,66	15,79	14,48	нпо	нпо	нпо	нпо
Ni	0,69	2,06	1,79	0,52	23,36	нпо	нпо	нпо
Cu	5,65	5,33	6,73	8,71	нпо	нпо	нпо	нпо
As	нпо	нпо	нпо	нпо	30,74	5,92	нпо	нпо
Pb	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	6,82	7,33	16,54
Sn	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	13,83	нпо	6,58
Te	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	2,85	23,67	нпо
Bi	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0,89	нпо	4,32
Sb	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0,84
Сумма	99,18	99,15	100,36	99,04	98,24	98,75	99,20	98,59
Число атомов в формуле								
Pt	1,925	1,859	1,702	1,834	–	0,037	–	1,104
Pd	0,084	0,151	0,294	0,153	1,017	4,962	2,045	1,910
Ag	–	–	–	–	–	–	0,926	–
Сумма	2,009	2,010	1,996	1,987	1,017	4,999	2,971	3,014
Fe	1,485	1,397	1,352	1,288	–	–	–	–
Ni	0,059	0,175	0,146	0,044	0,977	–	–	–
Cu	0,447	0,418	0,506	0,681	–	–	–	–
Сумма	1,991	1,990	2,003	2,013	0,977	–	–	–
As	–	–	–	–	1,006	0,618	–	–
Sn	–	–	–	–	–	0,911	–	0,336
Pb	–	–	–	–	–	0,257	0,165	0,484
Te	–	–	–	–	–	0,181	0,864	–
Bi	–	–	–	–	–	0,034	–	0,126
Sb	–	–	–	–	–	–	–	0,040
Сумма	–	–	–	–	1,006	2,001	1,029	0,986

Примечание. Ru, Os, Ir, Rh, Au, Cd, Hg, Co не обнаружены.

древних изделий из железа [Buchwald, Koch, 1995]. В последние годы был описан эндогенный хиббингит среди поздних низкотемпературных образований в Pt-Pd рудах Дулута [Saini-Eidukat et al., 1994], а затем и Норильска, а также среди поздних низкотемпературных образований в скарновых железных рудах Коршуновского месторождения [Saini-Eidukat et al., 1998]. В норильских рудах развит не только хиббингит, но и богатый марганцем хиббингит, член изоморфного ряда хиббингит—кемпит $Mn^{2+}_2(OH)_3Cl$ [Saini-Eidukat et al., 1998].

В метаморфизованных сульфидных рудах глубоких горизонтов (глубже 1750 м) северо-восточного фланга Октябрьского месторождения хиббингит слагает частичные и полные псевдоморфозы по магнетиту (рис. 4), замещает минералы группы халькопирита и пентландит, последний часто вдоль трещин отдельности. Размер агрегатов хиббингита не превышает 0,7×0,2 мм, размер индивидуальных кристаллов уплощенной формы обычно от 5–10 до 40 мкм. Состав хиббингита заметно варьирует по соотношению изоморфных Fe и Mn, содержание минала кемпита колеблется от 2 до 38 мол.% (табл. 5, ан. 38–45). Особенность этого хиббингита — наличие примесей Cu, Zn, Ni и Co, изоморфно замещающих Fe, а также S, изоморфно замещающей хлор. Наличие меди неудивительно, поскольку с минералами ряда хиббингит—кемпит

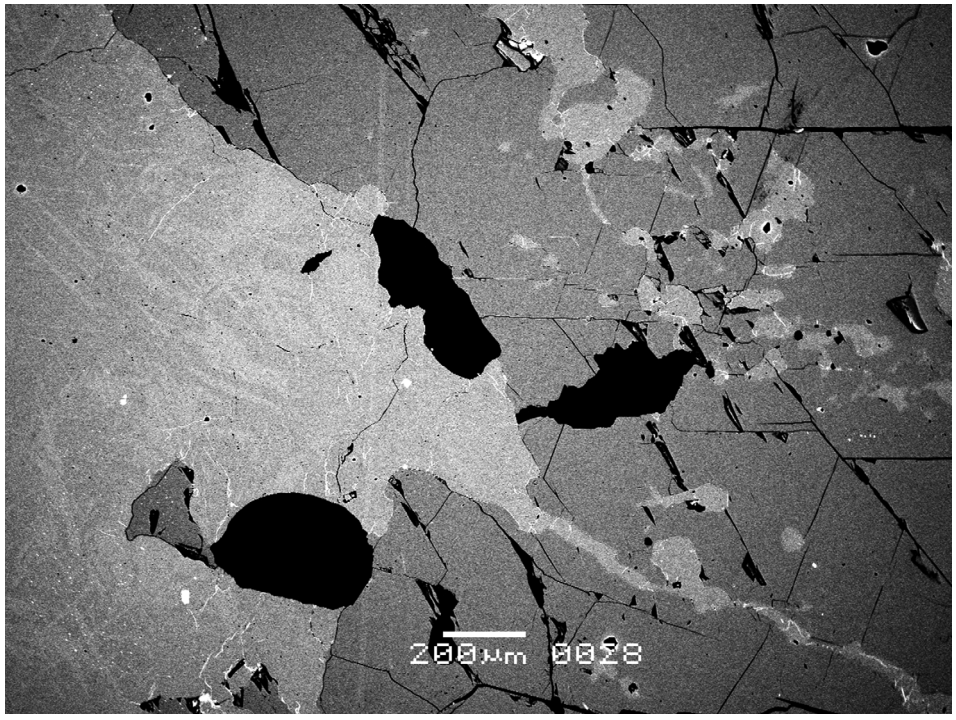

Рис. 3. Тектонизированные магнетит—пентландит—моихукит—путоранитовые руды с метасомами и прожилками хиббингита (черное). В отраженных электронах

Таблица 4

Химический состав (масс.%) кюстелита (25–34) и золотосодержащего серебра (35–37) из путоранитовых руд рудного тела Северное 4 на северо-восточном фланге Октябрьского месторождения Норильского рудного поля

Номер по порядку	Au	Ag	Сумма	Пробность, ‰
25	19,66	79,22	98,88	199
26	19,65	79,66	99,31	198
27	18,68	80,97	99,65	187
28	18,11	82,43	100,54	180
29	13,50	87,94	101,44	133
30	13,33	86,49	99,82	134
31	12,82	86,64	99,46	129
32	12,28	87,45	99,73	123
33	12,12	85,91	98,03	124
34	10,97	87,90	98,87	111
35	9,56	89,23	98,79	97
36	6,98	92,39	99,37	70
37	4,25	94,00	98,25	43
Средний состав	12,89	86,46	99,35	130

Примечание. Pt, Pd, Cu, Hg не обнаружены.

изоструктурен атакамит $Cu^{2+}_2(OH)_3Cl$. Содержание меди и никеля изменчиво незакономерно; цинком несколько обогащен хиббингит, бедный марганцем. Реакция замещения магнетита хиббингитом (реакция восстановления) прошла, вероятно, в кислой среде, возможно, при участии углеводородов и/или водорода: $2Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4 + 3HCl + H_2O + 2H_2 \rightarrow 3Fe^{2+}_2(OH)_3Cl$.

Таблица 6

Химический состав (масс.%) сидерита (46–51) из метаморфизованных сульфидных руд рудного тела Северное 4 на северо-восточном фланге Октябрьского месторождения Норильского рудного поля

Компоненты	46	47	48	49	50	51
FeO	64,38	61,26	61,16	61,20	57,36	42,80
MnO	0,24	0,30	0,37	0,49	1,33	13,70
MgO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
CaO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0,09
CoO	0,19	0,26	0,32	0,19	0,32	0,26
CuO	0,14	0,14	0,13	нпо	2,23	4,74
NiO	нпо	нпо	нпо	нпо	0,26	0,19
ZnO	нпо	нпо	нпо	нпо	0,21	нпо
Сумма	61,95	61,96	61,98	61,88	61,71	61,78
Число атомов в формуле						
Fe	0,991	0,989	0,987	0,988	0,934	0,697
Mn	0,004	0,005	0,006	0,008	0,022	0,226
Ca	–	–	–	–	–	0,002
Co	0,003	0,004	0,005	0,003	0,005	0,004
Cu	0,002	0,002	0,002	–	0,032	0,068
Ni	–	–	–	–	0,004	0,003
Zn	–	–	–	–	0,003	–
Сумма	1					
CO_3	1					

Примечание. Pb, Cd не обнаружены.

Сидерит и марганцовистый сидерит. Во многих псевдоморфозах по магнетиту агрегаты хиббингита окружает сидерит, местами с реликтами магнетита (рис. 5, *А*). Относительно редко псевдо-

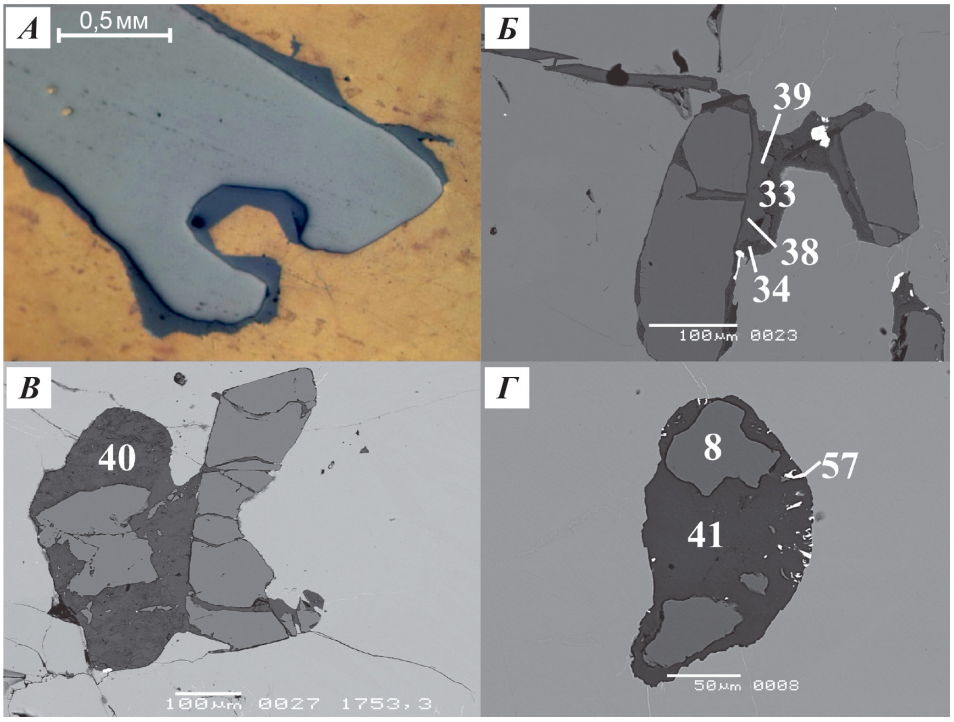

Рис. 4. Псевдоморфозы хиббингита по магнетиту и прилегающим сульфидам Cu-Fe-Ni (*А*), в отраженном свете при одном николе; овальные кристаллы и прожилки магнетита в сульфидной матрице, вокруг магнетита каймы замещения хиббингита (темно-серое, ан. 38, 39) и марганцовистого хиббингита (черно-серое, ан. 44, 45) с включениями звягинцевита (белое) (*Б*); частичная псевдоморфоза хиббингита (черное, ан. 40) по брекчированному магнетиту, белое — звягинцевит (*В*); реликты магнетита (ан. 8) среди хиббингита (черное, ан. 41), в хиббингите синтенетичные включения звягинцевита (белое, ан. 57) (*Г*); *Б*, *В*, *Г* — в отраженных электронах

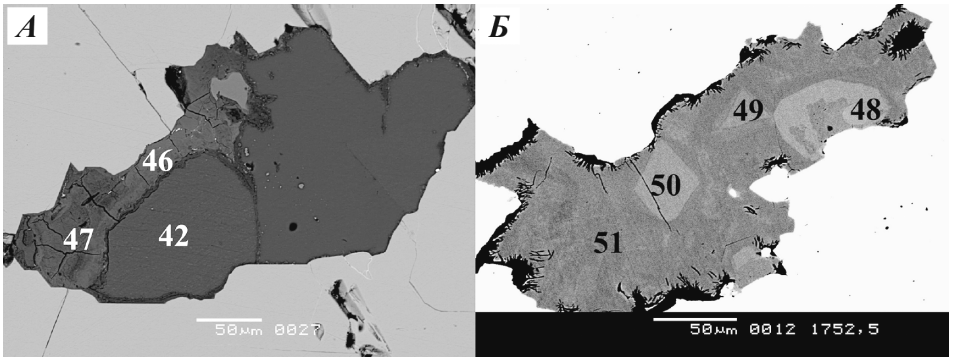

Рис. 5. Псевдоморфоза хиббингита (темно-серое, ан. 42) и сидерита (ан. 46, 47) по магнетиту, в сульфидной матрице (*А*); псевдоморфоза сидерита по магнетиту, в ядрах кристаллов — более светлый сидерит (ан. 48, 49, 50), во внешних зонах — более темный марганцовистый сидерит (ан. 51), вдоль контактов с сульфидной матрицей вростки пластин позднего гизингерита (черное) (*Б*); *А*, *Б* — в отраженных электронах

морфозы по магнетиту и по сульфидам Cu-Fe-Ni целиком слагает сидерит. Иногда это срастания зональных и сложнозональных кристаллов сидерита, в которых ядра бедного марганцем сидерита окружены марганцовистым сидеритом (рис. 5, *Б*). Размер ромбоэдрических и сложной формы кристаллов сидерита обычно <70 мкм. Большая часть сидерита бедна марганцем (табл. 6, ан. 46–50). Обогащенный марганцем сидерит содержит до 4 масс.% Cu (табл. 6, ан. 51).

Реакция замещения магнетита ассоциацией хиббингита и сидерита — реакция восстановления, вероятно, прошла в кислой (углекислой) среде, возможно, при участии водорода: $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4 + HCl + CO_2 + H_2 \rightarrow Fe^{2+}{}_2(OH)_3Cl + Fe^{2+}[CO_3]$.

Гипогенный фосгенит. Фосгенит — хлорид-карбонат свинца $Pb_2[Cl_2/CO_3]$ — типичный гипергенный минерал зоны окисления сульфидных свинцовых руд [Anthony et al., 2003]. Встретить гипергенный минерал среди невыветрелых руд на глубине >1750 м от поверхности маловероятно. Возможно, это первая находка гипогенного фосгенита. Фосгенит глубоких горизонтов Октябрьского месторождения слагает псевдоморфозы по галениту в срастании с хиббингитом или с беспримесным звягинцевитом и хиббингитом (рис. 6, *А*, *Б*). Размер этих псевдоморфоз небольшой, поскольку таков размер выделений исходного галенита. Изученный стехиометричный по составу фосгенит содержит существенные примеси Cu, Fe и Ni, изоморфно замещающих Pb, и некоторое количество S, изоморфно замещающей Cl (табл. 7, ан. 52–55). Содержание в минерале кислорода, достаточно точно отвечающее его формуле, подтверждено анализом с помощью электронного микрозонда. Реакция замещения галенита фосгенитом, вероятно, прошла в кислой–углекислой среде: $2PbS + 2HCl + CO_2 + H_2O \rightarrow Pb_2[Cl_2/CO_3] + 2H_2S\uparrow$.

Метаморфогенно-гидротермальный беспримесный звягинцевит. Звягинцевит — интерметаллид палладия и свинца $(Pd, Pt, Au)_3(Pb, Sn)$, в котором обычно часть Pd замещена Pt и Au, а часть Pb замещена Sn, был открыт в норильских сульфидных рудах И.В. Муравьевой [Генкин и др., 1966]. Кристаллы звягинцевита редки, кубической формы [Gebhard, Schlüter, 1996; Nekrasov et al., 2005]. По составу существует непрерывный ряд от звягинцевита

Таблица 7

Химический состав (масс.%) фосгенита (52–55) из метаморфизованных сульфидных руд рудного тела Северное 4 на северо-восточном фланге Октябрьского месторождения Норильского рудного поля

Компоненты	52	53	54	55
Pb	66,67	61,02	56,65	56,46
Fe	3,06	4,43	3,46	3,86
Cu	1,34	4,90	7,57	6,53
Ni	1,48	нпо	1,26	1,68
Co	нпо	нпо	нпо	0,14
Cl	14,18	15,18	16,35	16,36
S	0,61	0,87	0,46	0,61
Сумма	87,34	86,40	85,75	85,64
Число атомов в формуле				
Pb	1,53	1,30	1,15	1,14
Fe	0,26	0,35	0,26	0,29
Cu	0,10	0,34	0,50	0,43
Ni	0,12	–	0,09	0,12
Co	–	–	–	0,01
Сумма	2,01	1,99	2,00	1,99
Cl	1,90	1,89	1,94	1,93
S	0,09	0,12	0,06	0,08
CO_3	1			

Примечание. Zn, Br, Se — не обнаружены.

до атокита $(Pd,Pt)_3Sn$, содержание платины в звягинцевите до 13 масс.% и более, олова — до 8 масс.% [Laflamme, 1976; Дистлер и др., 1999; Oberthűr et al., 2003; Nekrasov et al., 2005; Спиридонов, 2010, 2020б, 2021б; Мочалов, Якубович, 2018]. Установлено, что Pb в звягинцевите изоморфно замещают также Bi, Te, Sb, Hg, Cd, Ge [Szyman´ski et al., 1997; Junge et al., 2014; Спиридонов и др., 2015, 2019а, б]. Такой же звягинцевит описан выше в рассматриваемых рудах. Подавляющая часть звягинцевита в норильских и йоко-довыренских сульфидных Co–Cu–Ni рудах — послемагматическое пневматолитовое образование [Спиридонов, 2010; Спиридонов и др., 2015, 2019а,б, 2020б].

В метаморфизованных сульфидных рудах глубоких горизонтов северо-восточного фланга Октябрьского месторождения развит иной тип звягинцевита — метаморфогенно-гидротермальный беспримесный звягинцевит в гнездах хиббингита и сидерита (рис. 4, *В, Г;* 7*;* 8, *А*). Размер выделений такого звягинцевита обычно <40 мкм. Границы между звягинцевитом и хиббингитом — индукционные поверхности совместного роста. По этой причине форма выделений звягинцевита, как правило, неправильная, нередко уплощенная. Редкие кубические кристаллы звягинцевита включены в сидерит (рис. 8, *А*). Выделения звягинцевита обычно тяготеют к контакту сульфидной матрицы и гнезд хиббингита, при этом звягинцевит нередко растет перпендикулярно подложке (рис. 4, *Г*). Беспримесный звягинцевит активно замещает пневматолитовый полярит (рис. 2, *Г*). Вероятно, за счет вещества пневматолитового полярита и возникла большая часть описанного метаморфогенно-гидротермального безпримесного звягинцевита. Состав этого звягинценита близок к Pd_3Pb, вариации состава от $Pd_{3.01}Pb_{0.99}$ до $Pd_{2.99}Pb_{1.01}$ (табл. 8, ан. 56–62). Единственный элемент-примесь — кадмий, это характерный элемент метаморфогенно-гидротермальных образований [Спиридонов, Гриценко, 2009], установлен в единичных анализах звягинцевита в количестве <0,5 масс.%.

Таблица 8

Химический состав (масс.%) метаморфогенно-гидротермального звягинцевита (56–62) из метаморфизованных сульфидных руд рудного тела Северное 4 на северо-восточном фланге Октябрьского месторождения Норильского рудного поля

Компоненты	56	57	58	59	60	61	62
Pd	60,92	60,30	60,18	61,13	59,72	60,27	59,14
Pb	38,97	38,78	38,88	38,74	38,04	39,30	38,56
Cd	нпо	нпо	нпо	0,45	0,43	нпо	нпо
Сумма	99,89	99,08	99,06	100,32	98,19	99,57	97,70
Число атомов в формуле в расчете на 4 атома							
Pd	3,011	3,007	3,003	3,002	2,999	2,996	2,991
Pb	0,989	0,993	0,997	0,977	0,981	1,004	1,009
Cd	–	–	–	0,021	0,020	–	–
Pb + Cd	0,989	0,993	0,997	0,998	1,001	1,004	1,009

Примечание. Pt, Ru, Os, Ir, Au, Ag, Cu, Sn,As, Sb, Bi, Te не обнаружены.

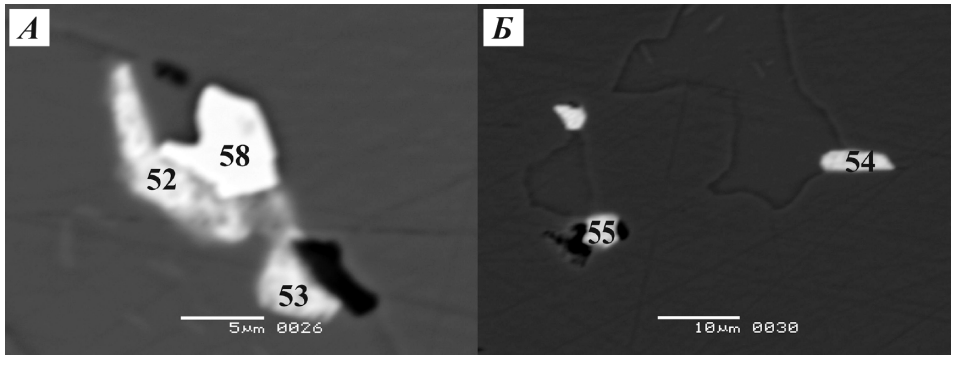

Рис. 6. Полиминеральная псевдоморфоза по галениту — фосгенит (ан. 52, 53), звягинцевит (белое, ан. 58) и хиббингит (черное), в матрице сульфидов Cu-Fe-Ni (*А*); псевдоморфозы фосгенита (светлые, ан. 54, 55) и хиббингита (черное) по галениту, в матрице сульфидов Cu-Fe-Ni (*Б*); *А, Б* — в отраженных электронах

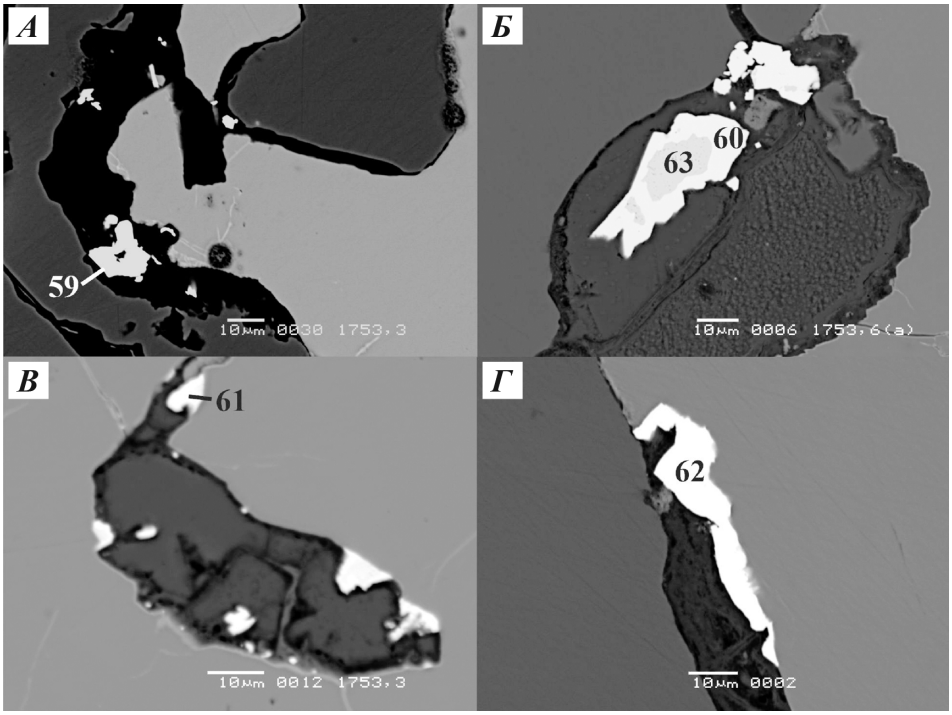

Рис. 7. Звягинцевит (белое, ан. 59) в агрегате хиббингита (черное) в матрице сульфидов (светло-серое) (*А*); звягинцевит (белое, ан. 60) с включениями серебра (ан. 63) в агрегате хиббингита; слева — магнетит, справа — сульфидная матрица (*Б*); звягинцевит (белое, ан. 61) в псевдоморфозах хиббингита (темно-серое) и сидерита (черное) по магнетиту в сульфидной матрице (*В*); звягинцевит (белое, ан. 62) и хиббингит (черное) на контакте магнетита и сульфидной матрицы(*Г*); *А, Б, В, Г* — в отраженных электронах

Метаморфогенно-гидротермальное беспримесное серебро. Почти все выделения беспримесного звягинцевита среди хиббингита и сидерита содержат включения беспримесного серебра (рис. 7, *Б*; 8, *А*) или звягинцевит окружает выделения такого серебра (рис. 8, *Б*). Беспримесное серебро слагает метасомы и микропрожилки, обычно совместно со сфалеритом в брекчированных агрегатах путоранита (рис. 8, *В, Г*). В составе этого серебра Au, Cu, Hg, Sb, Bi, Pd не обнаружены. Химический состав минерала (масс.%): ан. 63 — Ag 100,82; ан. 64 — Ag 100,64; ан. 65 — Ag 99,77; ан. 66 — Ag 99,60; ан. 67 — Ag 99,18; ан. 68 — Ag 98,70; ан. 69 — Ag 98,68%.

Метаморфогенно-гидротермальноый Cd-сфалерит. Сфалерит в виде небольших (<60 мкм) скелетных кристаллов развит у контактов гнезд хиббингита и окружающей сульфидной матрицы и слагает в ней обособленные метасоматические вростки и прожилки, нередко совместно с беспримесным серебром (рис. 8, *В, Г*). Характерная особенность сфалерита — повышенное содержание кадмия (1,7–2,2 масс.% Cd), а также Cu, наличие малых примесей Ge, Ni и Co (табл. 9, ан. 70–76). Кадмием относительно обогащен наиболее железистый метаморфогенно-гидротермальный сфалерит, тогда как для обычного сфалерита гидротермального генезиса характерено накопление кадмия в наименее железистых разновидностях.

Более поздняя метаморфогенно-гидротермальная минерализация. Описанные выше образования местами несколько брекчированы и в них развиты более поздние метаморфогенно-гидротермальные гизингерит $(Fe^{3+}_{3.81}Mg_{0.12}Fe^{2+}_{0.07})_4[(OH_{7.89}Cl_{0.11})_8/(Si_{3.81}Fe^{3+}_{0.19})_4O_{10}]\cdot 4(H_2O)$, борнит $(Cu_{4.96}Ag_{0.02})_{4.98}Fe_{1.03}S_{3.99}$ и барит $(Ba_{0.984}Sr_{0.016})[SO_4]$ (рис. 5, *Б;* 9, *А, Б*). Местами руды пронизаны волосовидными кри-

Таблица 9

Химический состав (масс.%) сфалерита (70–76) из метаморфизованных сульфидных руд рудного тела Северное 4 на северо-восточном фланге Октябрьского месторождения Норильского рудного поля

Компоненты	70	71	72	73	74	75	76
Zn	56,85	57,98	56,80	57,01	57,58	56,81	60,92
Fe	6,72	6,33	6,15	6,10	6,02	5,91	2,86
Cd	2,17	2,04	2,06	1,95	1,84	1,75	1,69
Cu	0,70	1,16	0,84	0,90	1,19	2,06	0,92
Ni	нпо	0,17	0,23	0,11	0,14	0,25	0,11
Co	нпо	нпо	0,11	0,12	нпо	нпо	нпо
Ge	нпо	нпо	0,43	0,44	нпо	нпо	0,36
S	32,72	33,27	32,71	32,65	32,91	32,89	32,72
Сумма	99,16	100,95	99,33	99,28	99,68	99,67	99,58
Число атомов в формуле							
Zn	0,852	0,854	0,851	0,854	0,858	0,847	0,914
Fe	0,118	0,109	0,108	0,107	0,105	0,103	0,050
Cd	0,019	0,017	0,018	0,017	0,016	0,015	0,015
Cu	0,011	0,018	0,013	0,014	0,018	0,032	0,014
Ni	–	0,003	0,004	0,002	0,002	0,004	0,002
Co	–	–	0,002	0,002	–	–	–
Ge	–	–	0,006	0,006	–	–	0,005
Сумма	1,000	1,001	1,002	1,002	0,999	1,001	1,000
S	1,000	0,999	0,998	0,998	1,001	0,999	1,000

Примечание. Mn, Hg, Ga, Sn, Se не обнаружены.

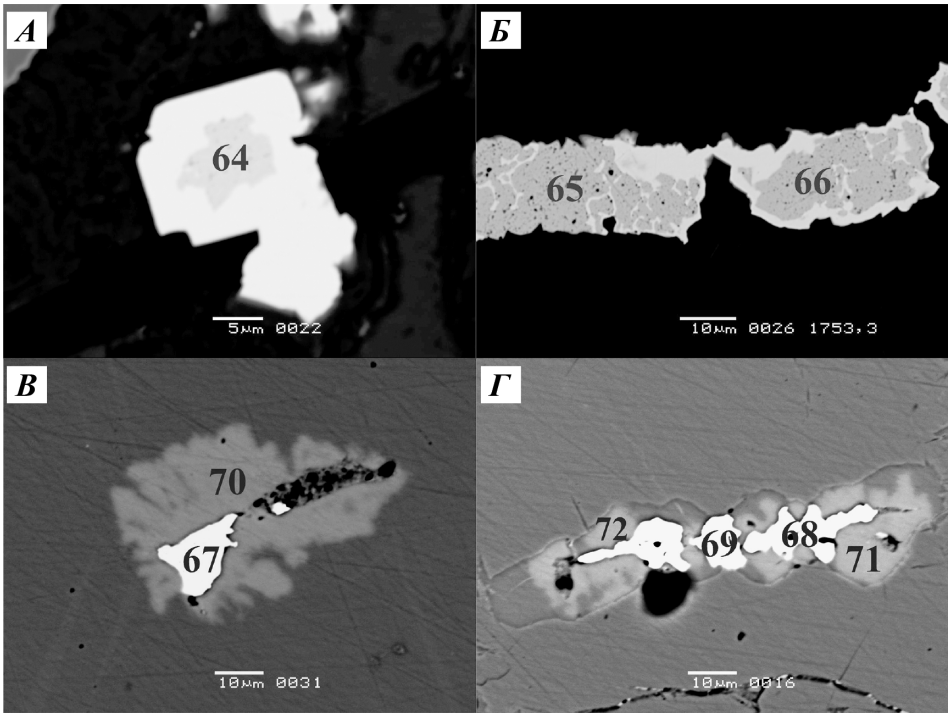

Рис. 8. Кубический кристалл звягинцевита (белое) с включением серебра (ан. 64) в матрице сидерита (*А*); срастание серебра (серое, ан. 65, 66) и звягинцевита (светлое), на серебре черные точки — акантит, возникший за счет поглощения серы из воздуха после изготовления шлифа(*Б*); скелетный сфалерит (ан. 70) и серебро (белое, ан. 67) в матрице путоранита (*В*); прожилок сфалерита (ан. 71, 72) и серебра (белое, ан. 68, 69) в матрице путоранита (*Г*); *А, Б, В, Г* — в отраженных электронах

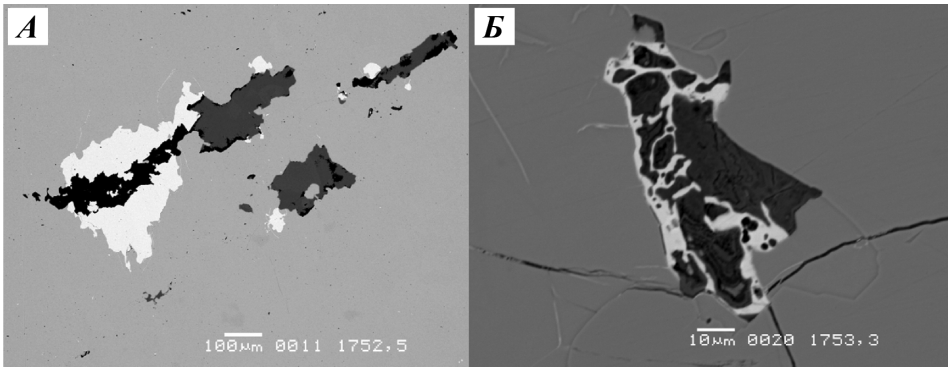

Рис. 9. Поздние борнит (белое) и гизингерит (черное) замещают хиббингит (темно-серое) и матрицу путоранита (*А*); поздний барит (светло-серое) замещает брекчированный хиббингит (черно-серое). В матрице путоранита тонкие просечки гизингерита (черное) (*Б*); *А, Б* — в отраженных электронах

волинейными прожилками борнита. Минеральная ассоциация с гизингеритом возникла при повышенной фугитивности O_2.

Заключение. На глубоких горизонтах (>1750 м) северо-восточного фланга Октябрьского месторождения Норильского рудного поля рудное тело Северное 4 слагают уникальные магматогенные руды. Это агрегаты путоранита $[(Fe_{17.6–17.9}Ni_{0.4–1.1}Co_{0–0.1})_{18–19}Cu_{15.8–17.0}]_{35}S_{32}$ с решеткой ламеллей распада моихукита $[(Fe_{17.8–18.0}Ni_{0.2–0.3}Co_{0–0.1})_{18.2–18.3}Cu_{17.7–17.8}]_{36}S_{32}$, пентландита $(Ni_{4.41}Fe_{4.36}Co_{0.23})_9S_8$, подчиненных марганецсодержащего магнетита и галенита. Руды содержат пневматолитовые станнопалладинит Pd_5CuSn_2, полярит Pd(Bi,Pb), плюмбополярит Pd(Pb,Bi), тетраферроплатину Pt_2Fe(Fe,Cu,Ni), туламинит Pt_2Fe(Cu,Fe,Ni) и кюстелит (Ag,Au). В тектонизированных и метаморфизованных рудах развиты обильный борнит и магнетит. Послеборнитовые образования представлены агрегатами хиббингита и марганцовистого хиббингита $(Fe^{2+},Mn^{2+})_2(OH)_3Cl$, сидерита и марганцовистого сидерита $(Fe^{2+},Mn^{2+})[CO_3]$, замещавшими магнетит и сульфиды Cu–Fe–Ni. Беспримесные звягинцевит Pd_3Pb и серебро слагают сингенетичные включения в агрегатах хиббингита и сидерита. Беспримесный звягинцевит замещает и пневматолитовый полярит, за счет вещества которого, вероятно, и возник. Этот звягинцевит резко отличен от пневматолитового звягинцевита отсутствием в его составе Pt, Sn, Bi, Sb, Hg. Впервые обнаруженный гипогенный фосгенит $Pb_2[Cl_2/CO_3]$ слагает псевдоморфозы по галениту, иногда в срастании с хиббингитом.

Описанная новая в норильских рудах минеральная низкотемпературная метаморфогенно-гидротермальная ассоциация возникла при участии углекисло-хлоридных растворов в восстановительных условиях. Более поздние гизингерит, борнит, барит, замещающие хиббингит и сидерит, возникли при повышенной фугитивности O_2.

Благодарности. Авторы благодарны Т.Л. Евстигнеевой за ряд существенных критических замечаний.

Финансирование. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Будько И.А., Изоитко В.М., Кулагов Э.А., Митенков Г.А. Макинавит и валлериит в рудах Норильска и Талнаха // Уч. Зап. НИИГА. Рег. Сер. 1966. Вып. 5. С. 203–209.

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

Генкин А.Д., Муравьева И.В., Тронева Н.В. Звягинцевит, природное интерметаллическое соединение палладия, платины, свинца и олова // Геология рудных месторождений. 1966. Т. 8, № 1. С. 94–99.

Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 89 с.

Годлевский М.Н., Шумская Н.И. Халькопирит-миллеритовые руды месторождения Норильск I // Геология рудных месторождений. 1960. Т. 2, № 6. С. 61–72.

Горяинов И.Н., Аплонов В.С. Региональная гидротермальная деятельность на северо-западе Сибирской платформы // Геология и геофизика. 1980. Т. 21, № 7. С. 35–43.

Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кабри Л.Дж. и др. Платиновые руды Норильских расслоенных интрузивов: соотношение магматического и флюидного концентрирования благородных металлов // Геология рудных месторождений. 1999. Т. 41, № 3. С. 241–265.

Золотухин В.В. О низкотемпературных метасоматитах, связанных с процессами серпентинизации в норильских рудоносных трапповых интрузиях // Геология и петрология интрузивных траппов Сибирской платформы. М.: Наука, 1970. С. 179–186.

Золотухин В.В., Васильев Ю.Р., Смекалин А.Г., Бакуменко И.Т. Бабингтонит-пренит-пумпеллиитовая парагенетическая ассоциация в метасоматитах Норильска // Мат-лы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. 5. Новосибирск: Наука, 1967. С.218–251.

Изоитко В.М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. 582 с.

Кулагов Э.А., Евстигнеева Т.Л., Юшко-Захарова О.Е. Новый сульфид никеля — годлевскит // Геология рудных месторождений. 1969. Т. 11, № 3. С. 115–121.

Люлько В.А., Амосов Ю.Н., Душаткин А.Б. Тектоника, рудоконтролирующие структуры и металлогеническое районирование Игарско-Норильского региона. Металлогения Сибири. Т. 2. Новосибирск: Наука, 1987. С. 143–149.

Маслов Г.Д. Тектоника Игарско-Норильского района и рудоконтролирующие структуры // Тектоника Сибири. Т. 2. Новосибирск: Наука, 1963. С. 336–350.

Мочалов А.Г., Якубович О.В. Звягинцевит $(Pd, Pt)_3Pb$ как новый $^{190}Pt–^{4}He$ геохронометр // Методы и геологические результаты изучения изотопных геохронометрических систем минералов и пород. М.: ИГЕМ РАН, 2018. С. 220–222.

Рябов В.В. Некоторые особенности минералогии метасоматитов из ореола Талнахской дифференцированной рудоносной интрузии (северо-запад Сибирской платформы) // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. 8. Новосибирск: Наука, 1975. С. 107–147.

Спиридонов Э.М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. 2010. Т. 51, № 10. С. 52–79.

Спиридонов Э.М. Голотип высоцкита — метаморфогенно-гидротермальный высоцкит (Pd,Ni)S месторождения Норильск I // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2021а. № 2. С. 79–86.

Спиридонов Э.М. Новый метаморфогенно-гидротермальный генетический тип звягинцевита Pd_3Pb // Докл. РАН. 2021б. Т. 498, № 1. С. 66–68.

Спиридонов Э.М., Беляков С.Н., Иванова Ю.А. и др. Платинистый высоцкит с обратной зональностью и скелетный куперит из метаморфизованных сульфидных руд восточного фланга Октябрьского месторождения, Норильское рудное поле // Зап. РМО. 2020а. Ч. 149, вып. 6. С. 20–31.

Спиридонов Э.М., Беляков С.Н., Коротаева Н.Н. и др. Меньшиковит $Pd_3Ni_2As_3$ и ассоциирующие минералы сульфидных руд восточного фланга Октябрьского месторождения, Норильское рудное поле // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2020б. № 4. С. 22–29.

Спиридонов Э.М., Голубев В.Н., Грищенко Ю.Д. Изотопный состав свинца галенита, алтаита и интерметаллидов палладия сульфидных руд Норильского рудного поля // Геохимия. 2010. № 8. С. 1–10.

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

Спиридонов Э.М., Кулагов Э.А., Серова А.А. и др. Генетическая минералогия Pd, Pt, Au, Ag и Rh в норильских сульфидных рудах // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57, № 5. С. 447–476.

Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Анастасенко Г.Ф. и др. Метавулканиты пренит-пумпеллиитовой и цеолитовой фаций трапповой формации Норильского района Сибирской платформы. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000. 212 с.

Спиридонов Э.М., Орсоев Д.А., Арискин А.А. и др. Hg- и Cd-содержащие минералы Pd, Pt, Au, Ag сульфидоносных базитов и гипербазитов Йоко-Довыренского интрузива в байкалидах Северного Прибайкалья // Геохимия. 2019а. Т. 64, № 1. С 43–58.

Спиридонов Э.М., Орсоев Д.А., Арискин А.А. и др. Германийсодержащие минералы Pd — палладогерманид Pd_2Ge, Ge-паоловит $Pd_2(Sn,Ge)$, звягинцевит сульфидоносных анортозитов Йоко-Довыренского интрузива, Прибайкалье // Геохимия. 2019б. Т. 64, № 5. С. 554–558.

Степанов В.К., Туровцев Д.М. Многофакторные модели медно-никелевых месторождений норильского типа // Тр. ЦНИГРИ. 1988. Вып. 223. С. 86–94.

Филимонова А.А., Евстигнеева Т.Л. Путоранит и никелистый путоранит — новые минералы из группы халькопирита // Зап. ВМО. 1980. Ч. 109. Вып. 3. С. 335–341.

Филимонова А.А., Муравьева И.В., Евстигнеева Т.Л. Минералы группы халькопирита медно-никелевых руд Норильских месторождений // Геология рудных месторождений. 1974. Т. 16, № 5. С. 36–45.

Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. Handbook of Mineralogy. Vol. V. Borates, Carbonates, Sulfates. Mineral Data Publishing, Tucson: AZ, 2003. 813 p.

Buchwald V.F., Koch C.B. Hibbingite $(Fe_2(OH)_3Cl)$, a chlorine-rich corrosion product in meteorites and ancient iron objects // Meteoritics. 1995. Vol. 30. P. 493.

Gebhard G., Schlüter J. Zvyagintsevite aus Siberian // Lapis. 1996. Bd. 21, N 10. S. 47.

Junge M., Oberthür T., Melcher F. Cryptic variation of chromite chemistry, platinum group element and platinum group mineral distribution in the UG-2 chromitite: an example from the Karee Mine, Western Bushveld Complex, South Africa // Econ. Geol. 2014. Vol. 109. P. 795–810.

Laflamme J.H.G. Zvyagintsevite from Stillwater. CANMET. 1976. Inter. Rep.

Nekrasov I.Y., Lennikov A.M., Zalishchak B.L. et al. Compositional variations in platinum-group minerals and gold, Konder alkaline-ultrabasic massif, Aldan Shield, Russia // Canad. Mineral. 2005. Vol. 43. P. 637–654.

Oberthűr T., Weiser T.W., Gast L., Kojonen K. Geochemistry and mineralogy of platinum-group elements at Hartley platinum mine, Zimbabwe. 1. Primary distribution patterns in pristine ores of the Main Sulfide Zone of the Great Dyke // Mineral. Deposita. 2003. Vol. 38. P. 327–343.

Philpotts A.R., Ague J.J. Principles of igneous and metamorphic petrology. Cambridge University Press, 2009. 667 p.

Saini-Eidukat B., Kucha H., Keppler H. Hibbingite, γ-$Fe_2(OH)_3Cl$, a new mineral from the Duluth Complex, Minnesota, with implications for the oxidation of Fe-bearing compounds and the transport of metals // Amer. Mineral. 1994. Vol. 79. P. 555–561.

Sainti-Eidukat B., Rudashevsky N.S., Polozov A.G. Evidence for hibbingite — kempite solid solution // Mineral. Mag. 1998. Vol. 62. P. 251–255.

Spiridonov E.M., Serova A.A., Kulikova I.M. et al. Metamorphic-hydrothermal Ag-Pd-Pt mineralization in the Noril'sk sulfide ore deposit, Siberia // Canad. Mineral. 2016. Vol. 54. P. 429–452.

Szyman´ski J.T., Cabri L.J., Laflamme J.H.G. The crystal structure and calculated powder-diffraction data for zvyagintsevite, Pd_3Pb // Canad. Mineral. 1997. Vol. 35. P. 773–776.

Статья поступила в редакцию 19.10.2021,
одобрена после рецензирования 26.10.2021,
принята к публикации 31.05.2021

УДК 555.35: 551.79 (268.45)

ПОЗДНЕЛЕДНИКОВЫЕ ГЛЯЦИОМОРСКИЕ И ГОЛОЦЕНОВЫЕ МОРСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ В ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ БАРЕНЦЕВА МОРЯ: СТРОЕНИЕ, СОСТАВ, МОЩНОСТЬ, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Олег Григорьевич Эпштейн[1]✉, Александр Григорьевич Длугач[2], Анатолий Васильевич Старовойтов[3]

[1] Геологический институт РАН, Москва, Россия; ogepshtein@mail.ru✉
[2] ОАО «Арктические морские инженерно-геологические экспедиции» Росгеологии, Мурманск, Россия; aldlugach@rambler.ru
[3] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; starovoytov_msu@mail.ru

Аннотация. Геолого-геофизические данные показывают, что в восточной части Баренцева моря голоценовые морские и позднеледниковые гляциоморские осадки представляют сейсмостратиграфические комплексы (ССК) ССКI и ССКII. Сложенные гляциальным минеральным веществом отложения ССКII образовались при дегляциации Баренцевоморского шельфа, а осадки ССКI возникли в условиях открытого морского бассейна и являются терригенными. Особенности строения, состава и мощностей отложений ССКII определяются условиями таяния деградирующих ледниковых масс и характером возникших бассейнов седиментации, а осадков ССКI — гидродинамическим фактором и частично процессами последней гляциоэвстатической морской трансгрессии.

Ключевые слова: Баренцево море, гляциоморские–морские осадки, позднеледниковье, голоцен, сейсмостратиграфический комплекс, мощность отложений

Для цитирования: *Эпштейн О.Г., Длугач А.Г., Старовойтов А.В.* Позднеледниковые гляциоморские и голоценовые морские отложения в восточной части Баренцева моря: строение, состав, мощность, условия образования // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 3. С. 83–88.

LATE GLACIAL GLACIOMARINE AND HOLOCENE MARINE SEDIMENTS IN THE EASTERN PART OF THE BARENTS SEA: STRUCTURE COMPOSITION, THICKNESS, CONDITIONS OF FORMATION

Oleg G. Epstein[1]✉, Alexander G. Dlugach[2], Anatoly V. Starovoytov[3]

[1] Geological Institute RAS, Moscow, Russia; ogepshtein@mail.ru✉
[2] OJSC "Arctic marine engineering geological expeditions" Rusgeo, Murmansk, Russia; aldlugach@rambler.ru
[3] Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; starovoytov_msu@mail.ru

Abstract. Geological-geophysical dates are showing that Holocene marine and Late Glacial glaciomarine sediments in the eastern Barents Sea represent seismostratigraphic complexes (SSC), accordingly SSCI and SSCII. The composed of glacial mineral matter sediments SSCII formed in the time of the Barents Sea shelf deglaciation, but the sediments SSCI deposited in conditions of open marine basin and are terrigenious. Features of the structure, composition and thicknesses of sediments SSCII are definite by melting conditions of degraded glacier masses and by character of originated sedimentation basins, but of sediments SSCI — by hydrodynamic factor and, partially, — by processes of last glacial eustatic marine transgression.

Keywords: Barents Sea, glaciomarine-marine sediments, Late Glacial, Holocene, seismostratigraphic complex, deposits thickness

For citation: Epstein O.G., Dlugach A.G., Starovoytov A.V. Late glacial glaciomarine and Holocene marine sediments in the eastern part of the Barents Sea: structure composition, thickness, conditions of formation. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 3: 83–88 (In Russ.).

Введение. К самым молодым этапам геологического развития Баренцева моря как типичного верхнекайнозойского гляциального шельфа относятся этапы позднеледникового[1] гляциоморского и голоценового морского осадконакопления, связанные с обстановками, соответственно, дегляциации шельфа и существования на нем открытого морского бассейна. Относительно строения, состава, мощности и условий образования отложений этих стадий, наблюдаемых в восточной части Баренцева моря, нет достаточно цельных представлений. Почти все работы, касающиеся этой проблемы, посвящены голоце-

[1] Позднеледниковье (Late Glacial) — временной интервал 14–10 тыс. лет назад [Coope, Brophy, 1972; Палеоклиматы…, 1989; Изменения …, 1999; Борисова, 2008 и др.].

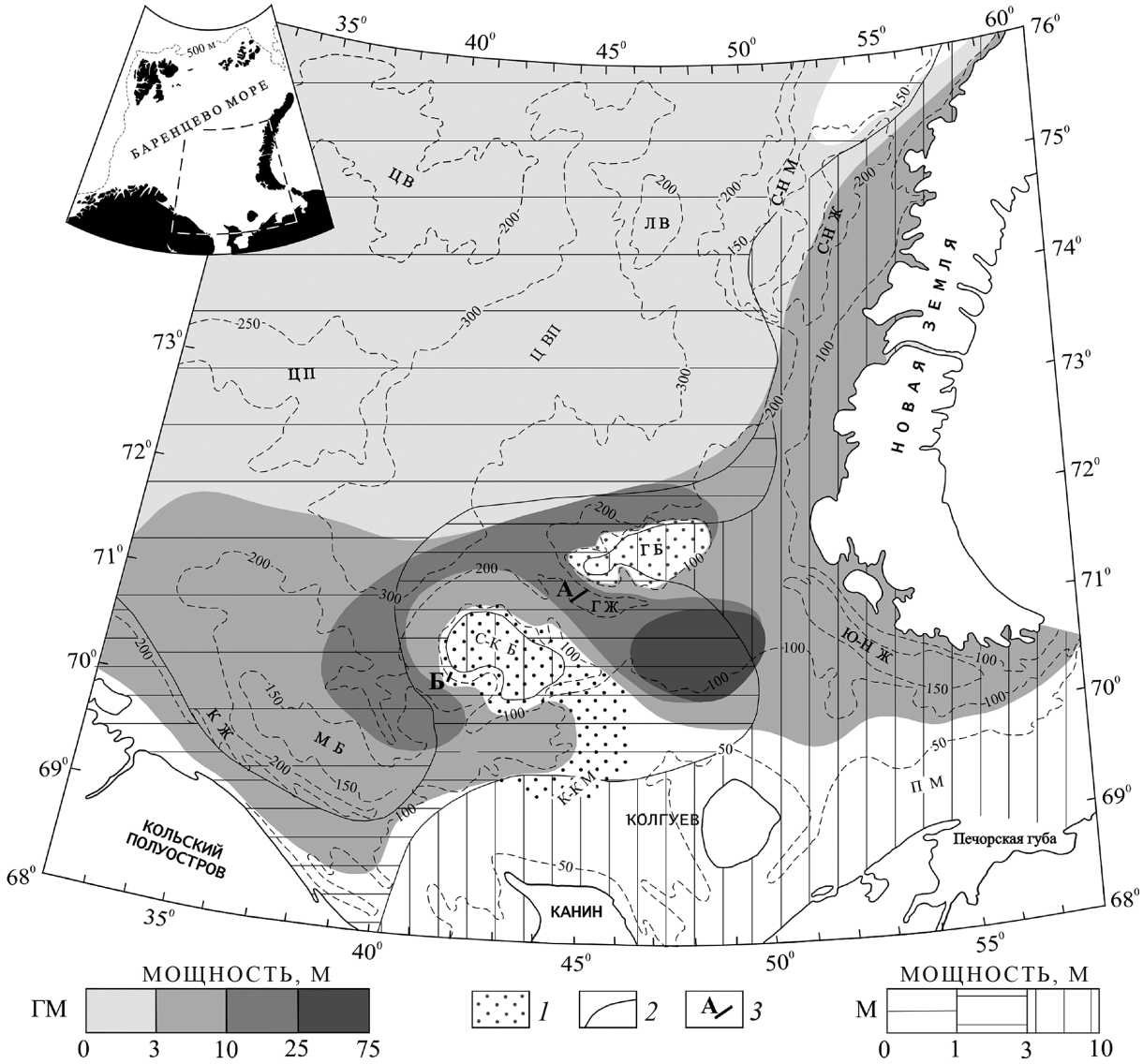

Рис. 1. Схемы мощности гляциоморских (ГМ) ССКII и морских (М) ССКI отложений в восточной части Баренцева моря: *1* — районы, где гляциоморские осадки развиты локально; *2* — граница между областями развития отложений ССКI, имеющих разную мощность; *3* — линии сейсмогеологического (*А*) и сейсмоакустического (*Б*) профилей (изображены на рис. 2)

Крупные формы рельефа морского дна: Г Б — Гусиная банка, Г Ж — Гусиный желоб, К Ж — Кольский желоб, К-К М — Канинско-Колгуевское мелководье, М Б — Мурманская банка, П М — Печорское мелководье, С-К Б — Северо-Канинская банка, С-Н Ж — Северо-Новоземельский желоб, С-Н М — Северо-Новоземельское мелководье, Ц В — Центральная возвышенность, Ц ВП — Центральная впадина, Ц П — Центральное плато, Ю-Н Ж — Южно-Новоземельский желоб. Пунктир — изобаты, м. На врезке изобата 500 м отвечает приблизительному положению бровки шельфа

новым осадкам (наиболее полно в работе [Кленова, 1960]) и лишь частично на основе малочисленных фрагментарных материалов донного опробования — позднеледниковым отложениям [Медведев, Павлидис, 1989; Павлидис и др., 1993; Мурдмаа, Иванова, 1999; Murdmaa et al., 2006]. Исследования, охватывающие полные разрезы гляциоморских–морских осадков, ограничены тематически [Polyak et al., 1995; Polyak, Mikhailov, 1996; Погодина, Тарасов, 2002] или рамками изученных районов [Gataullin et al., 2001; Эпштейн и др., 2011б].

На основе анализа и обобщения большого объема геолого-геофизической информации, в получении которой определенное участие принимали авторы статьи, впервые для восточной части Баренцева моря (и впервые для Баренцевоморского гляциального шельфа) составлены схемы мощности позднеледниковых гляциоморских и голоценовых морских отложений. Эти данные, дополненные информацией из других работ и новыми материалами авторов (в том числе иллюстративными), позволяют дать достаточно цельную картину особенностей строения, состава и закономерностей формирования гляциоморских и морских отложений в восточной части Баренцева моря.

Материалы и методы исследований. Фактические данные, на которых базируются проведенные исследования, — многочисленные материалы непрерывного сейсмоакустического профилирования (НСП) (десятки тысяч километров профилей, от-

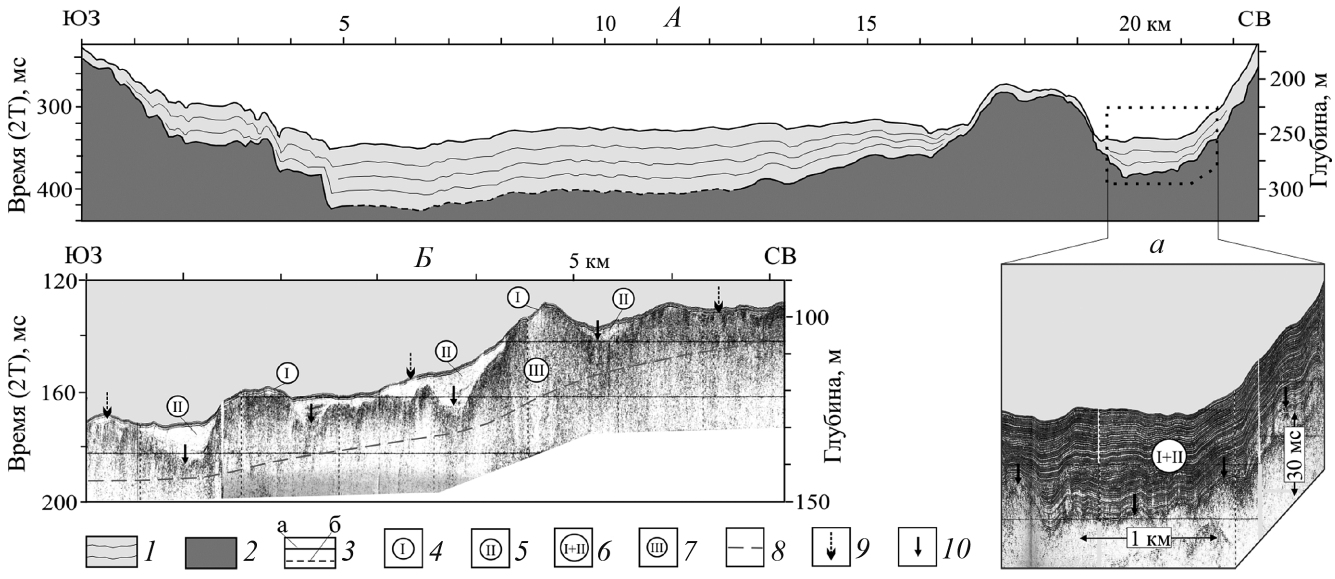

Рис. 2. Профили сейсмогеологический (*А*) (*а* — фрагмент лежащего в его основе профиля НСП) и сейсмоакустический (*Б*). Местоположение см. на рис. 1: *1* — акустически единая пачка гляциоморских—морских отложений (ССКII + ССКI) (условно показаны отдельные элементы ее слоистого строения); *2* — верхневалдайские (ССКIII) и более древние отложения нерасчлененные; *3* — границы (*а* — установленные, *б* — предполагаемые); *4–7* — сейсмостратиграфические подразделения четвертичного разреза: *4* — ССКI, *5* — ССКII, *6* — ССКII + ССКI, *7* — ССКIII; 8 — условная подошвенная граница морены ССКIII; *9–10* — знак подошвенной границы: *9* — ССКI, 10 — ССКII

работанных АМИГЭ (Мурманск), ВСЕГЕИ (Санкт-Петербург) и МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва) и инженерно-геологического бурения (многие десятки скважин, АМИГЭ (Мурманск)); местоположение скважин, наиболее значимых в аспекте обсуждаемой ниже проблемы, показано в работе [Эпштейн и др., 2014, рис. 1] и частично в [Эпштейн и др., 2011б, рис. 2, 7; Эпштейн, 2018, рис. 3].

Методика анализа данных непрерывного сейсмоакустического профилирования изложена в [Эпштейн и др., 2011а, 2014]. С использованием материалов НСП и инженерно-геологического бурения построены схемы мощности позднеледниковых и голоценовых отложений (рис. 1). Каждый ареал распределения мощности выделен по доминирующим в его пределах значениям этого параметра. При этом не учитывались сугубо локальные (на участках протяженностью до 15–20 км, т. е. <2–3 мм в масштабе схемы) значения мощности, выходящие за пределы величин, граничных для ареала. Так, например, в пределах ареала мощности позднеледниковых отложений 10–25 м, расположенного между банками Гусиной и Северо-Канинской (рис. 1), не учтены данные о непротяженном (~15 км) переуглубленном участке Гусиного желоба, где мощность осадков этого возраста достигает 45–50 м (сейсмогеологический профиль, пересекающий указанный участок, приведен на рис. 2, *А*).

Результаты исследований и их обсуждение. Согласно схеме сейсмостратиграфии четвертичных отложений в восточной части Баренцева моря [Эпштейн и др., 2011а, 2014], голоценовые морские и позднеледниковые гляциоморские отложения в рассматриваемом регионе составляют сейсмостратиграфические комплексы ССКI и ССКII соответственно.

Гляциоморские осадки ССКII, согласно результатам ускоренного масс-спектрометрического (AMS) радиоуглеродного (^{14}C) датирования раковин фораминифер и моллюсков, имеют абсолютный возраст ~12,7–9,4 тыс. лет [Polyak et al., 1995; Polyak, Mikhailov, 1996]. Эти отложения развиты регионально (рис. 1), обладают горизонтальнослоистой макротекстурой и залегают на верхневалдайской морене ССКIII несогласно, без размыва с облеканием неровностей ее кровли [Эпштейн и др., 2011а, б; 2014] (рис. 2, *А*) (профили НСП, один из которых составляет основу рис. 2, *А*, а другой показан на рис. 2, *Б*, выполнены в высокочастотном варианте и детально показывают строение отложений ССКII и ССКI, но при этом нижняя в разрезе отражающая граница представлена кровлей морены ССКIII; в районах расположения профилей мощность верхневалдайской морены составляет 10–25 м [Эпштейн и др., 2019]).

Гляциоморские отложения ССКII — сформированные в морском бассейне осадки, сложенные вытаявшим из деградировавших ледниковых масс минеральным веществом, которые почти исключительно потоками субгляциальных талых вод выносилось в прилегающую морскую акваторию. Среди этих осадков развиты преимущественно тонкие глины (фракция <0,01 мм составляет 72–95%), выделенные как гляциосуспензиты в работе [Эпштейн, Лаврушин, 2003], где показаны особенности их образования. Гляциосуспензиты образуют слои мощностью от нескольких сантиметров до 10–20 см, в основании изредка содержат преимущественно

миллиметровые мелкоалевритовые слойки. В гляциосуспензитах встречаются неокатанные угловатые обломки пород и мягких очертаний суглинистые комочки размером, как правило, до 1–2 см [Эпштейн, Лаврушин, 2003; Эпштейн и др., 2011б] — так называемые тилловые пеллеты [Ovenshine, 1970], или просто пеллеты [Syvitski, 1989]. Последние по составу аналогичны матриксу морен [Эпштейн, Лаврушин, 2003; Эпштейн и др., 2011б] и представляют собой фрагменты сформированной в леднике уплотненной смеси минеральных частиц, лишенной ледового компонента [Syvitski, 1989]. Именно о такой внутриледниковой природе пеллет свидетельствуют, как представляется, наши данные, полученные при изучении керна из скважины 32 (расположена южнее Гусиной банки в пределах ареала гляциоморских отложений мощностью 25–75 м (рис. 1); ее местоположение точнее указано в [Эпштейн и др., 2014, рис. 1; Эпштейн, 2018, рис. 3]). В разрезе этой скважины, вскрывшей 72-метровую толщу позднеледниковых осадков, в интервале 60–61 м в одном из слоев гляциосуспензита наблюдалась уникально крупная пеллета — кусок суглинка, на срезе керна имеющий размер почти 3×6 см при сложной, с плавными очертаниями форме. Этот кусок суглинка включает несколько обломков пород гравийной размерности и литологически ничем не отличается от фрагмента типичной морены. Источниками пеллет, как и упомянутых ранее обломков пород, содержащихся в гляциосуспензитах, служат айсберги [Ovenshine, 1970; Syvitski, 1989; Эпштейн, Лаврушин, 2003; Эпштейн и др., 2011б], а в определенных обстановках — и непосредственно сами ледники. Так, по данным [Domack, Harris, 1998], в зонах у линий откалывания айсбергов ледники, подошва которых здесь приподнята над морским дном, продуцируют значительное количество пеллет. Отделившиеся от подошвы айсбергов/ледников кусочки уплотненного гляциального вещества при прохождении водной колонны эродируются, приобретая наблюдаемые плавные очертания.

Гляциосуспензиты имеют главным образом темно-серую и коричневую окраску, хотя им также свойственна и вся переходная цветовая гамма; при этом пеллеты, встречающиеся в рассматриваемых отложениях, всегда темно-серые (заметим, что темно-серая окраска присуща и матриксу плейстоценовых морен ССКIII и ССКV [Эпштейн и др., 2011б]). Темно-серые гляциосуспензиты распространены преимущественно в северной части региона (главным образом ареал гляциоморских отложений мощностью <3 м, расположенный приблизительно севернее широты Гусиной банки (рис. 1), тогда как коричневые гляциосуспензиты доминируют в южной части региона. Темно-серые и коричневые гляциосуспензиты отличаются по содержанию $C_{орг}$ (1,3–1,5 и 0,5–0,7% соответственно) и форм легкорастворимого Fe: при равном его общем количестве (1,7–2,5%) в первых доля Fe^{3+} составляет 15–20%, а во вторых — 30–50% [Эпштейн, Лаврушин, 2003].

Темно-серые гляциосуспензиты в северной части региона и коричневые в южной существенно различаются по содержанию пеллет. В первых пеллеты обычны и даже обогащают отдельные слои, а во вторых они единичны. Вышеупомянутые темно-серые гляциосуспензиты формировались почти исключительно в условиях обширного морского глубоководья при активной деградации обрамляющих ледниковых покровов в результате массового айсбергообразования. По нашему мнению, участки, где гляциосуспензиты обогащены пеллетами, маркируют вышеупомянутые зоны у линий откалывания айсбергов. В отличие от области открытого глубоководья, где мощность гляциоморских осадков составляет преимущественно <3 м, в протягивающийся вдоль Новой Земли зоне темно-серые гляциосуспензиты накапливались в условиях поставки гораздо больших масс минерального вещества, в результате чего мощность гляциоморских отложений составляет здесь 3–10 м (рис. 1).

Коричневые гляциосуспензиты в южной части региона образовались в морском водоеме, в целом несколько обедненном органическим веществом по сравнению с областью более северного глубоководья и имевшем, очевидно, опресненный характер (опресненные морские воды относительно обогащены кислородом [Хорн, 1972]) при длительном таянии ледниковых масс на банках и Канинско-Колгуевском мелководье (на банках и мелководье гляциосуспензиты сохранились в локальных западинах в области глубины моря около 90–100 м, изредка в таком же залегании и в зоне глубины моря 100–130 м (рис. 1; 2, *Б*). В южной части региона гляциоморские осадки имеют наибольшую мощность (до 75 м) при преобладающей 3–10 м (рис. 1). Эти отложения мощностью 10–25 м образуют ареал у подножий упомянутых выше банок, а осадки мощностью 25–75 м заполняют огромную котловинообразную впадину южнее Гусиной банки (рис. 1). На сейсмогеологическом профиле (рис. 2, *А*), пересекающем Гусиный желоб (район его непротяженного переуглубленного участка), видно, что на формирование мощности гляциоморских осадков, помимо отмеченного общего определяющего фактора, влияет и характер рельефа дна (т. е. локальные особенности гидродинамического режима) зоны осадконакопления.

Голоценовые морские отложения ССКI слоистые, представлены широким спектром гранулометрических типов. Особенности их распространения определяются (ранее показано в работе [Кленова, 1960]) главным образом батиметрическими условиями, т. е. гидродинамической обстановкой. Так, в общем плане в зоне глубины моря <100 м преобладают пески, за пределами этой зоны до глубины моря 130–150 м — алевриты, а в области большей глубины моря — глины [Эпштейн и др., 2011а]. Валунно-галечные отложения широко развиты на

банках и Канинско-Колгуевском мелководье в основании песчаного покрова, который с размывом (абразионные явления последней гляциоэвстатической морской трансгрессии) залегает на морене ССКIII [Эпштейн и др., 2011а].

Глины, в отличие от других типов морских осадков, залегают согласно на отложениях ССКII. Вместе с последними они образуют единую акустически слоистую пачку ССКII + ССКI [Эпштейн и др., 2011а,б; 2014] (рис. 2, *А*, *а*); при этом морские глины выделяются темным серо-зеленым цветом, содержанием фракции <0,01 мм (55–65%, по нашим данным) и $C_{орг}$ (2,4%) [Кленова, 1960]. Осадки ССКI включают редкий окатанный и неокатанный угловатый грубообломочный материал, соответственно, ледового (сезонные морские льды) и айсбергового (в северной части региона) разноса [Эпштейн, Гатауллин, 1993; Эпштейн и др., 2011б].

Общее распределение мощности морских осадков в рассматриваемом регионе в значительной мере отвечает существующей системе постоянных течений (эта система показана в [Кленова, 1960]). Так, на Гусиной и Северо-Канинской банках, Канинско-Колгуевском и Печорском мелководьях и в полосе, протягивающейся вдоль Новой Земли, мощность отложений ССКI максимальна и составляет преимущественно 3–10 м; в пределах почти всей северной (частично отмечено в [Murdmaa et al., 2006]) и западной частей региона преобладает мощность осадков <1 м (рис. 1). В районах, расположенных между этими ареалами, мощность морских отложений составляет 1–3 м.

Заключение. Таким образом, этапы позднеледникового гляциоморского и голоценового морского осадконакопления в восточной части Баренцева моря имеют существенную специфику. Формирование гляциоморских отложений в целом контролировалось особенностями процесса деградации ледниковых масс на шельфе. В условиях чрезвычайно активной и массовой поставки гляциального минерального вещества осадконакопление происходило в основном с высокой и необычайно высокой лавинной скоростью; в результате за сравнительно короткий интервал позднеплейстоценового времени возник покров гляциоморских отложений значительной мощности, особенно большой в южной части региона. Морское терригенное осадкообразование обусловлено гидродинамическим режимом рассматриваемой акватории; определенное влияние оказали и процессы гляциоэвстатической морской трансгрессии. Низкая («нормальная») скорость накопления морских отложений привела к тому, что в целом вне зоны мелководья сформировался маломощный чехол голоценовых осадков.

Финансирование. Работа выполнена в рамках темы госзадания № 0135-2919-0073.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Борисова О.К. Ландшафтно-климатические изменения в умеренных широтах Северного и Южного полушарий в последние 130 000 лет. М.: ГЕОС, 2008. 272 с.

Изменения климата и ландшафтов за последние 65 миллионов лет / Под ред. А.А. Величко. М.: ГЕОС, 1999. 260 с.

Кленова М.В. Геология Баренцева моря. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 367 с.

Медведев В.С., Павлидис Ю.А. Новые литологические и литодинамические исследования на шельфе Баренцева моря (8-й рейс научно-исследовательского судна «Профессор Штокман») // Океанология. 1984. № 1. С. 185–188.

Мурдмаа И.О., Иванова Е.В. Послеледниковая история осадконакопления в шельфовых впадинах Баренцева моря // Литология и полезные ископаемые. 1999. № 6. С. 576–595.

Павлидис Ю.А., Дунаев Н.Н., Щербаков Ф.А. Актуальные проблемы четвертичной геологии Баренцева моря // Современные процессы осадконакопления на шельфах Мирового океана / Отв. ред. Н.А. Айбулатов. М.: Наука, 1993. С. 78–93.

Палеоклиматы и оледенения в плейстоцене / Под ред. А.А. Величко, Е.Е. Гуртовой, М.А.Фаустовой. М.: Наука, 1989. 248 с.

Погодина И.А., Тарасов Г.А. Процессы седиментации и эволюция фораминифер во время последней дегляциации в Баренцевом море // Океанология. 2002. Т. 42, № 1. С. 156–160.

Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 398 с.

Эпштейн О.Г. Базальные морены. Сообщение 2. Диагностика и некоторые концепции их генетической интерпретации // Литология и полезные ископаемые. 2018. № 5. С. 444–458.

Эпштейн О.Г., Гатауллин В.Н. Литология и условия образования четвертичных отложений восточной (Приновоземельской) части Баренцева моря // Литология и полезные ископаемые. 1993. № 1. С. 118–124.

Эпштейн О.Г., Длугач А.Г., Старовойтов А.В. Сейсмостратиграфия осадочного чехла как основа прогноза инженерно-геологических условий Баренцевоморского шельфа // Инженерная геология. 2014. № 5. С. 30–41.

Эпштейн О.Г., Длугач А.Г., Старовойтов А.В. Покров отложений последнего оледенения в восточной части Баренцева моря: специфичность состава, распределения мощностей, грандиозность и необычность структурных форм // Докл. РАН. 2019. Т. 487, № 5. С. 547–550.

Эпштейн О.Г., Длугач А.Г., Старовойтов А.В., Романюк Б.Ф. Плейстоценовые отложения восточной части Баренцева моря (районы Центральной впадины и Мурманской банки). Сообщение 1. Условия залегания и основные черты строения // Литология и полезные ископаемые. 2011а. № 2. С. 132–153.

Эпштейн О.Г., Длугач А.Г., Старовойтов А.В., Романюк Б.Ф. Плейстоценовые отложения восточной части Баренцева моря (районы Центральной впадины и Мурманской банки). Сообщение 2. Литологический состав и условия образования // Литология и полезные ископаемые. 2011б. № 3. С. 249–281.

Эпштейн О.Г., Лаврушин Ю.А. Гляциоморская седиментация как особая стадия шельфового осадконакопления // Докл. РАН. 2003. Т. 393, № 4. С. 521–523.

Coope G.R., Brophy J.A. Late Glacial environmental changes indicated by a coleopteran succession from North Wales // Boreas. 1972. Vol. 1. P. 97–142.

Domack E., Harris P.T. A new depositional model for ice shelves, based upon sediment cores from the Ross Sea and the McRoberts shelf, Antarctica // Annals of Glaciol. 1998. Vol. 27. P. 281–284.

Gataullin V., Mangerud J., Svendsen J.I. The extent of the Late Weichselian ice sheet in the southeastern Barents Sea // Glob. and Planet. Change. 2001. Vol. 31. P. 453–474.

Murdmaa I., Ivanova E., Duplessy J.-C. et al. Facies system of the Eastern Barents Sea since glaciation to present // Mar. Geol. 2006. Vol. 230. P. 275–303.

Ovenshine A.T. Observation of iceberg rafting in Glacier Bay, Alaska, and the identification of ancient ice-rafted deposits // GSA Bull. 1970. Vol. 81. P. 891–894.

Polyak L., Lehman S.J., Gataullin V., Timothy Jull A.J. Two-step deglaciation of the southeastern Barents Sea // Geology. 1995. Vol. 23. P. 567–571.

Polyak L., Mikhailov V. Post-glacial environments of the southeastern Barents Sea: foraminiferal evidence: Late Quaternary Paleoceanography of North Atlantic Margins // Geol. Soc. Spec. Publ. 1996. N 111. P. 323–337.

Syvitski J.P.M. On the deposition of sediment within glacier-influence fjords: oceanographic controls // Marin. Geol. 1989. Vol. 85. P. 301–329.

Статья поступила в редакцию 02.03.2021,
одобрена после рецензирования 28.04.2021,
принята к публикации 31.05.2022

УЧРЕДИТЕЛИ:

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова;
геологический факультет МГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Д.Ю. ПУЩАРОВСКИЙ — главный редактор, доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик РАН
Н.Н. ЕРЕМИН — зам. главного редактора, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН
А.В. БОБРОВ — доктор геолого-минералогических наук, профессор
Е.А. ВОЗНЕСЕНСКИЙ — доктор геолого-минералогических наук, профессор
Р.Р. ГАБДУЛЛИН — ответственный секретарь, кандидат геолого-минералогических наук, доцент
И.М. АРТЕМЬЕВА — профессор Университета Копенгагена, Дания
А.Б. БЕЛОНОЖКО — профессор Университета Стокгольма, Швеция
М.В. БОРИСОВ — доктор геолого-минералогических наук, профессор
А.В. БРУШКОВ — доктор геолого-минералогических наук, профессор
А.А. БУЛЫЧЕВ — доктор физико-математических наук, профессор
М.Л. ВЛАДОВ — доктор физико-математических наук, профессор
Т.В. ГЕРЯ — профессор Швейцарского Федерального технологического университета (ETH Zurich)
М.С. ЖДАНОВ — профессор Университета Солт-Лейк-Сити, США
Н.В. КОРОНОВСКИЙ — доктор геолого-минералогических наук, профессор
Д.Г. КОЩУГ — доктор геолого-минералогических наук, профессор
А.В. ЛОПАТИН — доктор биологических наук, профессор
А.М. НИКИШИН — доктор геолого-минералогических наук, профессор
А.Р. ОГАНОВ — профессор Университета Стони-Брук, США
А.Л. ПЕРЧУК — доктор геолого-минералогических наук
Ю.В. РОСТОВЦЕВА — доктор геолого-минералогических наук, профессор
С.П. ПОЗДНЯКОВ — доктор геолого-минералогических наук
В.И. СТАРОСТИН — доктор геолого-минералогических наук, профессор
А.В. СТУПАКОВА — доктор геолого-минералогических наук, доцент
В.Т. ТРОФИМОВ — доктор геолого-минералогических наук, профессор
И.В. ШПУРОВ — доктор технических наук

Редактор **А.Е. ЛЮСТИХ**

Адрес редакции:

e-mail: vmu_red@mail.ru

Журнал зарегистрирован в Министерстве печати и информации РФ.

Свидетельство о регистрации № 1552 от 14 февраля 1991 г.

Подписано в печать 28.04.2022. Формат $60\times90^{1}/_{8}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 7,48. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж экз.
Изд. № 11994. Заказ

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 15
(ул. Академика Хохлова, 11)
Тел.: (495) 939-32-91; *e-mail*: secretary@msupublishing.ru

ISSN 0201–7385
ISSN 0579–9406

ИНДЕКС 70995 (каталог «Роспечать»)
ИНДЕКС 34114 (каталог «Пресса России»)

ISSN 0201–7385. ISSN 0579–9406.
ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 4. ГЕОЛОГИЯ. 2022. № 3. 1–88