<text><text><text>



# ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

## АКАДЕМИЯ НАУК СССР МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

журнал основан в 1963 году выходит 6 раз в год москва 5 СЕНТЯБРЬ — ОКТЯБРЬ 1988

## СОДЕРЖАНИЕ

| Коссовская А. Г., Дриц В. А. Геокристаллохимия сапонитов и связанных с ни-  | 3      |
|---|--------|
| Вознесенская Т. А. Седиментация и вулканизм осевой зоны варисцид Южной  | 40 .   |
| Погребняк И. Н. Анальцимовые породы пермских отложений Туаркыра (Турк-  | 33 •   |
| Вишневская В. С., Седаева К. М. Кремнистые образования в карбонатных и тер-   | 00 .   |
| ригенно-карбонатных породах мезозоя Большого Кавказа<br>Шумлянский В. А., Коростышевский И. З., Кузнецова С. В., Ивантишина О. М.,<br>Дидар Т. В. Карстынский Сорудоние спримение сорудоние сорудоние сорудоние сорудоние сорудоние сорудоние сорудон | · 38 · |
| <i>дуоир Т. В.</i> с проолеме генезиса стратиформной оарит-полиметаллической<br>минерализации в венлских отложениях Украинского щита  | 51     |
| Волков И. И., Герра Р., Гил А., Морозов А. А. Соединения железа и серы в  | ••     |
| донных осадках залива Бабатано (Куба)   | 62 *   |
| Бойко Т. Ф., Лисицына Н. А., Бутузова Г. Ю. Редкоземельные элементы и лито-<br>лого-фациальная зональность океанских осадков (Транстихоокеанский про-<br>филь). Сообщение 2. Вличетвенного состава осадков и распреде                                 |        |
| ление релкоземельных элементов  | 73 '   |
| Варенцов И. М., Путилина В. С., Зайцева Л. В. Изучение механизма формиро-<br>вания железомарганцевых конкреций и корок в современных бассейнах.<br>Сообщение 2. Эксперименты по оценке роли главных ионов морской воды                                |        |
| и растворенного органического вещества в процессе сородии Си(11) на 7 А<br>МпО <sub>2</sub> (бернессите)  | · 88 * |
| Пашкова Е. А., Данилова Е. А., Люцарев С. В., Левитан М. А. Золото и органи-  |        |
| Козлов Н. Е. Расчленение и корреляция разрезов Лапландского гранулитового   | 101    |
| пояса   | 111 、  |
| Бергер М. Г. О методике изучения тяжелых минералов  | 118    |
|   |        |

Краткие сообщения

-

| Новик Г. Я., Аплонов В. С., Краснов С. Г., Черкашов Г. А., Буров И. Ю., Ива-  |                  |
|---|------------------|
| свойства океанских массивных сульфидных руд   | 128 🔹            |
| Гулиев И. С., Павленкова Н. И., Раджабов М. М. Зона регионального разуплот-<br>нения в осадочном чехле Южно-Каспийской впадины                  | 130 -            |
| Леин А. Ю., Ривкина Е. М., Самаркин В. А. Изотопный состав кислорода кар-<br>бонатных минералов серных руд как индикатор условий их образования | 136 <sup>-</sup> |
| К 70-летию П. П. Тимофеева  | 141 🔹            |

# LITHOLOGY and **MINERAL RESOURCES**

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR MINISTRY OF GEOLOGY OF THE USSR

5 SEPTEMBER --- OCTOBER

1988

#### **CONTENTS**

| Kossovskaya A. G., Drits V. A. Geocrystallochemistry of saponites and related fo-  | 3   |
|--|-----|
| nated sincates in metamorphosed oceanic basans   | э   |
| Voznesenskaya 1. A. Sedimentation and voicanism of the variscides axial zone in  | 40  |
| South Mongona  | 10  |
| Vishnevskaya V. S., Sedaeva K. M. Siliceous formations in Mesozoic carbonate   | 38  |
| and terrigenous-carbonate rocks in the offeater Caucasus   | 30  |
| Dudar T. V. On the problem of the genesis of stratiform barite-polymetallic  |     |
| mineralization in the Vendian deposits of the Ukrainian Shield   | 51  |
| Volkov I. I., Gerra R., Gil A., Morozov A. A. Iron-sulfur compounds in the bottom  |     |
| sediments of the Batabano Bay (Cuba)   | 62  |
| Boyko T. F., Lisitsyna N. A., Butuzova G. Yu. Rare-earth elements and lithologo-   |     |
| facial zonation of oceanic sediments (Trans-Pacific Profile). Contribution 2.  |     |
| The influence of the substance composition of sediments on the distribution  |     |
| of rare-earths   | 73  |
| Varentsov I. M., Putilina V. S., Zaytseva L. V. Studying the mechanism of the  |     |
| formation of ferromanganese nodules and crusts in recent basins. Contributi-<br>on 2. Experiments on the evaluation of the role of the main ions of marine |     |
| water and dissolved organic matter in the sorbtion process of Cu(II) on 7 Å  |     |
| $MnO_2$ (bernessite)   | 88  |
| Pashkova È. A., Danílova E. A., Lyutsarev S. V., Levitan M. A. Gold and organic  |     |
| matter in the Holocene sediments of the Bering Sea   | 101 |
| Kozlov N. E. Zonation and correlation of sections in the Laplandian granulite belt   | 111 |
| Berger M. G. On the methods of studying heavy minerals   | 118 |
|  |     |
| In Brief   |     |
| Novik G. Ya., Aplonov V. S., Krasnov S. G., Cherkashov G. A., Burov I. Yu., Iva-   |     |
| nov A. S., Helmitsky N. N., Rovensky K. P. Physical and mechanical proper-   |     |
| ties of oceanic massive sulphide ores  | 128 |
| Guliev I. S., Pavlenkova N. I., Radzhabov M. M. Zone of regional decompression   |     |

in the sedimentary cover of the South Caspian basin Lein A. Yu., Rivkina E. M., Samarkin V. A. Oxigen isotopic composition of carbo-nate minerals in sulfur ores as an indicator of their formation setting 130 136

P. P. Timofeev (on his 70-th birthday) .

141

УДК 550.4: 553.2: 552.323.5

# ГЕОКРИСТАЛЛОХИМИЯ САПОНИТОВ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В ПРЕОБРАЗОВАННЫХ ОКЕАНИЧЕСКИХ БАЗАЛЬТАХ

## КОССОВСКАЯ А. Г., ДРИЦ В. А.

В статье рассматриваются геокристаллохимические особенности триоктаэдрических слоистых силикатов, образующихся в преобразованных океанических базальтах. Дается кристаллохимическая классификация, описываются условия образования различных разновидностей сапонитов и родственных им по генезису и сонахождению триоктаэдрических слоистых силикатов типа гидратированных тальков и корренситоподобных минералов. Рассматривается проблема механизма образования триоктаэдрических слоистых силикатов и парагенетически связанных с ними минералов.

Триоктаэдрические смектиты рассматривались обычно как минералы, имеющие раритетное значение, с узким кругом распространения в специфических геологических обстановках — в эвапоритовых комплексах преимущественно содового типа, скарновых месторождениях, иногда в гидротермальных продуктах изменения основных и ультраосновных пород [1, 2, 7, 24, 25].

Изучение преобразований базальтов океанического дна по всем скважинам глубоководного бурения DSDP, вскрывшим 2-й слой океанической коры, показало, что триоктаэдрические смектиты (семейство магнезиально-железистых сапонитов) исключительно широко распространены в базальтовом субстрате океана на всю вскрытую мощность, превышающую 1000 м (скв. 504В). Их массовое распространение, кристаллохимическая близость состава и постоянный парагенез с селадонитом позволяют рассматривать Mg—Fe-сапониты как важные породообразующие индикаторные минералы преобразованных базальтов океанического субстрата.

Характеристика Mg—Fe-сапонитов дана многими исследователями. Практически они обнаружены во всех скважинах DSDP, где описываются преобразования базальтов [2, 5, 6, 8—12, 14, 17—19, 26—29, 31, 33—39 и др.], а также в некоторых драгированных породах [20, 23 и др.].

Резко бросающееся в глаза присутствие двух главных типов глинистых минералов — высокомагнезиального (18—26% MgO, лишенного  $K_2O$ ) и высокожелезистого (20—30% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с высоким до 8%, содержанием  $K_2O$ ) определило то, что во многих работах приводится характеристика только этих двух типов слоистых силикатов, химические составы которых нередко хорошо рассчитываются на кристаллохимические формулы типичного сапонита и селадонита (реже глауконита).

Статистическое изучение химического состава глинистых минералов по всему разрезу скв. 417А, 417D и 418 (рейсы 51—53) и сравнение сильно измененных базальтов скв. 417А с относительно слабо измененными базальтами скв. 417D и 418 показали, что между Mg—Fe-сапонитами и селадонитами существует целая гамма минеральных образований промежуточного химического состава [36], конечными членами которой являются Mg-сапониты и селадониты. Решить вопрос о том, что из себя представляют эти образования, достаточно сложно: это могут быть и тонкие механические смеси, и смешанослойные минералы с чередующимися пакетами сапонита, селадонита, а также нонтронита.

Обычно при микроскопических описаниях выделяют глинистые минералы, различающиеся по цвету и интенсивностью окраски (от зеле-

ных, желто-коричневых, светло-коричневых, вплоть до бесцветных или почти черных). Особенно выразительно это чередование цветов фиксируется в трещинах и везикулах, где иногда наблюдается довольно простое строение со сменой трех, четырех концентров разноокрашенных минералов, но иногда - очень сложное агатоподобное, где концентры повторяются, сопровождаясь нередко присутствием в центральных частях цеолитов, кальцита, Fe-Mn-карбонатов, железисто-марганцевокремнистых образований, в некоторых случаях гидроталькита и др. Наиболее часто встречаются минералы зеленоватых оттенков, которые при интенсивно-зеленой окраске часто принадлежат к группе диоктаэдрических железистых слюд, а при светло-зеленой, светло-коричневой, темно-коричневой и черной окраске, а также бесцветные — к сапонитам, а иногда к корренситам [12, 18, 31, 37 и др.]. Естественно, что одновременно структурная и химическая (микрозондовая) характеристики могут быть получены только при использовании специальной аппаратуры и требуют большой затраты времени. Поэтому большинство авторов приводят анализы только единичных, наиболее чистых минеральных разновидностей, представленных либо сапонитами, либо селадонит-глауконитовыми минералами.

Несмотря на указанные сложности исследования, в настоящее время уже накопился обширный материал, позволяющий выделить геокристаллохимические типы сапонитов, а также некоторых других, тесно ассоциирующих с ними Mg—Fe-силикатов, связанных с определенными морфогенетическими положениями в породах, и попытаться рассмотреть их генезис.

Прежде чем перейти к изложению материала, остановимся на некоторых принципиально важных положениях, которые следует учитывать при изучении глинистых минералов преобразованных базальтов [4-6, 8, 9, 11, 12 и др.]. Прежде всего отметим, что цвет не может служить признаком для идентификации минерала, он определяется присутствием и концентрацией рассеянных тончайших частиц гидроокислов железа [34, 35 и др.]. Степень окристаллизованности, наблюдаемая как под поляризационным, так и под сканирующим электронным микроскопом, тоже не может служить структурным диагностическим признаком, хотя разнообразие морфоструктурных форм велико — от крупнокристаллических игольчато-чешуйчатых сильнополяризующих агрегатов, располагающихся обычно в центральных частях крупных везикул, наблюдающихся в поляризационном микроскопе, до микроскопически однородных, почти изотропных или слабополяризующих тончайших агрегатных образований разнообразных игольчатых, капустовидных и других форм, которые распознаются только под электронным микроскопом. Дифракционное изучение таких образований нередко показывает присутствие двух фаз, соответственно относящихся к три- и диоктаэдрическим разновидностям [6, 10, 35, 40]. Сходные данные получены и при электронографическом изучении, причем следует учитывать, что во всех случаях были доступны отбору наиболее крупные выделения из жилок и крупных везикул [6, 10].

Для создания геокристаллохимической классификации сапонитов и расшифровки их генезиса необходимо выполнение следующих условий: 1) изучение глинистых минералов не в единичных образцах и интервалах, а по всему разрезу скважин с учетом геологического положения изучаемых пород, их петрографического и петрохимического состава, возраста, степени и характера переработки, определивших тип преобразований; 2) изучение минералов, приуроченных K определенным структурным компонентам пород: метасоматически замещенным первичным минералам, прежде всего к оливинам (главным «поставщикам» наиболее ранних новообразований), в меньшей степени — к стекловатому базису и плагиоклазам интерстиционных промежутков и, наконец, к ассоциациям минералов в пустотных пространствах (везикулах и трещинках), наиболее доступных для выявления последовательностей расположения компонентов.

Такой материал накоплен сейчас рядом авторов, детально изучавших преобразование базальтов по всему разрезу скважин (рейсы 37, 45, 46, 51—53, 69, 70), а также отдельные интервалы разрезов и драгированные образцы [6, 10—12, 14, 17—19, 26—29, 31, 33—39 и др.]. Данные, приведенные в перечисленных работах, а также материалы авторов настоящей статьи по изучению продуктов преобразования базальтов в ряде скважин и драгированных образцах и результаты экспериментальных исследований оказались достаточно представительными для того, чтобы разработать первую геокристаллохимическую классификацию сапонитов и сопряженных с ними триоктаэдрических слоистых силикатов и выдвинуть концепции их генезиса.

Объектами изучения являлись сапониты и сопровождающие их слоистые силикаты в базальтоидах следующих геологических объектов: 1) молодые плиоцен-миоценовые толеитовые базальты скв. 332В и 395А на западном и восточном флангах Срединно-Атлантического хребта; 2) олигоценовые базальты скв. 407, расположенной на асейсмичном хр. Рейкьянес, отличающиеся повышенной железистостью; 3) меловые базальты скв. 417А, 417D и 418; 4) плиоценовые базальты скв. 504В, расположенной в пределах Коста-Риканского рифта.

Материалы скв. 395, 407 и 417А были отобраны в кернохранилищах Ламонтской обсерватории и изучены в лабораториях геоминералогии и физических методов изучения минералов осадочных пород Геологического института АН СССР, кроме того, использованы литературные данные по всем упомянутым выше скважинам.

## ГЕОКРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ТРИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ И РОДСТВЕННЫХ ИМ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Анализ имеющегося материала по названным выше объектам позволяет предложить следующую классификацию, отражающую взаимосвязь кристаллической структуры, состава и обстановок формирования триоктаэдрических смектитов и близких к ним минералов.

С кристаллохимической точки зрения выделенные группы смектитов укладываются в рамках существующей классификации триоктаэдрических магнезиально-железистых сапонитов. В них выделяются маложелезистые, или собственно сапониты, степень железистости которых  $K_{\rm Fe} = {\rm Fe}^{2+}/({\rm Fe}^{2+}+{\rm Mg})$  колеблется от 0 до 0,25, и магнезиально-железистые сапониты, для которых  $0,25 < K_{\rm Fe} < 0,5$  (фигура, табл. 1, 2). В зависимости от степени замещения Si на Al (или Fe<sup>3+</sup>) в тетраэдрах состава Si<sub>4-x</sub>Al<sub>x</sub> сапониты и Mg—Fe-сапониты подразделяются на низко-(0,15 < x < 0,5) и высокозарядные (x > 0,5) разновидности (см. фигуру, табл. 1, 2).

Помимо сапонитов на основании микрозондовых анализов среди триоктаэдрических минералов выделяют еще две близкие к смектитам группы. Первая из них может быть отнесена к гидратированным талькам<sup>1</sup> (см. фигуру, табл. 3). Минералы характеризуются низкой степенью замещения Si трехвалентными катионами в тетраэдрах (0 < x < < 0,15) при сумме октаэдрических катионов ( $Mg + Fe^{2+}$ ), равной (на половину содержания элементарной ячейки) точно трем. Степень их железистости варьирует от 0 до 0,4. К сожалению, для этих разновидностей отсутствуют детальные рентгеновские исследования, и можно только предполагать, что рассмотренные «гидратированные тальки» представляют собой смешанослойные структуры «тальксапонит» с преобладающим содержанием тальковых слоев.

Следует отметить, что талькоподобные минералы были также обнаружены А. Адамсоном [17] в самых нижних горизонтах базальтового комплекса, вскрытого скв. 504В. Локализация минерала и генетические аспекты его формирования этим автором не рассматриваются.

Вторая группа минералов по химическому составу близка к корренситам или корренситоподобным минералам. Из данных табл. 3 видно,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> В литературе гидратированные тальки нередко называют керолитами.



1-3 — сапониты — продукты изме-нения оливинов (1 — скв. 504В, 2 скв. 407, 3 — скв. 418, 417А, 417D); 4—8 — сапониты из везикул (4 504В, 5 — скв. 407, 6 — скв. 418, 417D, 7 — скв. 395, 8 — скв. 332В); 9 — сапонит из межзерновых пространств основной массы базальтов. скв. 418А; 10 — сапониты из базальтов образцов, драгированных на Срединно-Атлантическом хребте [20];11—12 — гидратированные тальки (11 - скв. 504B, 12 - скв. 332B);13 — линия раздела полей. I — гидратированные тальки; IIa - сапониты; ІІб — Mg — Fe-сапониты; ІІІа— высокозарядные сапониты; ІІІб высокозарядные Mg — Fe-сапониты

•

что их химические анализы очень близко соответствуют идеальным формулам корренситов [6].

Рассмотрим те геологические обстановки, в которых встречаются минералы, входящие в состав каждой из выделенных выше групп. При этом каждый раз учитываются морфологические особенности распределения минералов в породе, которые отражают основные способы локализации слоистых силикатов: а) метасоматическое замещение фенокристов и интерстиционных промежутков; б) заполнение везикул и жилок. Естественно, что существует бо́льшее разнообразие в составе и распределении слоистых силикатов. С наибольшей четкостью и выразительностью она проявляется в последовательном распределении каемок минералов в зональных везикулах и часто в жилках. Во всех случаях нами использовались химические анализы, хорошо рассчитывающиеся на структурные формулы, что в какой-то мере гарантировало мономинеральность образцов и возможность более надежной интерпретации их происхождения.

Сапониты широко распространены как в продуктах изменения оливинов, так и в отдельных каемках зональных везикул. Изредка сапониты полностью заполняют мелкие везикулы диаметром менее 0,02 мм. Наиболее представительный массив данных по смектитам был получен И. Ноаком и др. [33] по верхней половине разреза скв. 504В (керн 1— 28) и Дж. Хонорицем с соавт. [27] по нижней части этой скважины (керн 33-69). Обращает внимание, что состав сапонитов, замещающих оливиновые фенокристы и встречающихся в везикулах в пределах одной и той же породы, очень близок (см. табл. 1, обр. 1, 2, 4, 5). Сапониты близкого состава описаны П. Т. Робинсоном [37] в скв. 332В (см. табл. 1, обр. 6), а также в образцах, изученных в скв. 395 К. Каледой (см. табл. 1, обр. 7). В скв. 418 и 417D морфологические позиции сапонитов более разнообразны. Они обнаружены не только как псевдоморфозы по оливинам (см. табл. 1, обр. 8), но и заполняют интерстиционные промежутки (см. табл. 1, обр. 10, 11), образуют отдельные каемки зональных везикул (см. табл. 1, обр. 9).

Интересная парагенетическая ассоциация хлорита с сапонитом описана К. Мелвил [31] в 14-метровом силле скв. 418, где наиболее распространенным слоистым силикатом является хлорит со структурной формулой (Si<sub>7,85</sub>Al<sub>0.65</sub>) (Al<sub>1,62</sub> Fe<sup>3+</sup><sub>2,55</sub>Mg<sub>7,23</sub>)O<sub>20</sub> (OH)<sub>6</sub>. Этот минерал, замещающий основную массу пород, образовался, по мнению автора, в дейтерическую стадию медленного остывания потока. Сапониты по оливину рассматриваются как более поздние низкотемпературные образования (см. табл. 1, обр. 12).

Некоторые сапониты отличаются очень низкой железистостью (см. табл. 1, обр. 7, 21).

Высокозарядные сапониты, аналогично рассмотренным выше, приурочены главным образом как к оливинам, так и к везикулам. Их различия определяются двумя типами обстановок. В одних случаях они четко локализуются в пределах плутонических тел (долеритовые потоки, силлы, дайки (?)), в других — приурочены к низам разрезов скважин. Особенно наглядно эти отличительные особенности проявились при изучении скв. 504В. В частности, в верхней части разреза преобладают обычные сапониты, и только в кернах, поднятых из зон вблизи потоков, они тяготеют к высокозарядным разновидностям (см. табл. 1, обр. 13—16). В пределах одной породы составы высокозарядных сапонитов, замещающих оливины и локализованных в везикулах, так же, как и в случае сапонитов, весьма близки (см. табл. 1, обр. 13, 14).

Повышенная степень замещения Si на Al в ряде случаев может быть связана с замещениями сапонитом плагиоклазов (см. табл. 1, обр. 15).

Приуроченность высокозарядных и при этом обычно высокомагнезиальных сапонитов к плутоническим телам и(или) нижним горизонтам скважин наблюдается также по другим скважинам, например в скв. 395, 418 и др. [29, 31, 36] (см. табл. 1, обр. 22, 23). В скв. 418 такого типа сапониты парагенетически связаны с хлоритом (см. табл. 1, обр. 22), тогда как в скв. 504В — с корренситом (см. табл. 3, обр. 3, 4). Это дает основание предполагать, что одним из факторов, контролирующих высокое содержание трехвалентных катионов в тетраэдрах 2:1 слоев, является длительно сохраняющаяся относительно высокая температура, обусловленная медленным остыванием плутонических тел или мощных потоков.

Высокозарядность сапонитов может быть связана не только с повышенными температурами, но и со спецификой минералообразующей среды. Наиболее ярко эта особенность выявляется на примере высокозарядных сапонитов, описанных П. Т. Робинсоном [37] в скв. 332В (см. табл. 1, обр. 17, 18). Эти минералы окаймляют стенки везикул, заполненных SO<sub>4</sub>—Mg,Al-гидроталькитом, который обычно образуется в условиях повышенной щелочности, также благоприятствующей замещению Si на Al [1]. Состав высокозарядных сапонитов в зональных везикулах, описанных А. Андрюсом [18] в той же скважине, возможно, определяется теми же причинами (см. табл. 1, обр. 20).

Мд—Fe-сапониты, характеризующиеся повышенной железистостью, встречены в двух разных геологических ситуациях. Первый тип процессов связан с базальтами, переходными от толеитовых к железистым (скв. 407). Повышенная железистость сапонитов обусловлена исходным составом пород; минералами-донорами могли служить как Fe-содержащие оливины, так и обильные выделения титаномагнетитов [8] (см. табл. 2, обр. 2, 3). Второй тип процессов, приводящих к образованию Mg—Fe-сапонитов, непосредственно связан с наследованием состава минерала-донора, которым в данном случае являются оливины, центральное фаялитовое ядро которых замещается на Mg—Fe-сапонит. Минералы этого типа характеризуются наиболее высоким содержанием железа (см. фигуру) с  $K_{\rm Fe} > 0,4$ . Примером могут служить сапониты скв. 504B, описанные в работе [27] (см. табл. 2, обр. 1), в которых катионы Si замещены на Fe<sup>3+</sup> при отсутствии Al.

Высокозарядные Mg—Fe-сапониты связаны со скв. 418, 417D, базальты которых характеризуются крупными фенокристами плагиокла-

| Химические | составы | (в | %) | И | кристаллохимические |
|------------|---------|----|----|---|---------------------|
|------------|---------|----|----|---|---------------------|

|  |   |   |   |   |  |   |  |   |  |   |   |  | _ |
|--|---|---|---|---|--|---|--|---|--|---|---|--|---|
| KOMTON   |   |   |   |   | Co   | бственно  | сапонит  | ы   |  |   |   |  |   |
| ненты  | 1   | 2   | 3   | 4   | 5  | 6   | 7  | 8   | 9  | 10  | 11  | 12   |   |
| SiO <sub>2</sub><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>FeO<br>MgO<br>CaO<br>Na <sub>2</sub> O<br>K <sub>2</sub> O | 49,67<br>3,62<br>8,77<br>21,56<br>0,60<br>0,10<br>0,10                          | 51,46<br>3,19<br>9,97<br>21,58<br>0,87<br>0,16<br>0,15                                | 51,08<br>4,22<br>11,48<br>20,79<br>1,16<br>0,08<br>0,08                               | 49,85<br>4,02<br>4,21<br>24,16<br>0,89<br>0,25<br>0,18                          | 49,12<br>2,42<br>9,37<br>24,18<br>0,89<br>0,16<br>0,20   | 49,80<br>3,44<br>8,80<br>21,37<br>0,47<br>0,11<br>0,29            | 49,67<br>4,35<br>1,40<br>24,10<br>0,86<br>0,18<br>0,36 | 50,90<br>6,70<br>12,80<br>18,30<br>1,80<br>                                       | 44,54<br>4,03<br>9,55<br>19,30<br>1,06<br>           | 50,70<br>4,37<br>12,30<br>20,30<br>2,18<br>                                       | $52,51 \\ 0,03 \\ 10,18 \\ 24,64 \\ 0,55 \\ 0,06 \\ 0,12$ | 47,90<br>2,97<br>9,68<br>22,88<br>1,19<br>           |   |
| Σ  | 84,32   | 87,51   | 89,10   | 83,55   | 86, <b>34</b>  | 84,33   | 80,92  | 90,6  | 78,64  | 90,08   | 87,70   | 83,95  |   |
| Si<br>Al(IV)<br>Fe<br>Al(VI)<br>Fe<br>Mg<br>Mg<br>Ca<br>Na   | $\begin{array}{c} 3,73\\0,27\\-\\0,10\\0,47\\2,43\\0,08\\0,05\\0,01\end{array}$ | $\begin{array}{c} 3,76\\ 0,24\\ -\\ 0,03\\ 0,61\\ 2,36\\ -\\ 0,07\\ 0.02 \end{array}$ | $\begin{array}{c} 3,70\\ 0,30\\ -\\0,06\\ 0,69\\ 2,25\\ -\\0,09\\ 0,01\\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} 3,70\\ 0,30\\ 0,05\\ 0,26\\ 2,69\\ 0,07\\ 0,03\\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} 3,66\\ 0,21\\ 0,13\\ \hline \\ 0,45\\ 2,55\\ 0,19\\ 0,07\\ 0,02\\ \end{array}$ | $3,76 \\ 0,24 \\ \\ 0,06 \\ 0,55 \\ 2,39 \\ 0,03 \\ 0,04 \\ 0,02$ | 3,75<br>0,25<br>0,14<br>0,09<br>2,73<br>0,07<br>0,07   | $\begin{array}{c} 3,64\\ 0,36\\ -\\ 0,21\\ 0,77\\ 1,95\\ -\\ 0,14\\ -\end{array}$ | 3,65<br>0,35<br>0,04<br>0,65<br>2,31<br>0,05<br>0,09 | $\begin{array}{c} 3,66\\ 0,34\\ -\\ 0,03\\ 0,75\\ 2,19\\ -\\ 0,17\\ -\end{array}$ | 3,75  | 3,64<br>0,27<br>0,09<br>0,52<br>2,48<br>0,11<br>0,09 |   |
| K  | 0,01  | 0,02  | 0,01  | 0,02  | 0,02   | 0,03  | 0,06   | _   | 0,02   | 0,02  | 0,01  | 0,02   | í |

Примечание. 1—5 — скв. 504В: 1 — обр. 6-2-90-95 (замещение оливина в пиллоу-лавах), 2 — обр. 6-2-90-95 ние оливина — окисленное галло в дайке), 5 — обр. 33-1-69-73 (замещение оливина-дайка) [27]; 6 — скв. 8 — скв. 417D, обр. 59-3-101-106 (замещение оливина) [39]; 9—12 — скв. 418А: 9 — обр. 30-3-35-38 (центральная та) [40], 12 — обр. 85-1-136-138 (по оливину в силле, основная масса замещена хлоритом) [31]; 13—16 — скв. обр. 7-1-93-97 (везикула в той же породе) [33], 15—обр. 33-2-48-52 (замещение плагиоклаза, массивный поток 2-6-90-93 (каемка везикулы, в центре — гидроталькит), 18— обр. 2-6-94-97 (везикула с гидроталькитом) [37], обр. 64-2-82 (заполнение жилки, афировые базальты, прослои осадочных пород) [29]; 22—23 — скв. 418А:

зов, замещенных калиевым полевым шпатом и общей интенсивной переработкой пород (см. табл. 2, обр. 4—6). Оба эти фактора приводят к достаточно повышенной подвижности катионов Al и Fe, и в частности обеспечивают высокое содержание Al в тетраэдрах. Высокозарядные Mg—Fe-сапониты встречаются также в скв. 332B и характеризуются той же величиной тетраэдрического заряда, которая установлена для высокозарядных сапонитов из этой скважины, связанных с гидроталькитом [37].

Важно отметить, что в породах скв. 417А, испытавших наиболее глубокую переработку по сравнению с базальтами других изученных скважин глубоководного бурения, появляются диоктаэдрические смектиты, представляющие ряд от высокозарядного Al-бейделлита, замещающего плагиоклазы, до нонтронитов, включая Fe<sup>3+</sup>—Al-смектиты, практически идентичные по свсему составу фоновым смектитам красных пелагических глин [39].

Гидратированные тальки (см. табл. 3). Хотя кристаллохимическая природа этих минералов нуждается в дополнительном изучении, тем не менее по своему составу и условиям нахождения они резко отличаются от всех описанных выше. Для этих минералов характерно то, что они встречаются только в плутонических телах, в силлах или дайках. Они обнаружены по всему разрезу базальтов, вскрытых скв. 504В [10, 27, 33], а также в долеритах скв. 332В [37]. Таким образом, эти минералы формированись в более закрытых системах при повышенных температурах и относительно медленном их снижении. Следует отметить, что присутствие тальков в смеси с другими глинистыми минералами отмечалось также В. Б. Курносовым [10] по всему разрезу базальтов скв. 485 в Калифорнийском заливе, где установлены высокие значения теплового потока и интенсивная гидротермальная переработка как базальтов, так и перекрывающей их осадочной толщи.

Корренситы и корренситоподобные минералы. Впервые широкое распространение корренситов было установлено

|  |   |   | Выс   | сокозаряди  | ные сапон   | иты  |  |  | _   |   |
|--|---|---|---|---|---|--|--|--|---|---|
| 13   | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  | 19   | 20   | 21   | 22  | 23  |
| 47,13<br>5,02<br>9,92<br>21,20<br>1,05<br>0,47<br>0,12 | 50,28<br>7,99<br>14,19<br>18,86<br>2,06<br>0,15<br>0,26 | 47,80<br>6,86<br>5,21<br>23,48<br>1,35<br>0,42<br>0,44                | 48,17<br>7,26<br>12,85<br>21,12<br>1,69<br>0,82<br>0,06 | 43,61<br>9,19<br>8,35<br>23,58<br>0,81<br>0,08<br>0,13                | 46,99<br>5,09<br>5,80<br>24,08<br>0,79<br>0,12<br>0,15                | 44,07<br>6,71<br>7,31<br>23,33<br>1,05<br>0,46<br>0,31 | 44,41<br>6,44<br>7,46<br>23,11<br>1,27<br>0,47<br>0,32 | 49,70<br>6,90<br>3,44<br>25,90<br>1,70<br>1,68<br>0,14 | 41,40<br>6,86<br>11,20<br>17,20<br>0,97<br>1,80<br>0,72 | 43,09<br>5,85<br>12,80<br>17,70<br>2,91<br>1,15<br>0,15 |
| 85,13  | 93,95   | 85,48   | 91,00   | 85,84   | 83,12   | 83,24  | 83,48  | 89,46  | 80,16   | 85,5 <b>6</b>   |
| 3,57<br>0,43   | $3,50 \\ 0,50 $   | 3,52<br>0,48  | 3,43<br>0,57  | 3,27<br>0,73  | 3,56<br>0,44  | 3,39<br>0,61   | 3,41<br>0,59   | 3,46<br>0,54   | $3,42 \\ 0,58$  | 3,46<br>0,54  |
| 0,02<br>0,63<br>2,35<br>0,07<br>0 08                   | 0,16<br>0,82<br>1,98                                    | $\begin{array}{c c} 0,12 \\ 0,32 \\ 2,56 \\ 0,02 \\ 0,10 \end{array}$ | 0,04<br>0,76<br>2,19<br>0,05<br>0 13                    | $\begin{array}{c c} 0,08 \\ 0,52 \\ 2,40 \\ 0,25 \\ 0.07 \end{array}$ | $\begin{array}{c c} 0,01 \\ 0,37 \\ 2,62 \\ 0,12 \\ 0.06 \end{array}$ | 0,47<br>2,53<br>0,16                                   | 0,48<br>2,52<br>0,15<br>0 10                           | 0,03<br>0,18<br>2,71                                   | 0,08<br>0,78<br>2,12                                    | $0,85 \\ 2,08 \\ 0.25$                                  |
| 0,07   | 0,02  | 0,06  | 0,12  | 0,01  | 0,02  | 0,07   | 0,07   | 0,23<br>0,01   | 0,29  | 0,17  |

(везикула в той же породе) [33], 3 — обр. 9-1-28-42 (везикула в пиллоу) [33], 4 — обр. 33-2-48-52 (замеще-332В, обр. 2-6-90 (замещение оливина) [37]; 7 — скв. 395А, обр. 49-70-73 (везикула — брекчия и пиллоу); часть зональной везикулы), 10 — обр. 46-5-30-31 (везикула) [36], 11 — обр. 85-1-32-34 (основная масса базаль 504В: 13 — обр. 7-1-93-97 (замещение оливина в афировых базальтах на границе с потоком — дайка), 14 и дайка), 16 — обр. 56-1-24 (везикула, поток, везикулярные базальтах на границе с потоком — дайка), 14 и дайка), 16 — обр. 56-1-24 (везикула, поток, везикулярные базальты) [27]; 17—20 — скв. 332В: 17 — обр. 19 — обр. 37-21-820 (каемка бесцветного сапонита в зональной везикуле), 20 — то же [18]; 21 — скв. 395А, 22 — обр. 33-1-2-8, 23 — обр. 70-2-96-10 [36].

В. Д. Шутовым [16] в пиллоу-лавах скв. 456 и 456А Марианской впадины. Распределение слоистых силикатов и их парагенезов с другими минералами в этих скважинах имело достаточно своеобразный характер, связанный с горизонтальным перемещением гидротермальных рас-TBODOB. Непосредственно под осадочным чехлом следовал горизонт пиллоу-лав, замещенных корренситом в сопровождении россыпей кристалликов пирита. Ниже по разрезу в пиллоу-лавах корренситы и пирит исчезали и сменялись сапонитами, ассоциировавшими с выделениями гидроокислов железа. Такое распределение минералов диктовалось особенностями значений теплового режима. В разрезе, по-видимому, осуществлялся экранирующий эффект теплоизолирующего «одеяла» вышележащей осадочной толщи, приводящий к снижению температуры с глубиной. Этот эффект контролировался локальными значениями теплового «плюмажа», о чем свидетельствует быстрое латеральное сокращение мощности в 4-5 раз корренситовой пачки всего на расстоянии около 200 м между скважинами [6, 10].

Появление корренситов в низах скв. 504В (см. табл. 3) несомненно объясняется также относительно высокими значениями температуры, замеры которой показали, что в этой скважине на глубине 800 м от морского дна она уже достигает 120°С.

В базальтах глубокой скважины Рейдъяфиорд в Западной Исландии зона исчезновения смектитов и появления «хлорита», который, судя по кристаллохимическим формулам, относится к корренситоподобным минералам, отмечается, начиная с глубины около 240 м [30]. Для этой зоны характерен такой типичный индикатор палеотемператур, как ломонтит. Температуры массового появления ассоциации корренсит — ломонтит обычно определяются выше 100—200° С.

Интересно отметить, что океанические цеолиты, парагенетически сопутствующие корренситам, представлены анальцимом и натролитом.

Третья морфогенетическая локализация корренситов приурочена к центральным частям зональных везикул (табл. 4).

## Таблица 2

#### Химический состав (в %) и кристаллохимические формулы железистых сапонитов

|   | Номера образцов  |                                 |  |  |                             |   |  |  |  |  |  |
|---|--|---------------------------------|--|--|-----------------------------|---|--|--|--|--|--|
| Компоненты  | 1  | 2                               | 3  | 4  | 5                           | 6   |  |  |  |  |  |
| SiO₂<br>Al₂O₃<br>FeO<br>MgO<br>CaO<br>Na₂O<br>K₂O | 50,27<br>0,28<br>18,8<br>17,01<br>1,93<br>0,10<br>0,15 | 51,662,6217,2617,740,470,530,36 | 50,27<br>2,46<br>16,8<br>17,12<br>0,5<br>0,5<br>0,46 | $\begin{array}{r} 46,7\\5,22\\16,89\\17,63\\1,0\\-\\0,33\end{array}$ | 47,516,5715,8017,021,820,42 | 42,37<br>8,02<br>16,01<br>18,01<br>1,72<br>0,03<br>0,26 |  |  |  |  |  |
| $\Sigma$  | 88,6   | 90,70                           | 88,29  | 87,77  | 89,32                       | 86,37   |  |  |  |  |  |
| Si<br>Al(IV)<br>Fe                                | 3,81<br>0,03<br>0,16                                   | 3,78<br>0,22                    | 3,79<br>0,21   | $3,56 \\ 0,44$   | $3,53 \\ 0,47$              | <b>3,3</b> 0<br>0,70                                    |  |  |  |  |  |
| Al(VI)<br>Fe<br>Mg<br>Mg                          | 1,03<br>1,93   | 1,05<br>1,95                    | 0,02<br>1,06<br>1,92<br>0.02                         | 0,02<br>1,08<br>1,90<br>0.10   | 0,11<br>0,98<br>1,89        | 0,04<br>1,04<br>1,92<br>0,17                            |  |  |  |  |  |
| Ca<br>Na<br>K                                     | $0,15 \\ 0,02 \\ 0,02$                                 | 0,04<br>0,07<br>0,03            | 0,04<br>0,07<br>-0,04                                | 0,08<br>0,10<br>0,03   | 0,15<br>0,04                | 0,14  |  |  |  |  |  |

Примечание. 1 — скв. 604В, обр. 63-4-90-91 (замещение ядра оливина) [27]; 2 — скв. 407, обр. 36-3-40-42 (замещение оливина); 3 — каемка в везикуле в том же образце [8]; 4 — скв. 417D, обр. 22-3-99-101 (заполнение везикулы); 5 — скв. 418А, обр. 38-3-50-52 (псевдоморфоза по оливину); 6 — скв. 418А, обр. 3-50-52 (заполнение жилки) [31].

Таблица 3

Химический состав (в %) и кристаллохимические формулы минералов групп гидратированных тальков и корренситов

| Компо-   |   | Š  | Гидрати   |  | Корренситы  |  |  |  |  |  |   |
|--|---|--|---|--|---|--|--|--|--|--|---|
| ненты  | 1   | 2  | 3   | 4  | 5   | 6  | 7  | 1  | 2  | 3  | 4   |
| SiO <sub>2</sub><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>FeO<br>MgO<br>CaO<br>Na <sub>2</sub> O<br>K <sub>2</sub> O | 55,31,614,7426,610,690,030,11   | 56,63<br>0,72<br>7,73<br>25,11<br>0,48<br>0,07<br>0,12   | 55,141,664,1025,640,570,150,11  | 54,44<br>0,06<br>10,11<br>22,93<br>0,84<br>0,04<br>0,27                                      | 50,82<br>0,33<br>16,49<br>17,54<br>1,98<br>0,22<br>0,31 | 55,21<br>0,83<br>12,76<br>21,36<br>0,55<br>0,05<br>0,13  | 54,57<br>3,44<br>8,80<br>21,37<br>0,47<br>0,11<br>0,29                                     | 37,86<br>8,03<br>5,45<br>22,36<br>0,63<br>0,43<br>0,27       | 38,59<br>8,46<br>7,62<br>25,16<br>0,47<br>0,42<br>0,20 | 40,24<br>9,13<br>8,26<br>24,22<br>0,83<br>0,15<br>0,08 | 41,52<br>12,66<br>5,33<br>25,96<br>1,00<br>0,09<br>0,02 |
| Σ  | 89,09   | 90,86  | 85,47   | 88,73  | 87,69   | 90,96  | 84,33  | 75,04  | 80,91  | 82,90  | 86,71   |
| Si<br>Al(IV)<br>Fe <sup>3+</sup><br>Al(VI)<br>Fe<br>Mg<br>Ca<br>Na<br>K  | $\begin{array}{c} 3,84\\ 0,14\\ 0,02\\ -\\ 0,25\\ 2,75\\ -\\ 0,05\\ 0,01 \end{array}$ | $\begin{array}{c} 3,91\\ 0,06\\ 0,03\\\\ 0,40\\ 2,60\\ 0,01\\ 0,03\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ \end{array}$ | $3,88 \\ 0,12 \\ - \\ 0,02 \\ 0,24 \\ 2,71 \\ - \\ 0,05 \\ 0,02 \\ 0,00 \\$ | $\begin{array}{c} 3,91\\ 0,01\\ 0,08\\ -\\ 0,61\\ 2,38\\ -\\ 0,07\\ 0,01\\ 0,02 \end{array}$ | 3,860,030,110,942,000,160,030,03                        | $\begin{array}{c} 3,91\\ 0,07\\ 0,02\\ \hline \\ 0,73\\ 2,27\\ \hline \\ 0,04\\ 0,01\\ 0,04 \end{array}$ | $\begin{array}{c} 3,94\\ 0,05\\ 0,01\\\\ 0,35\\ 2,65\\\\ 0,02\\ 0,03\\ 0,03\\ \end{array}$ | 3,66<br>0,34<br>0,57<br>0,44<br>3,24<br>0,07<br>0,08<br>0,03 | 3,520,480,430,583,440,050,070,02                       |  | 3,46<br>0,54<br>0,07<br>0,37<br>3,25<br>0,09<br>0,01    |

Примечание. Гидратированные тальки: 1-6 - скв. 504В: замещение оливила в потоках или дайках (1 - обр. 9-1-38-42, 2 - обр. 21-2-55-59 [33], 3 - обр. 33-1-2255-59, 4 - обр. 39-2-144-147); 5 - обр. 5-40-1-37-39 (ядро оливинового фенокриста), 6 - обр. 63-4-7-10 [27]; 7 - замещение везикулы в днабазе (интрузия?), скв. 332В, обр. 8-3-90 [37]. Корренситы: 1 -2 - корренситы из центральных частей зональных везикул. (скв. 332В) черный минерал в центре везикулы [18]; 3 - скв. 504В, обр. 33-2-48-52 (замещение оливина) [27], 4 - бесцветный минерал в центральной части зональной везикулы, скв. 332В, обр. 42-2-26-28 [37].

Слоистые силикаты в зональных везикулах. Рассмотрим здесь лишь наиболее часто встречающуюся в везикулах минеральную последовательность, которая была наиболее детально описана в скважине 37 рейса в работе [18] (см. табл. 4, I, II, III). Этими авторами изучено девять везикул в скважинах с использованием 38 микро

Глинистые минералы в зональных везикулах из базальтов

| Компо-<br>ненты   | Везикула І  |   |   |   |   | Везин   | хула II  |  | Везикула 111   |  |  |  |
|---|---|---|---|---|---|---|--|--|--|--|--|--|
|   | 1.  | 2   | 3   | 4   | 1   | 2   | 3  | 4  | 1  | 2  | 3  | 4  |
| SiO <sub>2</sub><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>FeO<br>MgO<br>CaO<br>Na <sub>2</sub> O<br>K <sub>2</sub> O<br>TiO <sub>2</sub><br>MnO | 48,40<br>4,01<br>24,53<br>10,43<br>0,84<br>3,68<br>0,02<br>0,05 | 47,09<br>4,72<br>15,86<br>19,45<br>1,22<br>0,46<br>0,76<br>0,01 | $\begin{array}{r} 43,72\\ 6,98\\ 7,16\\ 23,55\\ 0,82\\ 0,45\\ 0,29\\ -\\ 0,08\end{array}$ | 39,40<br>4,93<br>3,82<br>20,56<br>0,68<br>0,68<br>0,53<br>— | 46,79<br>4,59<br>24,26<br>11,29<br>0,96<br>0,20<br>3,21<br>0,01<br>0,08 | 49,49<br>4,47<br>11,23<br>21,04<br>1,10<br>0,31<br>1,50 | 44,41<br>6,44<br>7,46<br>23,11<br>1,27<br>0,46<br>0,32<br> | 37,86<br>8,03<br>5,45<br>22,36<br>0,63<br>0,43<br>0,27<br>0,01 | 48,28<br>2,13<br>29,81<br>4,08<br>0,34<br>0,39<br>6,29<br>0,04<br>0,04 | 47,17<br>1,75<br>27,88<br>4,33<br>0,28<br>0,38<br>6,49<br><br>0,01 | 48,51<br>1,45<br>25,05<br>5,91<br>0,29<br>0,32<br>6,34<br><br>0,02 | $\begin{array}{r} 45,42\\2,09\\5,78\\18,26\\0,18\\0,29\\3,22\\0,04\end{array}$ |
| Σ   | 91,96   | 89,57   | 83,06   | 70,60   | 91,40   | 89,14   | 83,48  | 75,04  | 91,40  | 88,25  | 87,89  | 75,28  |

| Компо-  |  |  | Везикула IV                                 |   |   | Везикула V   |  |  |   |  |  |
|---|--|--|---|---|---|--|--|--|---|--|--|
| ненты   | 1A   | 2A   | 3A  | 4A  | <sup>1</sup> 5A                                     | IB   | 2B   | 3B   | 4B  |  |  |
| $SiO_{2}$ $Al_{2}O_{3}$ $FeO$ $MgO$ $CaO$ $Na_{2}O$ $K_{2}O$ $TiO_{2}$ $MnO$ $\sum$ | 50,27<br>2,17<br>24,86<br>3,94<br>0,56<br>7,52<br> | 52,36<br>1,72<br>20,33<br>7,86<br>0,40<br>7,30<br> | 45,32<br>3,92<br>10,31<br>18,35<br>0,87<br> | 45,39<br>4,11<br>10,34<br>18,55<br>0,95<br>0,78<br> | 44,54<br>4,03<br>9,55<br>19,30<br>1,06<br><br>78,64 | 49,85<br>3,11<br>24,91<br>4,99<br>0,67<br>7,38<br> | 50,63<br>3,13<br>21,99<br>6,93<br>0,59<br>7,37<br> | 50,13<br>3,50<br>20,69<br>8,29<br>0,64<br>6,74<br> | 45,53<br>5,23<br>12,61<br>18,22<br>1,16<br>0,56<br> |  |  |

Примечание. Везикулы I—III — рейс 37 [18] (I — скв. 332В, обр. 37-2-18-20; II — скв. 335, обр. 5-24-26; III — скв. 332В, обр. 2-112-114); везикулы IV—V — рейс 51—53 [28] (IV — скв. 418А, обр. 30-3-35-38; V скв. 418А, обр. 60-1-117-121). Каемки располагаются от периферии к центру; в везикуле I: I — зеленая (протоселадонит?), 2 — коричневая, 3 — бесцветная (сапонит), 4 — черная (корренсит); в везикуле II: 1 зеленая, 2 — коричневая, 3 — бесцветная (сапонит), 4 — черная (корренсит); в везикуле III: 1—2 — зеленая, 3 — коричневая, 4 — бесцветная; в везикуле IV: IA—2A — зеленые (селадонит), 3А—4A — светло-коричневая внутренняя зона (сапонит), 6 — темно-коричневая центральная зона; в везикуле V: IB—3B — широкие зеленые (селадониты), 4B — темно-коричневая центральная зона (сапонит).

зондовых анализов. Близкая зональность в везикулах описана С. Хэмфи с соавт. [28] в скв. 418А рейса 51—53 (см. табл. 4, IV, V).

По цветовой гамме в везикулах скв. 332В и 335 наблюдается от двух до пяти зон. Приведем данные по наиболее типичным везикулам. Внешние зоны отличаются повышенным содержанием К<sub>2</sub>О (см. табл. 4). В одних случаях концентрации K<sub>2</sub>O изменялись от 3,83—3,20% во внешних зонах до 0,3% в бесцветных центральных. В других везикулах независимо от цвета содержание К2О достигало 6,68% и уменьшалось в бесцветных центральных частях лишь до 3,2%. Очевидно, что содержание К<sub>2</sub>О непосредственно связано с селадонитовым компонентом, концентрация которого максимальна в везикуле III (см. табл. 4). Содержание К<sub>2</sub>О коррелирует с содержанием железа, которое также максимально во внешних каемках и постепенно уменьшается при приближении к центральным частям везикулы (см. табл. 4). Остается неясным вопрос, представляют ли зоны с повышенным содержанием К<sub>2</sub>О механическую смесь селадонита и смектита, или смешанослойные образования. Bo всех случаях очевидно нарастание сапонитовой составляющей в центральных бесцветных зонах везикул, в которых содержание MgO колеблется от 18,3 до 23%. Ядра везикул, окрашенные в черный цвет, представлены соединениями, состав которых соответствует корренситу или дефектному хлориту (см. табл. 3, обр. 1, 2). П. Робинсоном [37] описана везикула с аналогичной минеральной зональностью с корренситовым составом ядра в самой нижней части комплекса, вскрытого на глубине 615 м (см. табл. 4, обр. 4). В этой связи интересно отметить, что корренситоподобный состав минерала отмечается и в метасоматически замещенных оливинах, приуроченных к плутоническим телам (см. табл. 3, обр. 3).

Везикулы наиболее ясно иллюстрируют морфологические взаимоотношения минералов с доминирующим диоктаэдрическим селадонитовым компонентом и триоктаэдрическими слоистыми силикатами. При изучении пород в целом эти взаимоотношения значительно сложнее. Как уже отмечалось, в самих везикулах зональность также бывает значительно более сложной.

Иллюстрацией пестроты состношений только лишь слоистых силикатов, отраженной в химических составах минеральных ассоциаций (от чисто сапонитовых до селадонит-глауконитовых разновидностей), могуг служить материалы рейсов 51—53 (скв. 417А, 418А).

## ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ФОРМИРОВАНИЕ НОВООБРАЗОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В БАЗАЛЬТАХ

В базальтах океанического субстрата можно выделить два типа преобразований. Первый тип может быть назван гомогенным. Степень этой гомогенности преобразования наиболее отчетливо проявляется в кристаллохимической идентичности слоистых силикатов, занимающих разные морфогенетические позиции в породе. Эта идентичность хорошо выдерживается в пределах определенных пачек базальтов. Примером могут служить базальты скв. 407 [6]. В первой верхней пачке во всех занимаемых позициях доминируют сапониты, характеризующиеся высокой кристаллохимической однотипностью независимо от того, замещают ли они оливины, заполняют ли интерстиционные промежутки и выщелоченные пустоты в плагиоклазах или выполняют везикулы и трешины. Во второй подстилающей пачке сапониты сменяются группой селадонит-глауконитовых минералов, также имеющих близкий состав и занимающие различные морфогенетические позиции в породе. Coxpaнившиеся компоненты как бы плавают в массе однотипных по составу новообразований. Первое место, часто определяющее весь облик преобразованной породы, принадлежит наиболее «податливым» и реакционноспособным оливинам. Оливины, замещенные однородной агрегатнополяризующей массой слоистых силикатов, часто ΜΟΓΎΤ лишь угадываться по слабозаметным кристаллографическим очертаниям первичного минерала или их положению в гломеропорфировых сростках с фенокристаллами плагиоклазов. Объем новообразованных минералов настолько увеличивается, а первичная форма «расползается», что они могут быть приняты за раскристаллизованные стекла интерстиционных промежутков. Более очерчены позиции новообразованных минералов в. незикулах и трещинах. Кристаллохимическая однотипность сапонитов и гидратированных тальков, замещающих оливины и заполняющих везикулы, фиксируется и в разных типах базальтов скв. 504, описанных в работах [27] и [33] (см. табл. 1, обр. 1, 2 и фигуру). Ответственным за эту гомогенность является, очевидно достаточно длительно существовавший равновесный режим проработки нагретой морской водой определенных пачек или систем потоков базальтового разреза.

Следует подчеркнуть, что химические составы сапонитов, изученных в базальтах разного возраста различных структур Атлантического и Тихого океанов, очень близки. Обращает внимание то обстоятельство, что рассчитанные структурные формулы с высокой воспроизводимостью соответствуют стехиометрии сапонитов. Слоевой заряд в этих минералах сосредоточен только в тетраэдрах, октаэдрические катионы находятся в двухвалентном состоянии, а их сумма очень близка к шести, что соответствует числу октаэдрических позиций на элементарную ячейку слоя. С кристаллохимической точки зрения, как было показано выше, сапониты отличаются только степенью железистости и слоевым зарядом (см. фигуру). Слоевой заряд определяется температурой и(или) щелочностью среды минералообразования, а степень железистости — составом пород или минералов-хозяев.

Второй — гетерогенный тип преобразований, формирующийся по разным структурным элементам породы, принципиально отличается от первого пестрым, пятнистым набором и распределением новообразованных минералов. Гетерогенность минералообразования в этом случае может быть вызвана, как нам представляется, двумя причинами.

Первая причина связана с относительно коротким временем взаимодействия породы и раствора (нагретой морской воды), меняющего свой состав при взаимодействии с отдельными компонентами породы. Равновесные условия, обеспечивающие идентичность состава новообразований, при этом не успевают установиться. Даже такие реакционноспособные минералы, как оливины, характеризуются пестротой новообразованных фаз. В центральных частях фенокристов, имеющих более железистый состав, или, наоборот, по периферии кристаллов, т. е. в наиболее доступных контактах проникновения растворов, часто образуются темно-бурые иддингситообразные выделения смесей гидроокислов железа и глинистых минералов.

Вторая причина связана с неодноактным поступлением растворов при активизации гидротермально-тектонической деятельности. Это особенно наглядно проявляется в глубоко переработанных базальтоидах скв. 417А. Естественно, что чем выше проницаемость таких пород, тем более они доступны неоднократному проникновению растворов. Н. Н. Перцев и В. Л. Русинов в скважинах рейсов 51—53 по данным изотопного анализа зафиксировали два этапа интенсивной гидротермальной переработки, датируемые 112—87 и 70—60 млн. лет [35, 40].

Расшифровка генетического механизма гетерогенных замещений очень сложна и пока не поддается однозначной интерпретации. Наиболее простой моделью, доступной детальному изучению, являются зональные везикулы, хотя в предслах даже одной и той же породы заполнение везикул различными минералами, как правило, является очень разнообразным и сложным. Выше рассмотрены наиболее простые и типичные зональные везикулы, в которых присутствуют только минералы со слоистыми структурами, образующие от периферии к центру везикулы определенные последовательности (см. табл. 4).

Очень интересны и в известной степени уникальны везикулы, описанные П. Робинсоном [37] в базальтах скв. 332В. Центральная часть этих везикул заполнена SO<sub>4</sub>-гидроталькитом с составом, %: MgO 36,2; Al₂O₃ 29,3; SO₃ 15,3; FeO 3,08; H₂O 14,12. Структура этого минерала образована совокупностью положительно заряженных бруситоподобных слоев состава  $(Mg_{1-x}Al_x)OH_2$ , в межслоях которых содержатся тетраэдрические анионы SO<sub>4</sub> и молекулы воды. Гидроталькиты, известные как продукты изменения серпентинитов под воздействием грунтовых вод, содержат в своих межслоях анионы CO<sub>3</sub>. В океанах SO<sub>4</sub>-гидроталькиты были обнаружены на поверхности базальтов подводных гор Атлантики [13, 15]. В работе [22] показано, что гидроталькиты являются первыми продуктами, возникающими из базальтового стекла при взаимодействии с нагретой до 60°C морской водой в течение всего нескольких часов. Последующие минеральные образования, замещающие гидроталькиты при тех же температурах, но уже в течение нескольких дней, представлены слоистыми силикатами, в числе которых появляются гидратированные тальки, сапониты и серпентины [32].

На основании этих экспериментальных данных можно попытаться интерпретировать зональность последовательного сочетания сапонитгидроталькита в упомянутых везикулах. Гидроталькит, по-видимому, можно рассматривать как реликт первичной минеральной фазы, которая первоначально заполняла весь объем везикулы. Это образование было связано с проникновением нагретой морской воды по трещинам или капиллярным каналам в еезикулу и ее взаимодействием с окружа-

ющей массой афирового базальта. Замкнутый объем везикулы благоприятствует обогащению раствора Mg и Al с использованием SO, морской воды. Таким образом, создаются условия, обеспечивающие возможность синтеза SO<sub>4</sub>-гидроталькита, заполняющего везикулу. Образование каемки сапонита, обрамляющего стенки везикулы, представляется нам более поздним процессом, когда в реакцию начинают активно вступать анионы SiO<sub>2</sub>, а также другие компоненты, поступающие из преобразующейся матрицы породы. Масштабы этого способа формирования сапонита могут быть гораздо более широкими, приводя к исчезновению эфемерного гидроталькита и заполнению всего объема везикулы сапонитом. Это явление встречается довольно часто, особенно в случае присутствия в базальтах обильных фенокристов легко разлагающегося оливина, или чередования их с серпентинитами, что отмечается в скв. 332В и 395 (рейсы 37, 45), расположенных на западном фланге Срединно-Атлантического хребта. Очень важно, что П. Робинсону [37] удалось подметить этот начальный этап минерального преобразования базальтов, встречающийся, по ьидимому, из-за нестойкости гидроталькита достаточно редко.

Как уже отмечалось, гораздо более широко распространены везикулы, в которых внешние каемки представлены селадонит-глауконитоподобными минералами, а центральная часть занята сапонитом. Важно подчеркнуть, что не существует единой точки зрения о стадийно-временной последовательности образования селадонита и сапонитов: одни авторы считают селадонит более ранним минералом, основываясь на его локализации на внешних поверхностях везикул, другие полагают, что такая последовательность не обязательна и существуют примеры более раннего образования сапонита и последующего замещения его селадонитом. Это иллюстрируется, в частности, в псевдоморфозах по кристаллам оливина, в которых сапонит остается в виде единичных реликтовых островков, а основная масса минерала замещена селадонитом [34].

По нашему мнению, зональность в простых везикулах «селадонит сапонит» может быть, подобно сапонит-гидроталькитовым везикулам, вторичной. Иными словами, в случае их одновременного присутствия сапонит может быть более ранней фазой по отношению к селадониту. Один из возможных механизмов такой трансформации, по-видимому, состоит в следующем. Морская вода, содержащая свободный кислород, проникает в основную массу базальтов через систему трещин, капилляров и межзерновых контактов. По мере перемещения воды через эту систему свободный кислород расходуется на окисление железа вдоль стенок трещин и капилляров. Этот процесс фиксируется в постоянно наблюдающихся темных окисленных галло, окаймляющих трещины, иногда имеющих причудливо-ветвистую форму, проявляющихся только при слабом увлажнении поверхности образцов. При этом ширина галло нередко в 15—20 раз превышает ширину трещин. В этих условиях начальные порции воды, достигающие везикул, уже не содержат свободного кислорода, что благоприятствует формированию сапонитов, содержащих в октаэдрах структуры наряду с Mg катионы двухвалентного железа. Однако после достижения какого-то критического объема, фиксирующегося по размерам окисленных галло, поступающая в везикулы вода будет содержать свободный кислород в количествах, достаточных для окисления катионов Fe<sup>2+</sup> в 2:1 слоях сапонитов в трехвалентное состояние. Возникновение избыточного положительного заряда приводит к удалению части октаэдрических катионов Mg, что является как бы «пусковым механизмом», который приводит к диоктаэдризации минерала во внешней каемке везикул. При этом слои приобретают селадонитоподобный состав с сохранением высоких концентраций катионов Mg. Появляющийся отрицательный заряд слоев должен быть компенсирован межслоевыми катионами. Наиболее выгодными для такой структуры должны быть катионы калия, способные в отличие от Mg, Ca, Na необратимо фиксироваться в межслоях, обеспечивая появление селадонит-глауконитовых минералов. Поскольку существует диффузионно-капиллярная система сообщения везикулы с морской водой, то она обеспечивает доставку свежих порций катионов калия из морской воды путем диффузионного их поступления.

Конечно, высказанная гипотеза нуждается в более подробном обосновании и отнюдь пока не может рассматриваться как единственный способ образования селадонит-глауконитовых минералов, особенно в случае массового их развития не только в везикулах и трещинах, но и в псевдоморфозах по другим минералам. Конвергентный характер образования селадонит-глауконитовых минералов подробно рассмотрен в работах [3, 8].

По-прежнему остается неясным вопрос об источниках калия, обеспечивающих интенсивное формирование калийсодержащих новообразований, начиная с палагонита, селадонит-глауконитов и кончая минералами с каркасными структурами — филлипситами и калиевыми полевыми шпатами, обеспечивающими глобальное явление начальной континентализации океанической коры [4, 5, 9].

Как уже отмечалось выше, некоторые везикулы содержат до четырех-пяти разноокрашенных каемок. После окаймляющих везикулу каемок селадонитоподобного минерала появляются каемки сапонитового состава, а в центре везикулы присутствуют темноокрашенные, иногда черные образования, представленные смешанослойными минералами сапонит-хлоритового состава (см. табл. 4). Их появление, возможно, связано с концентрированием катионов магния, освободившихся при диоктаэдризации и селадонитизации внешних зон в центральных частях везикулы. В тех случаях, когда концентрация Мд и ОН достигает отно-, шения 1:2, возникают условия, благоприятные для формирования бруситовых слоев между 2:1 слоями смектитов [21]. Особенно легко этот процесс осуществляется в присутствии анионов СІ [31]. Важно подчеркнуть, что появление этих корренситоподобных фаз отнюдь не связано в данном случае с повышенными температурами, как это имеет место при региональном появлении корренситов, корренситоподобных минералов и хлоритов в продуктах преобразования базальтов.

Тот же механизм может объяснить происхождение сложных многозональных везикул с агатовидным повторением селадонитовых, сапонитовых и рудных фаз. Это прямым образом может быть связано со сложной, многоактной историей преобразования базальтов, обусловленной интенсификацией поступления растворов при пульсационной тектоногидротермальной активизации пород океанического субстрата.

Наконец, нельзя не зафиксировать внимание на процессах вторичного минералообразования, протекающих в плутонических телах — силлах, дайках и мощных потоках при длительном сохранении повышенных температур. Здесь появляются как высокозарядные сапониты, так и такие минералы, как гидратированные тальки, корренситы и хлориты. Эта более высокотемпературная ассоциация слоистых силикатов, часто парагенетически сопровождающаяся анальцимом (сменяющим филлипсит, присутствующий в ассоциации с сапонитами), актинолитом и другими минералами, может быть вызвана разными геологическими причинами. Это могут быть высокие значения теплового потока в данном регионе (скв. 481, 465 и 465А и др.), повышенные температуры в более глубоких горизонтах 2-го слоя (скв. 504В), а также локальные сохранения высоких температур в пределах мощных потоков, даек, силлов. Таким образом, данная ассоциация не может быть однозначно связана с более глубокими горизонтами базальтового субстрата, как это, например, фиксируется в глубокой скважине Рейдъяфиорда в Западной Исландии [30, 38].

\* \*

Как известно, условия образования слоистых силикатов в преобразованных океанических базальтах разными авторами рассматриваются в широком диапазоне как температурных параметров, так и стадий образования, начиная от дейтерических постэруптивных условий [14] до гидротермально-гальмиролитических [10] или низкотемпературного гальмиролиза [29]. Иногда используется выдвинутая М. Бассом [19] концепция окислительной и неокислительной стадий преобразований. связанных с конвективными ячейками.

По нашему мнению, на сегодняшний день наиболее убедительна лаконичная схема преобразований базальтов, предложенная В. Д. Шутовым [16]. Выделенные им четыре стадии объединяются общим термином «эпигенез базальтов».

В настоящей статье рассматривались только генезис смектитов и тесно связанных с ними генетически близких разновидностей триоктаэдрических слоистых силикатов.

Вопрос о стадиях и минеральных фациях преобразования океанических базальтов остается остро дискуссионным. Выделение В. Б. Курносовым [10] смектитовой фации, или стадии в преобразовании базальтов явилось вполне справедливым. Однако мы считаем более правильным и точным именовать эту минеральную фацию и соответствующую ей стадию преобразования океанических базальтов сапонит-селадонитовой. Сопутствующими цеолитами здесь являются обычно филлипситы. Следующая минеральная фация, свойственная более высокотемпературным условиям образования, — корренситовая; сопровождающими цеолитами являются анальцим, иногда натролит, отличающие океанические базальты от наземных, в которых в парагенезе с корренситом обычен ломонтит [6, 9, 30, 37 и др.]. Появление корренситов, как упоминалось выше, может вызываться разными причинами, а не только градиентом температур, нарастающих с глубиной.

Что касается разработки общей схемы стадийного преобразования базальтов 2-го слоя океанической коры, то она требует продолжения накопления фактического материала. Для этого необходим комплексный подход с изучением не только сочетаний слоистых силикатов, на которых в настоящее время сосредоточено главное внимание исследователей, но и их парагенезов с другими индикаторными новообразованными минералами на общем геологическом фоне: ясном геоструктурном положении объекта исследований, петрографическом и петрохимическом составе базальтов, их текстурных типах (пиллоу, потоков, брекчий и т. п.), определяющих проницаемость пород, положении в разрезах и взаимоотношении с плутоническими телами и прослоями осадочных пород, возрасте, глубине залегания, степени гидротермально-тектонической переработки пород и др. [4, 5, 9]. Применительно к геокристаллохимии океанических смектитов и близких им слоистых силикатов авторы старались использовать именно подобный подход. Он оказался продуктивным и показал четкую взаимосвязь кристаллохимических характеристик триоктаэдрических слоистых силикатов с условиями их образования.

#### Литература

- 1. Дриц В. А., Коссовская А. Г. Геокристаллохимия породообразующих диоктаэдри-
- ческих смектитов//Литология и полез. ископаемые. 1980. № 1. С. 84—114. 2. Дриц В. А., Коссовская А. Г. Слоистые силикаты в земной коре. Сообщения 1, 2//
- Литология и полез. ископаемые. 1984. № 6. С. 3—23; 1985. № 1. С. 3—16. 3. Дриц В. А., Коссовская А., Г. Генетические типы диоктаэдрических слюд. Сообщение 1//Литология и полез. ископаемые. 1986. № 5. С. 19—33.
- 4. Коссовская А. Г. К проблеме вторичных преобразований океанических базальтов// Литология и полез. ископаемые. 1982: № 4. С. 3—9.
- 5. Коссовская А. Г. Современное состояние и проблемы изучения минеральных преобразований пород океанической коры//Минеральные преобразования океанической коры. М.: Наука, 1984. С. 3—19. 6. Коссовская А. Г., Дриц В. А. Генетические типы корренситов и корренситоподоб-
- ных минералов//Литология и полез. ископаемые. 1985. № 5. С. 16—38.
- 7. Коссовская А. Г., Соколова Т. Н., Дриц В. А. и др. Парагенезы и история форми-рования глинистых минералов в бассейнах начальной стадии эвапоритовой седи-ментации//Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд (к 75-летию Н. М. Страхова). М.: Наука, 1975. С. 278—296.

- 8. Коссовская А. Г., Петрова В. В., Калера К. Г. и др. Парагенезы селадонит-глауконитовых минералов и кристобалита в преобразованных океанических базальтах (на примере скв. 407 DSDP)//Литология и полез. ископаемые. 1984. № 4. С. 63--84.
- 9. Коссовская А. Г., Шутов В. Д. Основные черты аутигенного силикатного минералообразования в осадочном слое и измененных базальтах океанов//Геология океана по данным глубоководного бурения. М.: Наука, 1984. С. 112—130. лна
- 10. Кирносов В. Б. Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения. М.: Наука, 1986. 238 с.
- 11. Минералогические преобразования пород океанического субстрата/Под ред. А. Г. Коссовской. М.: Наука, 1981. 183 с.
- 12. Минеральные преобразования океанической коры/Под ред. А. Г. Коссовской. М.: Наука, 1984. 167 с.
- 13. Лисицына Н. А., Дриц В. А., Соколова Г. В. Новый комплекс вторичных минералов — продуктов низкотемпературных преобразований вулканогенно-осадочных пород, залегающих на базальтах подводных гор Атлантического океана//Литология и полез. ископаемые. 1985. № 6. С. 20—39. 14. Симанович И. М., Степанов С. С. Минеральные преобразования базальтов скв. 304
- (рейс 22 «Гломара Челленджера») //Минеральные преобразования пород океанической коры. М.: Наука, 1984. С. 41-48.
- Хворова И. В., Воронин Б. И. О преобразовании гиалокластитов (на материале рифтовой зоны Таджура)//Литология и полез. ископаемые. 1977. № 5. С. 113—130.
- 16. Шутов В. Д. Эпитенез океанических базальтов//Литология и полез. ископаемые. 1982. № 4. С. 32—42. 17. Adamson A. C. Chemistry of alteration minerals from DSDP sites 501, 504, 505//
- Initial Report. of DSDP. Wash., 1983. V. 69. P. 551-572.
- 18. Andreus A. J., Barnett R. L., MacClement B. A. E. et al. Zeolite facies metamorphism, a bender of the second secon
- 20. Banks H., Jr. Iron-rich saponites: additional data on sample dredject from the Mid-Atlantic Rige 222° N latitude//Smitsonian contribution to the Earth Science. 1972.
- № 8. P. 39-42.
  21. Caillere S., Henin S. Vues d'ensemble sur le probleme de la synthese des mineraux phylliteux a basse temperature//Coll. Int. C. N. R. S. 1965. V. 105. P. 31-43.
  22. Crovisier J. L., Thomassin J. H., Juteau T. et al. Experimental sea water-basaltic glass
- interaction at 50° C: study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry//Geochim et cosmochim. Acta. 1983. V. 47. P. 377-387.
- 23. Ctaque D. A. Petrology of basaltic and gabbroid rocks dredged from the Danger Island Trough Manihiki Plateau//Initial. Reports of DSDP. 1976. Leg 33. P. 891-907.
- 24. Dyni D. J., Trioctahedral smectites in the Green river Formation Dusheus County, Utal/Geol. Surv. Prof. Paper. 1976. P. 1-14.
- Jennigs S., Thompson G. R. Saponite from Near Ballart, California//Clays and Clay Minerals. 1984. № 2. P. 147-153.
   Honnorez J., Bohlke J. K., Honnorez-Guerstein B. M. Petrological and geochemical
- study of the low temperature submarine alteration of basalts. Hole 396. Leg 46//Ini-
- tial Reports of DSDP. Wash., 1978. P. 299-318, 320-329.
   Honnorez J., Laverne C., Hubberton H. W. et al. Alteration processe in layer 2 basalts from DSDP. Hole 504 B. Costa Rica Rift//Initial Reports of DSDP. Wash., 1983. V. LXIX. P. 509-546.
   Humphris S., Thompson R. T., Mariner G. F. The mineralogy and geochemistry of basalt weathering. Holes 417A, 418A//Initial Report of DSDP. Wash., 1980. Leg 51, 52 D. 1001, 1949.

- thermal alteration in the Reydarfjordur Drill Colre Eas. Icelend//J. Geophis. Res. 1982. V. 87. № 138. P. 6511-6524
- Melvel C. Mineralogy and chemistry of secondary phases in low temperature alte-reted basalts from DSDP. Leg 51-53.//Initial Report of DSDP. Wash., 1980. Leg
- 51-53. P. 1299-1318.
  32. Miyata S., Okada A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physic-chemical proporties the systems Mg<sup>2+</sup> Al<sup>3+</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Mg Al CrO<sub>4</sub>//Clays and Clay Minerals. V. 25. P. 14-18.
- 33. Noack I., Emmerman R., Hubberton H. W. Alteration in site 501 (Leg 68) and 504 B (Leg 69) basalts. Preliminary results//Initial Reports of DSDP. Wash., 1983. Leg LXIX. P. 497-508.
  34. Pertsev N. N., Boronikhin V. A. Alteration zones near veins in basalts from DSDP.
  34. Pertsev N. N., Boronikhin V. A. Alteration zones near veins in basalts from DSDP.
- sites 501/504 and 505. Costa Rica Rift.//Initial Reports of DSDP. Wash., 1983. V. 69. P. 565-573.

- 35. Pertsev N. N., Rusinov V. L. Mineral assambleges and processes of alteration in basalts at DSDP sites 417-418//Initial Reports of DSDP. Wash., 1980. Leg 51-53. P. 1219-1242.
- 53. F. 1215-1242.
   74. Pritchard R. G. Alterations of basalts from DSDP. Leg 51, 52 and 53, hole 417 A and 418 A//Initial Reports of DSDP. Wash., 1980. V. 51-53. P. 1185-1200.
   73. Robinson P. T., Flower M. F. J., Sminue H. U., Onhmaht W. Low temperature alteration of oceanic basalts. Leg 37//Initial Reports of DSDP. Wash. Leg 37. 1977. P. 775-789.

- P. 775-789.
   Robinson P. T., Hall J. M., Christensen N. L. et al. The Iceland Research Drilling Project: Synthesis of results and implication for nature of Icelandic and oceanio crust/J. Geophys. Res. 1982. V. 87. № 138. P. 6657-6667.
   Rusinov V. L., Laputina I. P., Murvitskaya G. N. et al. Clay minerals in basalts from DSDP. Site 417-418//Initial Reports of DSDP. Wash., 1980. P. 1265-1272.
   Rusinov V. L., Pertsov N. N., Arakeljanz M. M., Nosik L. P. Some isotop relation in basalts from Deep-Sea Drilling Project. Holes 417A, 417D, 418A//Initial Reports of DSDP. 1980. V. 51-53. P. 1149-1151.

¥

Геологический институт АН СССР, Москва

Поступила в редакцию 2.X.1987

## УДК 551.21:551.3(517)

## СЕДИМЕНТАЦИЯ И ВУЛКАНИЗМ ОСЕВОЙ ЗОНЫ ВАРИСЦИД ЮЖНОЙ МОНГОЛИИ

## ВОЗНЕСЕНСКАЯ Т. А.

Рассмотрены особенности состава и строения трех вулканогенно-осадочных комплексов осевой зоны варисцид Южной Монголии. Показано, что их формирование происходило в разных частях Заалтайского палеобассейна, отличающихся типом и характером вулканизма, который в целом определял специфику каждого из вулканогенно-осадочных комплексов.

Субширотная ветвь варисцид Урало-Монгольского складчатого пояса наиболее представительна в Южной Монголии, в пределах которой выделяются три основные седиментационные зоны: осевая и две краевые (северная и южная), отличающиеся своим формационным выполнением. В основу рассмотрения особенностей седиментации и вулканизма осевой (Заалтайской или Гобийско-Хинганской) зоны положен оригинальный материал, полученный при геологическом изучении хребтов Гурван-Сайхан и Дзолен (фиг. 1). Они сложены разнообразными вулканогенно-осадочными комплексами силурийско-девонского возраста, насыщенными телами серпентинитов и серпентинитового меланжа, с которыми ассоциируют габброиды. Эти комплексы образуют систему покровных чешуй, отличающихся большим разнообразием дислокаций. В целом хр. Дзолен имеет общее антиформное строение, а хр. Гурван-Сайхан — более сложное [6].

Палинспастические реконструкции [6], допускающие южную вергентность смещения шарьируемых масс, воссоздают следующую последовательность формирования вулканогенно-осадочных комплексов на площади палеобассейна с юга на север: терригенно-туфово-лавовый (хадатулинский), терригенно-лавово-туфовый (берхеулинский) и лавовотуфово-терригенный (гурвансайханский).

Для более наглядной характеристики особенностей вещественного состава каждого из комплексов на фиг. 2 приведена схема, на которой показаны изменения соотношений разного по генезису материала во времени; она обладает известной долей условности, так как составлена по наиболее проксимальным (по отношению к зонам излияния вулканитов) разрезам комплексов. Однако именно такой подход к ее построению позволяет правильно оценить направленность и характер вулканической деятельности в отдельных частях палеобассейна и ее роль в седиментации как вблизи построек, так и в удалении от них, в зонах смещения вулканического материала разных очагов.

## ТЕРРИГЕННО-ТУФОВО-ЛАВОВЫЙ КОМПЛЕКС

Этот комплекс развит локально: на юге хр. Гурван-Сайхан, где включает спилит-сланцевую толщу (по О. Д. Суетенко [8]) или зеленосланцевую толщу (по Л. П. Зоненшайну и О. Томуртогоо [2]), а в хр. Дзолен он обнажается в районе массива Хадат-Ула. В его строении превалируют вулканические образования как лавовые, так и тефровые, существенно меньшую роль играет терригенный обломочный материал и кремнистое вещество (см. фиг. 2, *I*).

По химическому составу лавы отвечают базальтам, андезитобазальтам, андезитам, андезитодацитам и изначально принадлежали толеитовой серии [1]. Это зеленовато- и лиловато-серые слабоминдалекаменные породы, среди которых порфировые (пироксен-плагиоклазовые и

2\*



Фиг. 1. Схема зональности Юго-Западной Монголии 1 — каледониды; 2 — цэлский метаморфический комплекс; 3—4 — зоны варисцид (3 — краевые, 4 — осевая); 5 — районы исследований: (А — западная часть хр. Гурван-Сайхан, Б — хр. Дзолен)



Фиг. 2. Схема, иллюстрирующая значимость материала разного генезиса в вулканогенно-осадочных комплексах (I — хадатулинском; II — берхеулинском, III — гурван-сайханском)

линском, 111 — гурван-сайханском) 1—3 — лавы н субвулканические образования (1 — основные, 2 — средние, 3 — кислые); 4—6 — тефра н тефрогенный материал (4 — основные, 5 средние, 6 — кислые); 7 — кремнезем; 8 — железисто-кремнистое вещество (яшмы); 9 — глинистое вещество; 10 — 12 — обломочный материал (10 вулканотерригенный, 11 — полимиктовый с добавкой осадочных фрагментов, часто эдафогенных, 12 — полимиктовый с примесью обломков гранитоидов); 13 — микститовые горизонты; 14 — кремнистый и обломочный материал с примесью фрагментов серпентинитов

плагиоклазовые) разности резко доминируют над афировыми. Лавовые потоки мощностью от 12—15 до 25 м имеют пластообразную или подушечную отдельность, причем лавы в центральных частях этих потоков зеленые, а к периферии постепенно становятся лиловыми, что обусловлено обогащением их закисным железом. Иногда в лавах наблюдаются глыбы (до  $20 \times 40$  см) яшмокварцитов и розовых тонкокристаллических известняков. Потоки могут надстраивать друг друга, образуя непрерывные серии мощностью до 100 м, как это чаще всего наблюдается в нижней трети разрезов комплекса, или разделяться пластами и линзами туфов, туфопелитов, яшм, вулканотерригенных песчаников и алевролитов. Общая мощность лавовых потоков обычно не превышает 300—400 м.

Не менее представителен и разнообразен тефровый материал: по составу изменяется от базальтового до риолитового, по гранулометрии от лапиллиевого до тонкообломочного. Туфы от грубо- до мелкообломочных — кристаллолитические; мелко- и тонкообломочные — кристалловитрические и витрические.

Пирокластический базальтовый материал представлен однообразно измененными плагиоклазами, редкими моноклинными пироксенами и

двумя видами литокластов; сильножелезистыми гиалобазальтами, содержащими рассеянные микролиты и лейсты плагиоклазов, имеющими причудливые очертания, и хлоритизированными стеклами, сильнопузыристыми, часто флюидальными, что подчеркивается однонаправленным удлинением миндалин. Мелко- и тонкообломочные базальтовые туфы сложены преимущественно хлоритизированными стекловатыми фрагментами, среди которых рассеяны вкрапления бурых железистых стекол плавных очертаний. Образование такого типа базальтовой тефры обычно связано с фонтанированием расплава при гавайском типе извержений [3—5].

Среди андезитовых и дацитовых туфов также развиты кристаллолитические, кристалловитрические и витрические разности от крупно- до тонкообломочных; по мере уменьшения размерности тефры сокращается количество литической, а затем и кристаллической фазы. Андезитовые разности сложены обломками структурно-однотипных андезитов, хлоритизированного стекла и плагиоклазами, а дацитовые — обломками фельзитоподобных пород, хлорит-альбитизированного стекла и плагиоклазами, попадаются фрагменты жильного кварца. Риодацитовые и риолитовые туфы сходны с дацитовыми, отличаясь присутствием разного количества кристаллокластов кварца, часто оплавленных. Крайне кислых дифференциатов очень мало. Состав расплава, обилие ювенильного витрического компонента, почти полное отсутствие резургентных фрагментов, незначительное развитие лавовых потоков соответствующего состава свидетельствуют об извержениях, близких по типу к вулканским. Тефровый материал не сортирован и не стратифицирован, образует линзы и прослои (0,5-1 м) среди лав и участвует в строении пачек переслаивания с вулканотерригенными обломочными породами, а кислые разности — и с кремнистыми туффитами.

В низах комплекса многочисленны субвулканические тела и дайки диабазов, диоритов, плагиоклазовых и кварц-плагиоклазовых порфиров, последние иногда образуют крупные (до 35 м) линзы, часто брекчированные. Кислые тела «проходят» стратиграфически выше, нежели основные. В целом вулканизм имел гомодромную направленность; вулканическая серия — непрерывно дифференцированная с тенденцией к контрастности. На начальных этапах ее формирования преобладали излияния базальтоидов, иногда сопровождаемые фонтанированием расплава; на поздних резко повысилась эксплозивность и преобладали выбросы пирокластики, главным образом витрической.

Генетически с кислой пирокластикой связаны кремнистые туффиты, развитые в верхней половине комплекса в виде прослоев от первых миллиметров до 2—3 см. Это голубовато-серые плотные породы, основная масса которых представляет собой тонкое срастание хлорита, альбита и кварца с единичными мелкоалевритовыми кристаллами плагиоклазов и кварца; хлоритизированные и пренитизированные раковины радиолярий распределены в ней иногда довольно равномерно, а иногда послойно. Кроме радиолярий осадочная составляющая туффитов представлена редкими чешуйками слюды мусковитового типа.

Постседиментационная трансформация тонкой основной и средней пирокластики привела к образованию зеленовато-серых и серых туфопелитов, представляющих собой крипто- и тонкозернистое срастание альбита, хлорита и эпидота, иногда пренита с рассеянными лейстами плагиоклазов, зернами магнетита и хлоритизированными фрагментами. Об изначально пирокластической природе туфопелитов свидетельствует не только однотипность их вторичных преобразований с туфами, но и тонкое (первые миллиметры) переслаивание их с алевритовыми витрическими туфами, причем часто границы перехода туф — туфопелит постепенные.

Третьим по значимости компонентом в комплексе является вулканотерригенный материал. Он подразделяется на два основных минеральных типа, генетически связанных с разными породами ассоциациями и имеющих различную временную приуроченность. С нижней лавовой частью разреза комплекса связаны вулканотерригенные песчаники разной структуры, иногда гравийные, состоящие преимущественно из обломков базальтов, андезитов и андезитодацитов, нацело хлоритизированных фрагментов и плагиоклазов. Материал угловатый и полуокатанный, не сортирован. Связующая масса в крупносреднезернистых разностях обильная, мелкопесчано-алевритовая, представлена хлоритизированным стеклом, иногда слабопузыристым, однотипность и характер обломков которого свидетельствуют о его тефрогенной природе. Песчаники формировались в пределах вулканических построек и особенно на их склонах синхронно с излияниями базальтоидов, причем по латерали и во времени их значимость возрастает; если мелкий стекловатый материал в песчаниках считать пирокластикой, то их следует определять вулканотерригенными туфопесчаниками, но он может быть связан и с переотложением гиалотефры.

Другой минеральный тип вулканотерригенного материала, тяготеющий к верхней половине разреза комплекса и ассоциирующий со средними и кислыми вулканитами, вулканообломочными образованиями и кремнистыми туффитами, представлен обломками андезитов, дацитов, фельзитов, плагиоклазовых и кварц-плагиоклазовых порфиров, изредка гранофиров; в мелкозернистых разностях наряду с литическими фрагментами встречаются плагиоклазы и магматогенный кварц. Материал слабо обработан и не сортирован.

В очень ограниченном количестве присутствует полимиктовый обло- . мочный материал. Он встречен в западных выходах комплекса в центральной его части в виде двух пачек (10 и 15 м) переслаивания миктитовых конгломератов, гравелитов и крупно-среднезернистых песчани-Они сложены фрагментами вулканитов от основных до кислых, KOB. хлоритизированными и эпидотизированными обломками; характерно обилие гранитоидного кварца, кислых плагиоклазов, калишпатов (орфрагментов пегматоидных и роговообманковых токлаз, микроклин), гранитов; попадаются зеленые роговые обманки, микропегматитовые сростки; из осадочных пород наблюдались вулканотерригенные и миктитовые песчаники, иногда с вторичным карбонатным цементом, силициты и редкие фрагменты известкового детрита. Степень обработки материала очень разнообразна, вплоть до хорошо окатанной. Поражает отсутствие его сортировки: в гравелитах и конгломератах размер компонентов колеблется от мелкоалевритового до среднегалечного, единичная хорошо окатанная галька гранитоидов достигает  $10 \times 20$  см. Следует отметить также, что прослои миктитового материала, обогащенные продуктами размыва гранитоидов, развиты в дистальных частях комплекса, где в его строении основную роль играют туфы и вулканотерригенные породы, а лавовые потоки единичны и маломощны.

Формирование терригенно-туфово-лавового комплекса начинается с накопления довольно мощного (до 50 м) яшмового горизонта, прерванного последующими излияниями базальтоидов, но в периоды затухания вулканической деятельности кремненакопление продолжалось, образовывались маломощные (до 0,5—1 м) прослои и линзы яшм. Особенности состава и строения яшмовых горизонтов будут рассмотрены при описании следующего комплекса, в котором они занимают такое же структурное положение и имеют сходный вещественный состав.

## ТЕРРИГЕННО-ЛАВОВО-ТУФОВЫЙ КОМПЛЕКС

Этот комплекс преимущественно развит в хр. Гурван-Сайхан, и небольшие его выходы установлены в пределах массива Хадат-Ула в хр. Дзолен. Он тесно ассоциирует с наиболее крупными полями серпентинитов и серпентинитового меланжа. Облик комплекса определяется вулканизмом (эффузивным и эксплозивным) и продуктами разрушения самих вулканических построек; существенно меньшую роль играет кремнистый и глинистый материал; встречаются горизонты микститов (см. фиг. 2, 11).

По химическому составу лавы отвечают базальтам, андезитобазальтам и андезитам, причем последних очень мало. В формировании вулканического комплекса принимали участие вулканиты всех трех петрохимических серий Х. Куно с преобладанием щелочной оливин-базальтовой [1]. Лавы серые, зеленовато-серые, реже лиловато-серые и лиловые, слабоминдалекаменные; преобладают афировые базальты; отдельные потоки сложены порфировыми плагиоклазовыми и пироксен-плагиоклазовыми разностями. Потоки мощностью от 3-7 до 25 м характеризуются плитчато-блоковой отдельностью в основании и подушечной в кровле. Некоторые потоки нацело сложены подушечными лавами: подушки крупные уплощенные ( $2 \times 0.7$  м), более мелкие ( $0.3 \times 0.25$  м), реже изометричные  $(1 \times 1 \text{ м})$ , часто ожелезненные по периферии. Лавовые потоки образуют пакеты (45—110 м), разделенные прослоями (до 5 м) гиалокластических брекчий, пачками гиалотуфов, гиалокластитов и вулканотерригенных пород. Суммарная мощность лавовых образований составляет 600— 700 м.

Среди лав в виде линз и прослоев толщиной до 4—5 м залегают гиалокластические брекчии, состоящие из однородных фрагментов хлоритизированного стекла разнообразной формы и размерности от алеврита до уплощенных валунов ( $20 \times 10$  и  $40 \times 10$  см), расположенных субпараллельно. В крупных фрагментах стекол иногда заключены фенокристы измененного плагиоклаза; в некоторых наблюдается полигональная система трещин, по которой у периферии обломков намечается растрескивание и начало отшелушивания. О том, что в основе образования этих брекчий лежит процесс растрескивания текущей лавы при ее быстром остывании в воде свидетельствуют также и конгруэнтные контуры границ двух смежных, уже слабо растащенных удлиненных стекловатых фрагментов. Иногда наблюдаются каплевидные образования. Изредка встречаются обломки ожелезненных спилитов, сходных с подстилающими. Связующая масса вторичная — альбит-хлорит-эпидотовая. Эти образования следует рассматривать как гиалокластические брекчии течения.

Не менее представительны в комплексе и тефровые накопления. Они минерально однотипны, но разнообразны по структуре. Это преимущественно базальтовые и андезитобазальтовые туфы — лиловато-, зеленовато-серые, зеленые и лиловато-зеленые от крупно- до мелкообломочных, кристаллогиалокластические и гиалокластические. Они состоят преимущественно из двух видов стекол: сидеромеланового (замещенного альбит-хлорит-эпидотовым агрегатом) и «тахилитового» (импрегнированного гидроокислами железа), иногда с микролитами плагиоклазов; вариаций в количественном соотношении этих двух компонентов определяют цвет породы. Иногда встречаются стекловатые фрагменты причудливых очертаний, а также измененные плагиоклазы и моноклинные пироксены. Тонкообломочные разности, состоящие только из стекловатых обломков, можно определить как гиалотуфы или гиалокластиты. Туфы иногда слагают слоистые пачки (до 5—7 м) среди лав, но основная их масса накапливалась после излияния базальтоидов.

В комплексе многочисленны мелкие и крупные (до нескольких десятков метров) субвулканические тела плагиоклазовых и пироксен-плагиоклазовых порфиритов, средне-крупнокристаллических диабазов, габброднабазов, роговообманковых порфиритов. Таким образом, вулканические образования комплекса слабо дифференцированы, сначала преобладали излияния базальтоидов, а затем накопления гиалотуфов. Состав расплава, обилие гиалокластики, отсутствие резургентного материала говорят о существенной доле гидромагматических эксплозий типа суртсейских [10]; форма обломков тефры некоторых грубообломочных туфов предполагает и фонтанирование лавы.

В зоне седиментации терригенно-лавово-туфового комплекса происходило переотложение гиалокластики донными и суспензионными потоками, образовались слоистые с прямым градационным распределением материала в отдельных слойках пачки гиалотефрондов. К гиалокластике иногда «примешивались» радиолярии, формируя мелко- и тонкозернистые туффиты, зеленые и зеленовато-серые, представляющие собой тонкое срастание хлорита и землистого эпидота с включениями плагиоклазов и обломков базальтоидов.

Тефроиды и туффиты наиболее развиты в дистальных по отношению к зонам лавовых излияний разрезах комплекса, где потоки лав единичны и маломощны; здесь же довольно представительны прослои и горизонты (до первых метров) туфопелитов, зеленых и зеленовато-серых, как правило, алевритистых. Основная масса их — слюдисто-хлоритовая, иногда с эпидотом; импрегнированные гидроокислами железа разности имеют красный или лиловый цвет; алевритовый материал — плагиоклазы и хлоритизированные фрагменты. Наряду с туфопелитами встречаются алевритистые аргиллиты с преобладанием гидрослюды над хлоритом (хлорит-гидрослюдистые); алевритовая примесь состоит из хлоритизированных фрагментов, плагиоклазов и кварца, иногда попадаются биотит и редкие радиолярии.

Велика роль вулканотерригенного материала, представленного преимущественно продуктами разрушения вулканических построек рассматриваемого комплекса. Это обломки основных вулканитов разной структуры, хлоритизированные фрагменты, плагиоклазы (сильно соссюритизированные), жильный кварц, встречается моноклинный пироксен, эпидотизированные фрагменты; иногда (не во всех прослоях) попадаются обломки фельзитов, оплавленный кварц, обломки иглокожих и эдафогенных аргиллитов. Материал от крупно- до мелкозернистого с рассеянным гравием не сортирован и по-разному обработан. Цемента, как правило лейкоксенизированного, немного. Кислый материал — пирокластического генезиса и связан с северным вулканогенно-осадочным комплексом, который будет рассмотрен ниже.

В восточных разрезах комплекса встречаются прослои полимиктовых (литических) песчаников от мелко- до крупнозернистых, часто с гравием, несортированных. Преобладают обломки кислых пород (фельзиты, кварц-полевошпатовые порфиры, гранитоиды, катаклазированные граниты), меньше средних и основных (базальты, андезитобазальты, андезиты, пепловые туфы); встречается хлоритизированное стекло, эпидозиты, глинизированные фрагменты, слюдисто-хлоритовые сланцы. В некоторых песчаниках кроме вулканитов много осадочных пород: алевролитов, алевропелитов и известкового детрита (мшанки, криноидеи). Всегда присутствуют плагиоклазы, измененные в разной степени; кварца немного — гранитоидный, а иногда оплавленный магматогенный. Обломки угловатые и угловато-окатанные. Количество цемента от образца к образцу меняется: поровый, пленочный, реже базальный; меняется также состав: слюдисто-хлоритовый, хлоритовый. Источник гранитоидного материала мог располагаться на севере либо северо-востоке.

В северных разрезах комплекса (хр. Гурван-Сайхан) наблюдаются гравийно-галечные микститовые горизонты (1-7 м), состоящие преимущественно из эдафогенного материала: туфопелитов, аргиллитов, вулканотерригенных песчаников и алевролитов, туффитов с подчиненными кремнистыми разностями. Обломки разных размеров и конфигураций; аргиллитовые фрагменты сильно вытянуты и деформированы, обусловливая конформизм. Участками наблюдаются скопления алевромелкопесчаного материала, в состав которого кроме отмеченных выше входят хлоритизированные фрагменты, плагиоклазы и моноклинные пироксены. Обломки погружены в глинистый матрикс. Породы не стратифицированы и несортированы. Иногда попадаются глыбы (до 0,5 м) зеленых алевропелитов, серых известняков, обрывки глинистых пластов и экзотические глыбы  $(0,6 \times 1; 3 \times 6 \text{ м})$  розовых криноидно-коралловых известняков. Микститы формировались на сложно построенных вулканических склонах, когда уже полностью прекратилась эффузивная деятельность, но эпизодически еще происходили эрупции. По структурно-текстурным признакам микститы отвечают обвально-оползневым накоплениям.

Как и в предыдущем случае, образование терригенно-лавово-туфового комплекса начинается с накопления железисто-кремнистых илов; отличительной особенностью их являются значительно меньшие мошности (не более 10 м) и ассоциация с обломочными тефровыми и вулканотерригенными породами основного состава, с прослоями (от 5-10 см до 3 м) полимиктовых разностей: кварц-полевошпат-литических (обломки основных и кислых вулканитов, кварцитов, силицитов, серицитизированных и хлоритизированных пород, плагиогранитов и серпентинитов). Яшмы безрадиоляриевые и с радиоляриями (радиоляриты) — тонкокриптозернистые железисто-кварцевые породы; в глинистых яшмах присутствуют чешуйки гидрослюды и хлорита, изредка встречается известковый детрит (мшанки, криноидеи). Местами присутствует примесь песка и алеврита, состоящего из плагиоклазов, пироксенов, серпентинита и кварца. Характерна тонкая градационная отсортированность, обусловленная скоплением обломочного материала и раковин радиолярий в основании слойков. толщина которых не превышает 10 см. Тонкие прослои и линзы яшм встречаются и среди лав (в межподушечных пространствах) и среди обломочных пород.

Для обломочных образований комплекса характерна неравномерная стратификация, обусловленная чередованием пакетов двух типов: 1) крупно- и мелконапластованных с обилием грубого материала (как тефрового, так и вулканотерригенного); мощность пакетов от 8 до 16 м; 2) тонко- и мелконапластованных, в которых превалирует мелкообломочный и глинистый материал (4—8 м).

Первые образованы пластами от 10 до 60 см, изредка 0,7—1,2 м с прямым градационным распределением материала от гравийного, чаще крупнозернистого в основании до средне- и мелкозернистого в кровле; типичны резкие, часто эрозионные нижние контакты. Такие пласты группируются в пачки от 1 до 3—4 м, но обычно разделены тонкогоризонтальнослоистыми алевритовыми и пелитовыми породами, толщина прослоев которых варьирует от первых миллиметров до 25—30 см, редко достигает 1 м; среди алевролитов и аргиллитов встречаются пласты (5—15 см) мелкообломочных пород, отсортированных до алеврита. Горизонтальная слоистость обусловлена как изменением гранулометрии, так и цвета (переслаивание зеленых и красных пород разных оттенков создает удивительно красочный пестрый вид обнажений комплекса).

Тонко- и мелконаслоенные пакеты — это чередование пластов (3— 10, реже до 25 см) средне- и мелкозернистых пород, градированных до алеврита и алевропелита, толщиной от 1—2 мм до 1—2 см. Наблюдаются пакеты (до 10 м) горизонтально-слоистых алевропелитов, содержащих пласты (5—15 см) гравийных пород, градированных до крупно-среднезернистых, имеющих резкие нижние и верхние контакты.

## ЛАВОВО-ТУФОВО-ТЕРРИГЕННЫЙ КОМПЛЕКС

Этот комплекс наиболее широко распространен на рассматриваемой территории, особенно его верхняя туфово-терригенная часть. Нижняя — вулканическая часть — наиболее представительна на юге хр. Дзолен, небольшие ее фрагменты обнажаются в ядрах некоторых антиклинальных струкгур на севере хр. Дзолен и на юге хр. Гурван-Сайхан. Ведущая роль в формировании комплекса принадлежала ювенильному вулканическому материалу и продуктам разрушения самих построек; по сравнению с другими комплексами здесь существенно больше кремнезема и глинистого вещества; характерны горизонты микститов (см. фиг. 2, *111*).

Лавовые накопления представлены широким спектром пород от базальтов до дацитов, принадлежащих щелочной оливин-базальтовой и высокоглиноземистой сериям Х. Куно и по своим петрохимическим особенностям близких к современным вулканическим комплексам молодых островных дуг типа Курил, отличаясь от последних более существенным развитием пород основного состава, что сближает их с комплексами примитивных островных дуг [1]. Лавы серые, зеленовато-серые, реже лиловые, слабоминдалекаменные, наблюдаются как порфировые (пироксен-плагноклазовые и плагиоклазовые), так и афировые разности. Потоки массивные с плитчато-блоковой отдельностью; подушечные встречаются лишь в верхах вулканической толщи, достигающей в наиболее мощных разрезах 1000 м. В некоторых пиллоу-лавах межподушечные пространства выполнены железисто-кремнистым материалом, проникающим по трещинкам и в лавы, иногда розовым (импрегнированным гидроокислами железа) мелкокристаллическим кальцитом. Потоки лав часто разделяются мощными (первые десятки метров) пачками туфов, тефроидов, вулканотерригенных пород и яшм. Разнообразны крупные и мелкие тела и силлы диабазов, диоритов, в том числе роговообманковых, кварцплагиоклазовых порфиров, плагиогранитов и их биотитовых разностей.

В комплексе развиты брекчии, которые в рассмотренных выше отложениях не встречались. Они образованы хаотически расположенными фрагментами мелко-, тонкообломочных базальтовых гиалотуфов со сглаженными, но чаще остроугольными краями, погруженными в обильную пренитовую основную массу; между далеко отстоящими крупными остроугольными обломками рассеяны многочисленные мелкие «окатанные» фрагменты. В некоторых крупных фрагментах наблюдается их «раскалывание» путем вклинивания в них пренитовой связующей массы. Форма тел брекчий очень причудлива и разнообразна, иногда это неправильные линзовидные раздувы мощностью до 10 м, развитые в слабо стратифицированной пачке минерально и структурно сходных гиалотуфов. Особенности залегания и строения брекчий предполагают формирование их под воздействием более поздних газово-гидротермальных проявлений; такого типа брекчии можно определить как поствулканические относительно времени образования вмещающих их отложений (фиг. 3, б).



Фиг. 3. Фрагмент везикулярного гиалокластита (а), шлиф, николь один, увел. 170 и поствулканическая брекчия гиалотуфов (б) шлиф, николь один, увел. 170

В этом комплексе встречены везикулярные гиалокластиты, генетически связанные с лавовыми потоками и залегающие в их кровле в виде линз толщиной до 0,6 м. Они сложены сильнопузыристыми стекловатыми фрагментами причудливых очертаний, сцементированными мелко- и среднекристаллическим кальцитом (см. фиг. 3, а); характерны разной формы и размерности обломки базальтов, слагающих потоки. Механизм формирования везикулярных гиалокластитов уже обсуждался в литературе [9].

Тефровый материал разнообразен по составу и структуре, и характер распределения отражен на фиг. 2, *III*. Основной тефре свойственна тесная ассоциация с потоками базальтоидов, тонко- и мелкообломочная структура, обилие гиалокластики и плагиоклазов. В отличие от других комплексов стекло часто содержит лейсты и микролиты плагиоклазов; преобладают хлоритизированные стекла, но встречаются и ожелезненные. Средняя и кислая тефры также представлены мелко- и тонкообломочными разностями, кристалловитрическими и витрическими, в целом занимающими более высокое стратиграфическое положение, чем базальтовые туфы, и ассоциирующимися с обломочными, глинистыми и кремнистыми породами. Таким образом, в северной части Заалтайского бассейна вулканизм имел гомодромную направленность; вулканическая серия непрерывно дифференцированная. Излияния лав чередовались с эксплозиями; роль последних во времени все возрастала, и в их продуктах резко доминировала витрокластика.

В пределах вулканических построек происходили перемыв тефры и ее переотложение, приведшие к образованию тефроидов. Преобладающая размерность тефры определила тонко- и мелкообломочные структуры тефроидов. Основные тефроиды сложены плагиоклазами, полуокатанными структурно однотипными эффузивами и железистыми гиалобазальтами, сцементированными обильным хлоритовым матриксом, возникшим по раздробленным стекловатым фрагментам. В андезитовых тефроидах резко доминируют плагиоклазы над полуокатанными измененными стекловатыми обломками. Наиболее широко развиты кислые тефроиды, состоящие из обломков девитрифицированных стекол (кварцальбитизированных или кварц-альбит-хлоритизированных), серицитизированных кислых плагиоклазов и кварца; иногда попадаются обломки фельзитов; фрагменты угловато-окатанные и полуокатанные. Все тефроиды среднесортированные, обычно образуют тонкие (0,1—1 см) прослои среди сходных по составу туфов и туфопелитов.

В седиментации тефра смешивалась с осадочным материалом, что привело к образованию гаммы смешанных пород: разнообразных туффитов (>25% тефры) — обломочных, пелитоморфных, кремнистых, а также туфопесчаников и туфосилицитов.

Среди обломочных туффитов по характеру осадочной составляющей выделяются вулканотерригенные и миктитовые разности, а по составу тефры — основные, средние и кислые. Основная тефра в одних туффитах представлена хлоритизированным стеклом, иногда слабопузыристым или флюидальным, в других — фрагментами железистых гиалобазальтов плавных, часто «лапчатых» очертаний, плагиоклазами, иногда моноклинными пироксенами. Вулканотерригенный материал состоит только из обломков базальтов и андезитобазальтов разной структуры, обычно полуокатанных; в миктитовых туффитах к вулканитам примешаны в том или ином количестве эдафогенные фрагменты: алевролиты, алевро- и туфопелиты. Связующая масса хлоритовая (стекловатая), местами слабоглобулярная. Сортировка материала слабая или совсем отсутствует. Структурно туффиты разнообразны от мелко-среднезернистых до гравийных; генетически связаны с базальтоидами комплекса и ассоциируют с лавами, туфами, вулканотерригенными породами и алевропелитами.

Андезитовая пирокластика в туффитах представлена слабо измененными по сравнению с переотложенными плагиоклазами, иногда зональными, и хлоритизированным стеклом, отдельные фрагменты которого обладают перлитовой отдельностью или флюидальной текстурой. Отличительной особенностью, присущей только измененным андезитовым стеклам рассматриваемого комплекса, является их зеленовато-рыжий или буроватый цвет и относительно сильная интерференционная окраска (наличие смешанослойной фазы?). Среди андезитовых туффитов развиты вулканотерригенные и миктитовые разности. В осадочной составляющей первых преобладают обломки средних и кислых вулканитов, меньше базальтов и гиалобазальтов, измененных плагиоклазов, изредка попадается окатанный пироксен; во втором случае к этой ассоциации добавляются фрагменты алевро- и туфопелитов. Степень обработки материала разная, сортировка отсутствует; размерность обломков колеблется от мелкого песка до гравия; в одних туффитах почти нет связующей массы и наблюдается конформизм и инкорпорация зерен, для других характерна обильная, алевроглинистая связующая масса, и породы можно определить как диамиктиты.

Кислые туффиты мелкообломочные, тефра в них представлена плагиоклазами, кварцем, фрагментами кварц-альбитизированного и кварцальбит-хлоритизированного стекла; терригенный материал образован хорошо окатанными обломками основных и средних вулканитов, пелитоморфных пород, серицитизированными и хлоритизированными фрагментами, попадаются единичные радиолярии. Андезитовые и риолитовые туффиты развиты в верхней туфово-терригенной части комплекса.

Обломочные породы, содержащие менее 25% пирокластики, определялись как туфопесчаники; по составу терригенного материала среди них преобладают вулканотерригенные разности, иногда встречаются и полимиктовые, а по составу пирокластики среди них выделяются основные, средние и кислые. Как и туффиты, основные туфопесчаники наблюдаются в лавово-туфовой части разреза, а средние и кислые — в туфово-терригенной.

К пелитоморфным туффитам отнесены тонкозернистые породы, основу которых изначально составляла тонкая основная или средняя витрокластика, к которой в том или ином количестве примешан биогенный кремневый материал, преимущественно раковины радиолярий; стекло превращено в хлорит-эпидотовый или хлоритовый агрегат; встречаются редкие алевритовой размерности плагиоклазы и кварц. В противоположность пелитоморфным кремнистые туффиты сложены кислым кристалловитрическим материалом; стекло, как правило, превращено в кварцальбитовый агрегат, иногда попадаются реликты пепловой структуры; кроме радиолярий встречаются тонкие кремневые спикулы и растительный детрит. Туфосилициты — более плотные породы, представляющие собой тонкое срастание альбита и кварца и небольшого количества хлорита; иногда они импрегнированы гидроокислами железа; в некоторых из них попадаются перекристаллизованные радиолярии.

Осадочный материал комплекса разнообразен по составу и генезису. Наиболее представительны обломочные накопления, которые можно подразделить на две группы: вулканотерригенную и полимиктовую. В первой группе намечаются три минеральных типа. В одном преобладают фрагменты основных вулканитов разной структуры, им подчинены обломки из туфов, гиалокластитов, андезитов, плагиоклазы, реже пироксены; иногда наблюдается примесь эдафогенных туфопелитов, аргиллитов и единичных обломков кислых вулканитов. В составе второго минерального типа доминируют обломки кислых и средних вулканитов и плагиоклазы; в небольшом количестве присутствуют кварц, жильные кварциты, кварц-альбитизированные и хлоритизированные фрагменты, попадаются силициты и аргиллиты. В этом типе выделяются две разновидности: полевошпат-литическая с преобладанием обломков пород над плагиоклазами и литополевошпатовая с обратным соотношением этих компонентов. Третий тип вулканотерригенных пород, менее распространенный, смешанный, образован фрагментами вулканитов от основных до кислых, их туфов, плагиоклазами с примесью эдафогенных туфо- и алевропелитов. Гранулометрически материал разнообразен — от алеврита до гравия, неокатан или полуокатан; сортировка плохая или отсутствует. Выделяются песчанистые алевролиты, алевритистые песчаники, преимущественно мелко-средне- и средне-крупнозернистые разности, гравийные песчаники и песчанистые гравелиты.

Распределение разных типов вулканотерригенных пород во времени довольно закономерно и обусловлено эволюцией состава вулканических продуктов. Первый тип встречается внутри и непосредственно выше нижней лавово-туфовой части комплекса, а второй и третий являются неотъемлемой составляющей туфово-терригенных накоплений. Такая стратиграфическая приуроченность разного по составу вулканотерригенного материала может быть использована при корреляции разрезов комплекса, содержащих лавы, и мощных безлавовых туфово-терригенных накоплений, не охарактеризованных фаунистически. Так, на севере хр. Гурван-Сайхан развиты мощные (1,5 км) кремнисто-глинисто-терригенные толщи, в нижней половине которых резко доминируют основные вулканотерригенные породы, содержащие олистолиты андезитобазальтов, ассоциирующие с аргиллитами, туфопелитами и фтанитоидами, а в верхней преобладают среднекислые разности (II тип), переслаивающиеся с аргиллитами, глинистыми силицитами и кислыми туфами. Низы толщи следует коррелировать по крайней мере с верхами лавово-туфовой части разреза комплекса, а верхи — с собственно туфово-терригенной (см. фиг. 4, XVIII).

Среди туфово-терригенных накоплений появляется полимиктовый материал, количество которого увеличивается вверх по разрезу. В его составе — полевые шпаты, по-разному измененные, гранитный и жильный кварц и много литических фрагментов: гранитоиды, кислые вулканиты; в меньшем количестве присутствуют андезиты, базальты, аргиллиты, микрокварциты, силициты, слюдисто-хлоритовые, гидрослюдистые и карбонатизированные обломки, попадаются разложенный биотит и известковый детрит (иглокожие, брахиоподы, мшанки). Степень обработки материала разная, сортировка отсутствует. Структурно породы разнообразны: от алевритовых мелко-среднезернистых песчаников до гравийных мелкогалечных конгломератов. Различаются две разновидности: в одной преобладают кислые вулканиты и гранитоиды, в другой — эдафогенные алевропелиты, аргиллиты, туфопелиты. Приуроченность основной массы полимиктовых пород к верхам разреза и идентичность состава в них гранитоидного обломочного материала и гранитных тел, связанных с нижней лавовой частью комплекса, свидетельствуют о преимущественно местном (внутрибассейновом) происхождении полимиктовой кластики, возникшей при разрушении сложно построенного вулканического сооружения.

Характерные для верхов комплекса микститовые горизонты (от первых до нескольких десятков метров) также образованы полимиктовым материалом. Хаотически рассеянные в обильной несортированной песчано-гравийной связующей массе валуны и глыбы (0,5—50 м) представлены эффузивами от основных до кислых, габбро, диоритами, плагиогранитами, туффитами, яшмами, песчаниками, алевролитами и экзотическими биогермными (коралловыми, мшанковыми, криноидными) известняками, реже гранитами и серпентинитами.

Неотъемлемым компонентом комплекса является глинистое вещество, формировавшее аргиллиты и алевропелиты, это серые, темно-серые и черные крипто-тонкозернистые существенно гидрослюдистые породы с примесью хлорита, кварцевого и плагиоклазового алеврита, импрегнированные рассеянным органическим веществом или содержащие растительный детрит. В седиментации глинистое вещество в разных пропорциях смешивалось с кремнистым (в том числе и биогенным — радиолярии, реже спикулы кремневых губок), что привело к образованию кремнистых аргиллитов и глинистых силицитов (фтанитоидов). Эта триада пород приурочена к туфово-терригенной части комплекса, характеризующейся неравномерной ритмичной стратификацией.

Преимущественно с базальтами комплекса связан другой тип кремнистых пород — яшмы. Они залегают в виде линз разной мощности среди лав, а также замещают их по простиранию. Встречаются безрадиоляриевые, радиоляриевые и спикуло-радиоляриевые разности; наиболее распространены глинистые и алевритистые яшмы.

## ОСОБЕННОСТИ СЕДИМЕНТАЦИИ И ВУЛКАНИЗМА ЗААЛТАЙСКОГО БАССЕЙНА

На фиг. 4 представлена серия литологически наиболее изученных разрезов вулканогенно-осадочных комплексов, расположенных с учетом палинспастических реконструкций с юга на север, вкрест простирания Заалтайского палеобассейна. При их корреляции использовались следующие критерии: палеонтологический, основанный на определениях радиолярий, проведенных Б. Б. Назаровым (ГИН АН СССР), которые довольно представительны в отложениях, но часто неопределимы из-за плохой сохранности; структурный, использованный крайне ограниченно из-за широко развитых покровно-надвиговых нарушений, и, наконец, литологический, явившийся основой выяснения взаимоотношений разрезов разных тектонических пластин. Коррелятивные связи наиболее четко про-



Фиг. 4. Ассоциативные разрезы вулканогенно-осадочных комплексов 1 — яшмы; 2 — базальтонды с прослоями яйм и основных вулканотерригенных пород; 3 — базальтонды с яшмами и кислыми вулканитами; 4 — основные туфы и вулканотерригенные породы с прослоями лав и кислыми телами; 5 — гиалотуфы, тефронды, основные вулканотерригенные породы; 6 — туфопелиты, основные вулканотерригенные породы; 7 — то же, с прослоями базальтондов, туфов, тефроидов; 8 — основные вулканотерригенные породы и андезитовые туфы; 9 — основные вулканотерригенные породы, аргиллиты, фтанитонды; 10 — основные вулканотерригенные породы и кислые туфы; 11 — среднекислые вулканотерригенные породы с прослоями андезитовых туфов (местами лав); 12 — кислые туфи и субвулканические тела, среднекислые вулканотерригенные породы, кремнистые туффиты; 13 — кислые туфы, аргиллиты, местами с прослоями кремнистых туффитов и среднекислых вулканотерригенных пород; 14 среднекислые вулканотерригенные породы, черные аргиллиты (местами фтанитонды); 15 — полимиктовые терригенные породы; 16 — олистолиты; 17 — наличие гранитного обломочного материала; 18 — места сбора определимых раднолярий с указанием возраста.

Разрезы комплексов: *I—III* — терригенно-туфово-лавового, *IV—IX* — терригеннолавово-туфового, *X—XVIII* — лавово-туфово-терригенного.

лавово-туфового, X—XVIII — лавово-туфово-терригенного. Местоположение разрезов: I—II—юго-западнее колодца Убту, хр. Дзолен; III южный склон горы Хадату, хр. Дзолен; IV — восточнее колодца Убту, хр. Дзолен; V северный склон горы Баян-Цаган, хр. Гурван-Сайхан; VI — восточнее горы Хара-Тологой, хр. Гурван-Сайхан; VII— севернее родника Бага-Хавигайн, хр. Гурван-Сайхан; VIII—юго-западнее горы Бэрхэ, хр. Гурван-Сайхан; IX—западнее долины Хабигайтын-Гол, хр. Гурван-Сайхан; X—южнее колодца Убту, хр. Дзолен; XI—XII — западное окончание хр. Дзолен (между разрезами 7 км по простиранию); XIII — юго-западнее колодца Тал, хр. Дзолен; XIV— северо-западнее колодца Тал, хр. Дзолен; XV—юг пади Дувэнжийн-Хундий, хр. Гурван-Сайхан; XVI—южнее горы Баян-Сунбэр, хр. Гурван-Сайхан; XVII— севернее колодца Хух-Сэрхийн, хр. Гурван-Сайхан; XVIII— северо-западнее горы Номгон, хр. Гурван-Сайхан

являются при выделении различных породных ассоциаций, которые и легли в основу построения разрезов.

В силуре Заалтайский бассейн был относительно глубоководной депрессией, в которой шло накопление кремнистых и глинисто-кремнистых илов (см. фиг. 4, *III*, *VII*), причем в садке кремнезема большую роль играли радиолярии. С севера в депрессию маломощными гравитационными потоками привносился преимущественно тефровый и вулканотерригенный материал. Некомпенсированное осадконакопление во времени сменялось массовыми трещинными излияниями базальтоидов, приуроченными к трем основным зонам: южной (*III*), центральной (*VII*) и северной (*XI*, *XII*). Каждая из них отличалась типом и характером вулканизма, который в целом определял специфику вулканогенно-осадочных отложений в разных частях палеобассейна. В южной зоне формировались дифференцированные толеитовые вулканические серии с тенденцией к контрастности (I-III), по своим петрохимическим характеристикам сходные с вулканитами преддуговых бассейнов. Они составляли осевую часть варисского палеобассейна Южной Монголии. Севернее, в центральной зоне, происходили излияния слабо дифференцированных вулканитов, сопровождаемые мощными накоплениями гиалокластитов (V-IX), сопоставимых с базальтоидами из основания островных дуг. На северной окраине депрессии шло образование непрерывно дифференцированного островодужного комплекса (X-XVIII), сходного по петрохимическим характеристикам базальтоидов с вулканитами молодых островных дуг, отличаясь от последних более существенным развитием пород основного состава, что сближает его с комплексами примитивных островных дуг [1].



Фиг. 5. Литологический профиль через северную половину Заалтайского палеобассейна I-III — комплексы (I — терригенно-туфово-лавовый, II — терригенно-лавово-туфовый, III — лавово-туфово-терригенный). Усл. обозн. см. фиг. 4

С позднего силура, а в северной зоне — с раннего девона массовые лавовые излияния сменялись преимущественно эксплозивным вулканизмом (фиг. 5). Характер распределения тефрового материала, главным образом в островодужном комплексе, свидетельствует о появлении аппаратов центрального типа с преимущественно средним или кислым составом тефры. Продукты эксплозий имели более широкий ареал распространения, чем лавы, и «вклинивались» в седиментацию смежных вулканических зон. Особенно четко такое влияние проступает в контрастных по составу вулканических продуктов комплексах. Одним из наиболее ярких примеров является нижняя часть разреза IV (см. фиг. 4). Эксплозии поставляли в зону седиментации значительные массы ювенильной (тефровой) кластики и в то же время способствовали разрушению самих вулканических построек, приводившему к образованию огромного количества вулканотерригенного материала, который благодаря гравитационным процессам (обвально-оползневым и автокинетическим), вызванным той же вулканической деятельностью, поступал на террасированные склоны вулканов, формировал их подножия (наряду с тефровым материалом) и сносился в депрессионные участки бассейна.

Становление островной дуги в девоне приводит к обособлению к северу от нее тыловодужного бассейна (см. фиг. 4, XIII—XVIII), в котором кроме накопления гравититов шла садка тонкой витрокластики, кремнезема и главным образом глинистого и органического вещества. С островодужного поднятия вулканотерригенная кластика поступала и в преддуговый бассейи, но в существенно меньших количествах; здесь преобладала гемипелагическая седиментация витрического, кремнистого и глинистого материала. В конце девона вулканическая деятельность затухает и усиливаются эрозионные процессы, приведшие к накоплению полимиктового материала, который возникал главным образом при разрушении сложно построенного островодужного сооружения, формируются флишоидные накопления с неравномерной стратификацией, содержащие местами микститовые горизонты.

Морфология Заалтайского бассейна была сложной и менялась в процессе его развития. В целом она определялась тектоникой. На начальных этапах при спокойном тектоническом режиме в относительно глубоководной депрессии не существовало сколько-нибудь существенного рельефа. Усиление тектонических движений приводит к возникновению спрединговых зон и связанных с ними излияний базальтов; компенсирующие усилия концентрируются на севере депрессии, где возникает субдукционная зона, в пределах которой формируется островодужный комплекс [7].

Учитывая покровно-надвиговое строение Заалтайской зоны, можно утверждать, что палеозойский бассейн был (примерно в 3 раза) шире современной структуры зоны, т. е. ширина исследованной территории первоначально составляла не менее 300 км. Однозначных критериев глубины образования вулканогенно-осадочных комплексов нет. Однако совокупность данных свидетельствует о преобладании относительно глубоководных условий седиментации. В отложениях отсутствует бентосная фауна, характерны радиолярии; фрагменты известковых организмов и растительности являются переотложенными и встречаются в гравититах. Последние составляют основную группу генетических типов, создавших неравномерно ритмичностратифицированные толщи. Почти по всей мощности комплексов не наблюдается седиментационного карбоната, он появляется лишь, в самых верхних частях разрезов и связан с полимиктовой кластикой, примешиваясь к ней или образуя единичные тонкие прослои серых тонкокристаллических известняков, в то время как известняки (в том числе рифогенные) широко развиты по всему разрезу краевых (особенно северной) зон варисцид Южной Монголии.

#### Литература

- 1. Вознесенская Т. А., Руженцев С. В., Бабарч Г. Среднепалеозойские базальтонды Заалтайской зоны Монголии//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1986. № 9. С. 38-48. 2. Зоненшайн Л. П., Томуртогоо О. Офиолиты и основные закономерности формиро-
- вания земной коры Монголии//Геология и магматизм Монголии. М.: Наука, 1979. C. 136-144.
- 3. Лучицкий И. В. Основы вулканологии. Т. 1. М.: Наука, 1971. 480 с. 4. Макдоналд Г. Вулканы/Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 431 с.

- Макоонало 1. Булканы/Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 431 с.
   Ритман А. Булканы и их деятельность/Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 437 с.
   Руженцев С. В., Бадарч Г., Вознесенская Т. А. Тектоника Заалтайской зоны Монголии//Геотектоника. 1985. № 4. С. 28-40.
   Руженцев С. В., Бадарч Г., Вознесенская Т. А., Шаркова Т. Т. Формации и структуры варисцид Южной Монголии//Раннегеосинклинальные формации и структуры. М.: Наука, 1987. С. 101-137.
   Судетенко О. Д. Строение герцинского эвгеосинклинального прогиба в Юго-Восточной Монголии//Геотектоника 1973. № 3. С. 102-115.
- ной Монголии//Геотектоника. 1973. № 3. С. 102—115. 9. Хворова И. В., Градусов Б. П., Ильинская М. Н. Гналокластиты и некоторые осо-
- бенности их минерального преобразования//Литология и полез. ископаемые. 1974. № 3. C. 130-143.
- 10. Walker G. P. L. Explosive volcanic eruptions a new classification scheme//Geol. Rdsch. 1973. B. 62. № 2. S. 431-436.

Геологический институт АН СССР, Москва

Поступила в редакцию 18.V.1987

## ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ № 5, 1988

УДК 549.67:551.736(575.4)

## АНАЛЬЦИМОВЫЕ ПОРОДЫ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ТУАРКЫРА (ТУРКМЕНИЯ)

## ПОГРЕБНЯК И. Н.

Показано, что найденный в туфогенных породах и туфах позднепермской фазы вулканизма Туаркыра анальцим образовался при диагенезе, замещает кислое вулканическое стекло и сопровождается кальцитом и монтмориллонитом. Это первая находка значительных скоплений анальцима в пределах Туранской плиты.

Аутигенный анальцим широко распространен в вулканогенно-осадочных отложениях верхнего палеозоя Приуралья, Сибирской платформы и Алтае-Саянской области [2, 3, 11]. Автором впервые в пределах Туранской плиты выявлены и изучены анальцимсодержащие породы. Месторождение их — Туаркырская зона дислокаций, примыкающая с востока к Кара-Богазскому своду, верхняя часть обнаженного мощного разреза красноцветной аманбулакской свиты перми.

По литологическим особенностям свита расчленяется на четыре подсвиты (снизу ввегх): туфогенную (980 м), песчаниково-конгломератовую (760 м), алевролито-аргиллитовую (920 м) и конгломератовую (700 м). Анальцим присутствует во всех литологических разностях пород, слагающих верхнюю 400-метровую часть толщи алевролито-аргиллитовой подсвиты. Выходы этих слоистых стратифицированных отложений ранее описывались как монотонное переслаивание аргиллитов, алевролитов и подчиненного количества мелкозернистых песчаников. Нами здесь обнаружены пласты мощностью до 0,4—0,6 м доломитов, туфов и опоковидных пород, а также установлено присутствие туфогенного материала в остальных терригенных породах. Описываемая толща туфогенных анальцимсодержащих пород отделена от известных [4] вулканогенно-осадочных образований туфогенной подсвиты 1300-метровой толщей нормальноосадочных пород, что позволяет выделить две фазы пермского вулканизма — ранне- и позднепермскую. Продукты вулканизма раннепермской распространены в районе пос. Кизыл-Кая, а позднепермской фазы фазы — слагают северо-восточный склон возвышенности Аманбулак. Протяженность выхода последних 2,5 км, ширина 600-700 м, к юго-востоку погружаются под нижнеюрские образования, к югу и юго-западу перекрываются конгломератовой подсвитой перми, а на северо-западе – четвертичными эоловыми песками. Падение пород ЮЗ 220—240°, угол падения 30—50°. По окраске и физическим свойствам толща анальцимсодержащих пород почти не выделяется среди вмещающих пермских отложений. В целом она красноцветная с линзами сероцветных пород, количество последних увеличивается в разрезе по направлению к северо-востоку, где они содержат углистое вещество и характеризуются медно-молибденовой минерализацией. Для толщи характерна фациальная изменчивость и частая перемежаемость пород.

Новообразования анальцима уверенно диагностируются рентгеноструктурным, термовесовым и минералогическим анализами. В туфах и туфогенных песчано-алевритовых породах анальцим развивается по обломкам кислого вулканического стекла и образует самостоятельные изометричные хорошо ограненные восьми- и шестигранники размером 0,1-0,05 мм, прозрачные изотропные, с показателем преломления 1,489 (фигура, *a*, *б*). Между содержаниями этого минерала и пирокластики при этом устанавливается прямая зависимость. В туффитовых пелитах анальцим встречается в криптокристаллической форме. В таком же виде он



Микрофотографии шлифов туфопесчаников (*a*, б) и опоковидных пород (*в*, г) с анальцимом

а — новообразования анальцима (восьми- и шестигранники) и кальцита по вулканическому стеклу, николи ∥; б — то же, николи +; в — криптокристаллический анальцим и кальцит, николи ∥; г — то же, николи +; увел. 100.

находится в опоковидных породах, представляющих собой под микроскопом тонкую смесь практически неполяризующего анальцима и кальцита (см. фигуру, в, г). Границы между минералами расплывчатые, при травлении шлифа соляной кислотой обнаруживается сплошное развитие анальцима, содержание которого, по данным рентгеноструктурного анализа, достигает 85%.

Растертые до пудры (0,078—0,008 мм) пробы анальцимсодержащих пород дважды разделялись в тяжелых жидкостях с удельным весом 2,2 и 2,3 г/см<sup>3</sup> на центрифуге ОС-6М. Центрифугировались в течение 30 мин в режиме 2500 об/мин. Чистой мономинеральной фракции получить не удалось, микроскопическое изучение и рентгеноструктурный анализ показали присутствие в ней до 5—10% кварца, полевого шпата, монтмориллонита и кальцита в различных комбинациях. Полное разделение, видимо, невозможно, так как эти минералы образуют мелкие агрегатные сростки с анальцимом. Выход фракции 2,2—2,3 г/см<sup>3</sup> составляет в туфах 25—30%, в туфопесчаниках 15—20%, в туффитовых пелитах 5—10%. В количестве до 1% анальцим выделен из туфов раннепермской фазы вулканизма (пос. Кизыл-Кая), в которых другими видами анализов он не обнаруживается.

Микрохимические испытания выделенных фракций дали положительные реакции на кремнезем и натрий. Растворением в 50%-ной HCl и действием на раствор алюминоном устанавливается присутствие алюминия. В закрытой трубке фракция выделяет воду и легко плавится в более пузыристое стекло.

Пересчет химических анализов анальцимсодержащих пород (табл. 1) на нормативные минералы при условии, что анальцимом поглощается только весь натрий, показывает, что содержание анальцима в породах колеблется от 20 до 40%. Подсчеты в шлифах дают несколько большие (от 20 до 55%) концентрации, а для опоковидных пород — до 80%, при этом устанавливается отчетливая закономерность: с уменьшением размерности обломочных частиц в туфогенных породах увеличивается содержание анальцима. Химический анализ мономинеральных фракций указывает (см. табл. 1) на постоянное присутствие в анальциме СаО,

| Компо-<br>нент  | Туфы  |  | Туфопесчаники  |  | Туфоале<br>ты   | Туфоалевроли-<br>ты   |   | Туфогенные<br>аргиллиты   |  | Фракция<br>анальцима  |  | CKB (3)   |
|---|---|--|--|--|---|---|---|---|--|---|--|---|
|   | K-K (6)   | А-Б (3)  | К-К (10)   | А-Б (2)  | K-K (5)   | А-Б (7)   | K-K (3)   | А-Б (13)  | породы<br>(3)  | 0236  | 0237   |   |
| $SiO_{2}$<br>$TiO_{2}$<br>$Al_{2}O_{3}$<br>$Fe_{2}O_{3}$<br>FeO<br>MnO<br>MgO<br>CaO<br>MgO<br>CaO<br>$Na_{2}O$<br>$K_{2}O$<br>$P_{2}O_{5}$<br>$CO_{2}$<br>$H_{2}O^{-}$ | $\begin{array}{c} 79,52\\ 0,31\\ 11,58\\ 1,08\\ 0,76\\ 0,02\\ 0,57\\ 0,55\\ 1,59\\ 1,55\\ 0,05\\ 0,05\\ 0,01\\ 0,61\\ 0,43\\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} 63,17\\0,21\\12,99\\1,09\\0,72\\0,16\\1,89\\5,05\\4,55\\1,44\\0,05\\4,08\\0,59\end{array}$ | $\begin{array}{c} 67,27\\ 0,34\\ 10,43\\ 2,16\\ 1,50\\ 0,09\\ 1,18\\ 4,04\\ 3,30\\ 0,91\\ 0,39\\ 0,12\\ 5,58\\ 0,23\\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} 68,28\\0,32\\12,72\\2,42\\0,91\\0,07\\1,56\\3,03\\3,39\\2,68\\0,06\\0,16\\1,21\\0,30\end{array}$ | 73,12<br>0,32<br>10,99<br>2,42<br>0,58<br>0,06<br>0,55<br>2,19<br>2,58<br>1,73<br>0,10<br>0<br>1,30<br>0,39 | $\begin{matrix} 64,38\\0,42\\13,67\\2,95\\0,81\\0,07\\2,12\\3,13\\3,66\\2,41\\0,11\\0,06\\1,24\\0,77\end{matrix}$ | $57,90 \\ 0,52 \\ 12,47 \\ 4,86 \\ 1,01 \\ 0,12 \\ 2,39 \\ 5,04 \\ 2,68 \\ 2,80 \\ 0,59 \\ 0,19 \\ 6,16 \\ 0,28 \\ 0,28 \\ 0,28 \\ 0,19 \\ 0,19 \\ 0,19 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 \\ 0,28 \\ 0,10 $ | $54,80 \\ 0,46 \\ 16,14 \\ 5,83 \\ 0,88 \\ 0,10 \\ 3,54 \\ 3,35 \\ 3,66 \\ 3,42 \\ 0,13 \\ 0,10 \\ 1,92 \\ 1,14 \\ 1$ | $51,44 \\ 0,22 \\ 13,81 \\ 2,17 \\ 1,17 \\ 0,345 \\ 9,4 \\ 5,93 \\ 1,08 \\ 0 \\ 0,12 \\ 7,14 \\ 0,16 \\ 0,16 \\ 0$ | 62,90<br>0,15<br>17,50<br>1,18<br>0,01<br>1,62<br>0,50<br>5,73<br>2,0<br>0,01<br>0,10<br>0,55 | 60,69<br>0,12<br>16,90<br>2,18<br>0,05<br>1,82<br>1,68<br>5,86<br>1,48<br>5,86<br>1,48<br>0,04<br>0,10<br>0,04 | 1,58<br>0<br>10,87<br>1,62<br>0,30<br>0,81<br>9,4<br>4,17<br>0,06<br>0,03<br> |

Усредненный химический состав анальцимовых и безанальцимовых пород Туаркыра, мас. %

Примечание. В скобках — число анализов; К-К — вулканогенно-осадочные образования раннепермской фазы вулканизма района Кизыл-Кая, А-Б — то же, верхнепермской фазы района г. Аманбулак, СКВ — солянокислая вытяжка опоковидных пород.

K<sub>2</sub>O и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Первые два окисла могут быть связаны с микровключениями, но, вероятнее всего, обусловлены вариациями его состава. О примеси вайракита косвенно свидетельствует довольно высокий (1,489) показатель преломления. Магний, частично кальций, калий и натрий входят в состав примеси монтмориллонита и кальцита, образующих сростки с зернами анальцима в выделенных фракциях. В туфовых горизонтах анальцим светлый, желтоватый, в туфогенных породах мясо-красный, очевидно, за счет окислов железа.

При выявлении анальцимовых пород в основном применялся рентгеноструктурный анализ. Сравнение дифрактограмм выделенных фракций с эталоном [9] показывает почти полное совпадение по всем отражениям, свойственным анальциму (табл. 2). После прокаливания проб анальцима до 1000° С структура его разрушается; рентгеноструктурным анализом устанавливается кварц и отмечаются некоторые сильные рефлексы муллита.

Термографическое изучение анальцимсодержащих пород и выделенных фракций анальцима проведено на венгерском дериватографе Q-1500 Д. Анализировали пробы с размерами частиц 0,078—0,008 мм, эталон α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, скорость нагрева 10°/мин. На кривых ТГ четко выделяются три стадии потери веса. Незначительный низкотемпературный эндотермический эффект с максимумом 75—90° С сопровождается потерей веса до 1,5%. Второй довольно широкий (120—410° С) эндоэффект обусловлен дегидрадацией анальцима, потеря веса составляет 5—6%. Третья стадия уменьшения веса до 3% заканчивается в области температур 750—800° С и при более высоких температурах кривые ДТА, ДТГ и ТГ становятся почти прямолинейными. Она, возможно, обусловлена разложением примесей карбонатов и монтмориллонита.

Деалюминирование анальцимовых пород проводилось обработкой проб разбавленной соляной кислотой по ГОСТ 5382-72. В туффитовых пелитах в раствор переходят 5—6% алюминия или 30% его общего содержания. В опоковидных породах растворимый алюминий составляет 65—70% валового (см. табл. 1).

Анальцим характерен для красноцветных формаций аридного климата и образование его связывается с разложением пеплового материала в щелочной среде лагун или застойных водоемов в раннюю [5] или позднюю [7] стадию диагенеза. Существует также мнение [8], что он накапливался в результате природного синтеза сложных алюмосиликатов
Рентгенограммы анальцима

Таблица 2

| Эталон Р)      | 1F-19-1180                |     | I     |          | II    | !   | 111          | 11  | ,              |
|----------------|---------------------------|-----|-------|----------|-------|-----|--------------|-----|----------------|
| 1              | d, Å                      | 1   | d, Å  | I        | d, Å  | I   | <i>d</i> , Å | I   | d, Å           |
| 60             | 5 60                      | 64  | 5 54  | 76       | 5 59  | 68  | 5 55         | 70  | 5 56           |
| 20             | 1 4 95                    | 43  | 4 80  | 10       | 4 84  | 14  | 4 82         | 12  | 4 82           |
| 20             | 4,00                      |     | 4,23  | 10       | 4,26  | 13  | 4 24         | 12  | 4 25           |
| 2              | 3,80                      | 2   | 3 72  | <u> </u> | -1,20 | 2   | 3 76         | 2   | 3,75           |
| 8              | 3 67                      | 5   | 3 63  | 4        | 3 65  | 3   | 3 64         | 5   | 3,65           |
| 100            | 3.43                      | 100 | 3.41  | 100      | 3.43  | 100 | 3.41         | 100 | 3.41           |
| 200            | 3 24                      | 104 | 3.26  | <b>4</b> | 3,18  | 26  | 3,18         | ĝ   | 3,18           |
| 50             | 2.93                      | 41  | 2.90  | 43       | 2,92  | 41  | 2.91         | 44  | 2.91           |
| Ř              | 2.80                      | 5   | 2.78  | 5        | 2.79  | 4   | 2.79         | 4   | 2.79           |
| 16             | 2.69                      | 13  | 2.67  | 15       | 2.68  | 13  | $\bar{2.68}$ | 14  | 2.68           |
| 14             | 2.50                      | 13  | 2.49  | 11       | 2.49  | 10  | 2.49         | 13  | 2.49           |
| -8             | 2.42                      | 9   | 2.41  | 7        | 2.42  | 7   | 2.41         | 6   | 2,417          |
| <b>4</b> 0     | 2.22                      | 10  | 2.21  | 7        | 2.22  | 8   | 2.22         | 6   | 2.22           |
| $\overline{2}$ | $\bar{2}, \bar{1}\bar{7}$ | 3   | 2.19  | 1        | 2.16  |     |              |     |                |
| 8              | 2.12                      | I — |       | 2        | 2.12  | 3   | 2.12         | ·   | . <del>_</del> |
| 14             | 1,90                      | 9   | 1,895 | 9        | 1.895 | 9   | 1,895        | 12  | 1.895          |
| 8              | 1,868                     | 6   | 1,858 | 6        | 1,87  | 5   | 1,86         | 10  | 1,86           |
| 2              | 1,835                     | 6   | 1,81  | 5        | 1,817 | 5   | 1,81         | 2   | 1,81           |
| 20             | 1,74                      | 14  | 1,73  | 14       | 1,74  | 13  | 1,73         | 13  | 1,735          |
| 6              | 1,716                     | 4   | 1,70  | 5,       | 1,71  | 4   | 1,71         | 4   | 1,71           |
| 6              | 1,69                      | 5   | 1,68  | 5        | 1,68  | 6   | 1,68         | 5   | 1,68           |
| 2              | 1,665                     | 3   | 1,66  | 2        | 1,66  |     | <u> </u>     | 2   | 1,658          |
| 2              | 1,617                     | 2   | 1,61  |          | - 1   | 2   | 1,61         | -   |                |
| 6              | 1,595                     | 5   | 1,59  | 4        | 1,59  | 6   | 1,59         | 5   | 1,59           |
| 2              | 1,498                     | 4   | 1,495 | 1        | 1,495 | 4   | 1,49         |     | I —            |
| 4              | 1,48                      | 3   | 1,47  | 2        | 1,475 | 3   | 1,47         |     | - 1            |

Примечание. Фракция анальцима из: І — туфов; ІІ — туфопесчаннков; ІІІ — туфов раннепермской фазы вулканизма; ІV — опоковидных пород.

в поверхностно-водных условиях. В целом, как отмечает А. Г. Коссовская [6], для образования анальцима в красноцветных формациях необходимо сочетание двух условий: 1) соответствующих фациальных обстановок, 2) присутствие свежего алюмосиликатного материала. Наличие или отсутствие этих условий позволит, видимо, объяснить различную степень развития анальцима в вулканогенно-осадочных образованиях ранне- и позднепермской фазы вулканизма единой красноцветной толщи перми.

Для выяснения некоторых особенностей седиментации туфогенных образований были использованы известные [12, 14] показатели обстановки осадконакопления, применяемые для изучения пестроцветов. Величина Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO, являющаяся мерой окислительных или восстановительных обстановок седиментации, для всех рассматриваемых пород значительно выше единицы, что указывает на устойчивые окислительные условия при образовании красноцветов перми Туаркыра. При седименто- и диагенезе существовала щелочная среда, способствовавшая отложению известковистого цемента. Имело место изменение щелочности в процессе развития бассейна. Горизонты доломитов и доломитистых известняков, тяготеющие к наиболее щелочным типам водоемов [12], развиты в низах разреза, тогда как в верхней анальцимсодержащей части толщи распространен исключительно кальцит. Такой порядок осаждения карбонатов связан также с опреснением водоема. Для всех пород, кроме туфов, отмечается возрастание вверх по разрезу величины Fe/Mn с одновременным убыванием значений Sr/Ba, что свидетельствует об обмелении и опреснении бассейна. К тому же в нижних горизонтах перми встречаются соляные минералы (каменная соль) и гипс. Таким образом, с определенной достоверностью можно утверждать, что эволюция пермского закрытого водоема в целом происходила в сторону обмеления, опреснения и уменьшения щелочности. Эти изменения не столь существенны, чтобы смогли оказать влияние на процессы образования анальцима, тем более, что формирование пород, содержащих этот минерал, может происходить в условиях от пресноводно-континентальных до засоленно-лагунных [11].

Туфы разных горизонтов перми отличаются по минеральному и химическому составам. В туфогенной подсвите развиты образования дацитового состава, содержащие обломки серицитизированного андезина. Обломки кислого вулканического стекла очень редки. Из глинистых минералов распространены каолинит и гидрослюда. Для анальцимсодержащих туфов верхних горизонтов перми весьма показательна ассоциация анальцима и монтмориллонита. Плагиоклазы здесь представлены олигоклазом, наиболее существенным компонентом являются реликты обломков кислого вулканического стекла. Для сравнения отметим, что туфы раннепермской фазы, не содержащие анальцим, хотя и отличаются повышенным содержанием SiO<sub>2</sub>, но значительно обеднены Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO (см. табл. 1). Из элементов-примесей в обоих разновидностях туфов установлены Cu, Pb, Zn, Mo, Sc, Y, Yb. В анальцимовых туфах постоянно фиксируется олово в концентрациях 2—7 г/т, причем в шлиховых пробах отмечаются знаки касситерита.

Исходный состав туфов, а именно содержание реакционноспособного кислого вулканического стекла, обогащенного Са, Na и K, обусловили формирование анальцимовых пород. На это косвенно указывает также присутствие в туфах островных реликтов кислых и средних плагиоклазов, не замещенных ни анальцимом, ни другими кальцийсодержащими цеолитами (ломонтит, гейландит), образующимися на тех же уровнях эпигенетических изменений пород по обломкам плагиоклазов.

Таким образом, вулканическая активность в конце перми в Туаркыре характеризовалась высокой эксплозивностью с широким развитием тонкой пирокластики риолитового состава, которая накапливалась в бассейне закрытого типа со щелочной и окислительной средой, подвергалась диагенетическим преобразованиям и обусловила формирование анальцимовых пород. Это первая находка значительных скоплений анальцима в пределах Туранской плиты. Выявление анальцима важно, так как он является индикатором щелочных условий осадконакопления и минералом, обладающим свойствами цеолитов. Он содержит воду цеолитного характера, растворим в соляной кислоте с переходом алюминия в раствор, а по адсорбционным, ионообменным и каталитическим свойствам близок к цеолитам. Многие исследователи [10, 13] относят его к узкопористым плотным цеолитам. Кроме того, результаты деалюминирования дают основание предполагать, что анальцимовые породы в перспективе могут иметь практическое значение в качестве источника получения алюминия. Известно [1], что в 30-е годы один завод в Италии ежегодно давал 10 тыс. т глинозема из лейцитов Везувия, а в последние годы проводились опыты по извлечению глинозема из вулканических пород с содержанием лейцитов 20-30%. К этому следует добавить, что запасы анальцимовых пород Туаркыра весьма значительны, а горно-геологические условия благоприятны.

- Литература 1. Будников В. И. и др. Тр. СНИИГГИМС. 1977. Вып. 256. С. 88—92. 2. Бурьянова Е. З. Докл. АН СССР. 1954. Т. XVIГII № 2. С. 261—264. 3. Ван А. В., Матухин Р. Г. Цеолитоносность палеозойских отложений Сибири//Эво-
- Бан А. В., Матухин Р. Г. цеолитоносность палеозонских отложении Сибири//Эво-люция осадочного рудообразования в истории Земли. М.: Наука, 1984, С. 194—196.
   Киязев В. С., Курбатов В. С., Худобина Е. А. Пермская система//Геология СССР, Т. XXII. М.: Недра, 1972. С. 41—45.
   Коссовская А. Г., Соколова Т. Н. Тр. ГИН АН СССР. 1972. Вып. 238. С. 232—284.
   Коссовская А. Г. Литология и полез. ископаемые. 1975. № 2. С. 23—44.
   Михайлов А. С. Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 53—69.
   Ренеартен Н. В. Докл. АН СССР. 1950. Т. 70. № 3. С. 485—488.
   Семушин В. Н. Рентгенографический определитель цеолитов. Новосибирск: Наука, 1986. 126 с.

- 1986. 126 c
- 10. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970. 284 с.
- 11. Соколова Т. Н., Ворснин Б. И. Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 175-177.
- 12. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. З. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 550 с.
- 13. Цицишвили Г. В. и др. Природные цеолиты. М.: Химия, 1985. 224 с. 14. Яночкина З. А. Статистические методы изучения пестроцветов. М.: Наука, 1966. 141 c.

Поступила в редакцию Туркменский научно-исследовательский геологоразве-23.III 1987 дочный институт, Ашхабад

УДК 552.55:551.76(479)

# КРЕМНИСТЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В КАРБОНАТНЫХ И ТЕРРИГЕННО-КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ МЕЗОЗОЯ БОЛЬШОГО КАВКАЗА

## ВИШНЕВСКАЯ В. С., СЕДАЕВА К. М.

На основании детального биолитостратиграфического исследования кремнистых образований из карбонатных разрезов Большого Кавказа показано, что ведущим генетическим типом является биогенный с породообразующими спикулами кремневых губок, радиоляриями и диатомеями.

Кремнистые образования, или, как их называет Г. И. Теодорович [12], силициты, весьма широко распространены в карбонатных и терригенно-карбонатных породах мезозоя Большого Кавказа. Однако детальным изучением кремнистых образований в этих отложениях исследователи не занимались, поэтому остается спорным вопрос об их генезисе и распределении.

Силициты наблюдались нами в обнажениях, реже в кернах буровых скважин, среди карбонатных и терригенно-карбонатных отложений верхней юры — мела Кавказа и Предкавказья, образовавшихся в различных геотектонических обстановках. Геотектоническая обстановка каждого конкретно описываемого района определялась его положением в области сочленения района Скифской плиты и геосинклинальных зон Кавказа, а также характером тектонического режима, господствовавшего в то или иное время на различных участках региона. Кремнепроявление наблюдается как среди флишевых карбонатных и терригенно-карбонатных комплексов (преимущественно Западный Кавказ), так и в платформенных и квазиплатформенных карбонатных комплексах (Центральный Кавказ, Предкавказье, северо-восточный склон Большого Кавказа и др.). Детальное их исследование показывает, что форма нахождения силицитов в разрезе самая различная: кремневые желваки, линзы и четко видные прослои, неравномерно окремнелые участки и мелкие до микроскопических размеров отдельные включения, очень редко секреции (фиг. 1).

К первому (преобладающему) виду кремнепроявлений относятся четко обособленные желваки, конкреции, в меньшей степени стяжения и микролинзы разнообразных форм и размеров. Он приурочен к наиболее известковой части разреза мезозойских отложений, т. е. к известнякам и распределен в них крайне неравномерно как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении, но наибольшая концентрация наблюдается в более или менее определенных частях разреза или горизонтах. Кремни встречаются в нижней, реже в средней частях трансгрессивных циклов. Кремневые конкреции изолированы друг от друга. Обычно они занимают определенные уровни, на которых располагаются в виде цепочек по наслоению. Отмеченный тип кремнепроявлений встречен в келловее — оксфорде, титоне, валанжине, сеномане, сантоне, кампане Центрального Кавказа, Предкавказья, Юго-Восточного Кавказа. Для Баксанского разреза (фиг. 2) приуроченность кремней к двум циклам: оксфорд-кимериджу и титону была показана еще Н.А.Кузнецовой [10]. Такой же характер кремнепроявлений описан для Западного Кавказа [1], где установлены келловей-оксфордская, кимеридж-титонская, готерив-барремская, сеноман-туронская и сантон-кампанская эпохи кремнепроявления, Абхазии [9], юга Осетии, Кахетии [15, 16] и др.



Фиг. 1. Литологическая характеристика позднеюрских отложений Северной Осетин (междуречье Псычан-Су — Фиагдон, Северный склон Большого Кавказа) 1—12 — известняки: 1 — кластические, 2 — микритовые, 3 — биокластовые, 4 — биогенные полидетритовые с редкой макрофауной, 5 — оолитовые, 6 — полидетритовые с крупной макрофауной, 7 — радиоляриево-детритовые, 8 — биомикритовые, 9 — песчано-глинистые с примескю глауконита, смектита и монтмориллонита, 10 — глинистые толстослонстые, 11 — глинистые тонкослоистые литографического типа, 12 — автобрекчин в карбонатных отложениях; 13 — биосилициты; 14 — железистые оолиты; 15—19 — примесь: 15 — терригенная, песчано-галечная; 16 — то же, глинистая; 17 — то же, алевропелитовая; 18 — глауконитовая; 19 — пирокластическая (а — более 10%), 6 — менее 10%); 20 — лавы и туфы основного и среднего состава; 21 — гипсоносные толщи; 22— 35 — биоостатки: 22 — двустворки (а — мелкие, 6 — иноцерамы); 23 — фораминиферы (а — плактонные, 6 — мелкий бентос, в — крупный бентос); 24 — иглокожие; 25 — гастроподы; 26 — р — редкие, У — многочисленные; 27 — диатомен; 28 — водоросли; 29 замковые брахиоподы; 30 — макрофауна (а – аммониты, 6 — белеемниты); 31 — губки (а — губки, 6 — их спикулы); 32 — кораллы; 33 — серпулы; 34 — биодетрит (а — крупный, 6 — мелкий); 35 — мшанки; 36—39 — морфологические группы радиолярий: 36 сфероидная (а — сурингокапсиды, 6 — циртокапсиды, в — сфереллярин); 37 — дискоидная (а — сурингокапсиды, 6 — циртокапсиды, в — сфереллярин); 37 — дискоидная (а — сурингокапсиды, 6 — циртокапсиды, в — сиктиотрыл); 40—42 — источники кремнезема: 40 — экзогенный; 41 — эндогенный; 42 — полигенный; 43 — 47 — характер кремнезема: 48 — биогенный; 49 — хемогенный, 47 — скаровилана, 6 — каробы осаждеиия кремнезема: 48 — биогенный; 49 — хемогенный, А — диктиотрылы; 45 — неполное окремнение; 46 — агрегатно-рассянное кремневыделение; 47 — секреции; 48—49 — способы осаждеиня кремнезема: 48 — биогенный; 49 — хемогенный. А — ярус, Б — литология, В — ка



Фиг. 2. Литологическая характеристика позднеюрско-раннемеловых отложений Кабардино-Балкарии (р. Баксан, северйый склон Большого Кавказа) Усл. обозн. к фиг. 2, 5, 6, 8 см. фиг. 1

Между цепочками кремней, сосредоточенными на отмеченных стратиграфических уровнях, встречаются лишь одиночные конкреции или стяжения, реже желваки. Распределение кремней по плоскостям наслоения неравномерное: беспорядочное (на разных расстояниях друг от друга) и в виде полосы. Трудно объяснить, чем вызвана такая неравномерная концентрация кремней по плоскостям наслоения. Вероятнее всего, это связано с количеством и распределением кремнезема, выпавшего на дно водоема.

Микроскопические исследования шлифов показали, что кремни представляют собой в различной степени раскристаллизованный кремнезем, иногда с незначительной примесью окислов железа и зернышек или участков карбоната. Содержание кремнезема колеблется от 60 до 90%. Минералами, слагающими эти образования, являются халцедон, микрозернистый кварц и опал. Последний встречается редко, в очень малых количествах, небольшими и неясными изотропными участками среди криптокристаллического халцедона. В подавляющем большинстве кремней карбонаты отсутствуют. Они встречаются лишь в периферической, более пористой и светлоокрашенной части конкреций и стяжений. Изредка в светлоокрашенных желваках кальцит встречается в срединной части. Во всех случаях он является реликтом замещаемого кремнеземом известняка. Таким образом, по минеральному составу кремни можно назвать кварц-халцедоновыми и халцедоновыми образованиями, причем чаще всего встречаются последние в виде неправильных агрегатных образований криптомикрозернистой структуры. Часто на их фоне отмечаются сферолитовые участки. Внимательное исследование таких сферолитов показывает, что они образовались по спикулам кремневых губок или по скелетным остаткам радиолярий (фиг. 3, 4). Микрозернистый кварц-халцедон также развивается по кремнистому биогенному детриту - мелким обломкам спикул губок, иглам и другим скелетным элементам радиолярий (см. фиг. 3). Однако структуры и текстуры этих кремнистых образований реликтовые, в значительной степени унаследованные от известняка или доломита, подвергшегося окремнению. Этот тип окремнения литологи неоднократно отмечали в известняках сантона, кампана, маастрихта хорошо изученного месторождения Хаян-Корт [7]



Фиг. 3. Известняк кремнистый биомикритовый, поздняя юра. Сферолиты халцедона развиты по спикулам кремневых губок. Увел. 70



Фиг. 4. Известняк микритовый, поздняя юра. Сферолиты развиты по радноляриям. Увел. 150

и др. Окремнелые известняки часто именовались сферолитовыми, микросферовыми или известняками со сферолитами, но происхождение сфер авторы не расшифровали.

Ко второму (более редкому) виду кремнепроявлений относятся линзовидные силициты. Они содержат массовые количества остатков кремневых организмов (радиолярий, диатомей и губок), т. е. являются первично-кремнистыми, существенно биогенными образованиями и избирательно локализованы как в пространстве, так и в стратиграфическом разрезе (фиг. 5). На это обстоятельство обратили внимание еще И. Э. Карстенс [8], Вялов О. С. [6], А. Л. Цагарели [14] и др. Кремнистые образования в виде тонких прослоев, отдельных линз, мелких обособленных включений в известняке образуют целые линзы или даже самостоятельные горизонты. Они встречаются в известняках верхнеюр-

| A  | Б                     | B   | Г        | Д | E<br>20 40 | ж   | 3<br>100 200 | И            | к | N          |
|--|-----------------------|---|----------|---|------------|-----|--------------|--------------|---|------------|
| K <sub>2</sub> m   |                       | ⁰⊕  | 8        |   |            |     | 90-100       |              |   |            |
| К <sub>2</sub> ср  |                       | е<br>О  | -¢≜<br>A |   |            | + + | 30-70        |              | ¢ | > <b>∧</b> |
| K <sub>2</sub> s   | ><br>><br>><br>><br>> | ¢<br>⊕<br>₽   | <b>~</b> |   |            | +.+ | 40-130       |              | ¢ |            |
| K₂t₂-cn  |                       | In the second s | -AX      |   |            | +   | 20-40        | <u>()</u> () | ¢ |            |
| K <sub>2</sub> s <sup>b</sup> <sub>2</sub> -t <sub>1</sub> |                       |   | ₽-¢-≜    |   |            | +   | 2-12         |              | ¢ | ~          |
| K <sub>2</sub> c <sup>a</sup> <sub>1+2</sub>               |                       |   | ₿<br>₽   |   |            | +   | 18-35        | ژ            |   |            |

Фиг. 5. Литологическая характеристика позднемеловых отложений Абхазии (Гагрский р-н, южный склон Большого Кавказа)



Фиг. 6. Литологическая характеристика позднемеловых отложений Грузии (Сурами-Чиатура, Грузинская глыба)

ского возраста, карбонатных и терригенно-карбонатных породах. Примером таких кремней может служить ананурский горизонт, протягивающийся вдоль южного склона Большого Кавказа от Туапсе, через всю Абхазию (см. фиг. 5), Кутаисский район (фиг. 6), Южную Осетию до Ананури и далее через Кахетию на юго-восток Азербайджана. Отдельные кремнистые горизонты хорошо известны в позднем титоне Гойтхской и Чвежипсинской зон, готерив-барреме, сеноман-туроне и сантонкампане Абхазской зоны. Такие же кремнистые горизонты, но большей (до 300 м) мощности, чрезвычайно характерны для одновозрастных карбонатных толщ Малого Кавказа [3]. Во всех кремнях второго вида кремнезем представлен халцедоном, реже кварцем. Кремнистое вещество состоит как из первичного кремневого детрита (спикулы губок, радиолярии), так и вторичного, аутигенного кремнезема, который замещает карбонатный детрит, как правило, иглы ежей, членики криноидей и створки или обломки раковин призматического слоя иноцерамов, реже других моллюсков, фораминифер.

К третьему (сравнительно редкому) виду кремнистых проявлений относится неполное и неравномерное окремнение отдельных участков карбонатного разреза в виде «пропитки» кремнистыми минералами. В этих участках порода наряду со своими обычными окрасками и текстурно-структурными особенностями приобретает заметный сероватый оттенок, стеклянный блеск с отливом, резко повышенную крепость, массивность, издает характерный звон при ударе молотком. Местами окремнение происходит в виде многочисленных мелких изолированных друг от друга участков, или соединяющихся между собой неправильных тел. Формы и размеры окремнелых тел не всегда известны из-за труднодоступности, так как часто выходы образуют вертикальную стенку высотой до 50 м и более, на поверхности которых часто хорошо видны зеркала скольжения (северный склон Большого Кавказа, Баксанский разрез, см. фиг. 2; Карабахская зона Малого Кавказа, разрезы гор Каравул, Шиштепе, левобережья р. Левчай, у сел. Багырсах, Камышлы и др.). Здесь также кремнистое вещество представлено биогенным кремнеземом (фиг. 7). Это преимущественно решетчатые фрагменты кремневых губок, их спикулы, значительно реже радиолярии. По спонгиевому материалу развивается халцедон, кварц-халцедон. Вследствие растворения мельчайшего кремневого биогенного детрита и перераспределения вещества происходит замещение биогенного известкового детрита кремнеземом и окремнение целых участков пласта или серии пластов. Этот тип окремнения характерен для всего Большого Кавказа. Он встречается в довольно узком стратиграфическом интервале — в основном среди келловей-оксфордских, реже кимериджских отложений. Такой вид кремнепроявления можно наблюдать в полидетритовых известняках оксфордского яруса верхней юры Центрального и Восточного Кавказа (Скалистый и Джинальский хребты). Он известен также в одновозрастных известняках Малого Қавказа (разрез гор Сарыбаба, Шиштепе, Учтыг). Нередко данный вид кремней приурочен к зонам поперечных разломов второго порядка, контролирующим позднеюрские рудопроявления полиметаллов, и к которым тяготеют источники минеральных вод, битумопроявления и т. д. [6]. Возможно, появление такого вида окремнения отчасти обусловлено дополнительным привносом тепла или эндогенного кремнезема.

Четвертый (микроагрегатно-рассеянный) вид кремнепроявлений развит практически повсеместно как в карбонатных (см. фиг. 2, 5, 6), терригенно-карбонатных (см. фиг. 1), так и в терригенно-глинистых разрезах (фиг. 8). Визуально он диагностируется с трудом. Однако на свежем сколе или на выветрелой отпрепарированной поверхности можно наблюдать едва заметные точки или даже контуры спикул или радиолярий со стеклянным блеском, рассеянные по породе.

Агрегатно-рассеянный вид окремнения характеризуется тем, что зерна халцедона и кварца, реже опала образуют либо мельчайшие скопления (агрегаты) среди карбонатной или терригенно-карбонатной массы, либо рассеяны в виде микровкраплений в основной их массе. Довольно часто такое окремнение наблюдается вблизи четко обособленных кремнистых образований: конкреций, желваков, стяжений и тогда их можно считать ореольными (см. фиг. 1, 2, 8). Реже этот вид окремнения развит самостоятельно. В одном случае он, вероятно, обусловлен массовым привносом кремневых организмов течениями из открытых частей океана (например, многочисленные радиолярии в разрезе мела юго-восточного склона Большого Кавказа, см. фиг. 8), в другом — обогащенностью местных вод кремнеземом и, следовательно, кремневой органикой (радиолярии, диатомеи), возможно, за счет обилия пирокластического мате-



Фиг. 7. Кремнистые биогенные остатки в окремнелом известняке, титон-неоком. Увел. 250 (а — при параллельных николях, б — при скрещенных)

риала и подводных излияний, на что указывает парагенез этого вида кремней с бентонитовыми глинами, среднекислыми туфами, лавами основного и среднего состава (разрезы южного склона Большого Кавказа, см. фиг. 5, 6).

Наконец, к пятой форме кремнепроявлений относятся секреции, реже жеоды, где кремнезем в отличие от ранее описанных форм не замещает кальцитовое вещество, а заполняет готовые пустоты (см. фиг. 1). Это происходит путем выделения кремнезема, образующегося за счет ближайшего местного источника, возможно, привноса его с суши в коллидальном виде, где в это время в условиях аридного климата развивались коры выветривания по гранитным массивам (например, Лабино-Малкинскому). Особенно это хорошо видно в разрезе титонских отложений в междуречье Черек — Кубань, на реках Малке, Баксан, Куме, где среди кавернозных известняков и доломитов отмечаются небольшие секреции. Как правило, эти образования встречаются исключительно в нижней и средней частях регрессивных циклов (известняки и доломиты титонского яруса верхней юры). Размер секреций от десятых долей сантиметров до 5 реже 7 см. Сложены они микрозернистым кварцем или



Фиг. 8. Литологическая характеристика меловых отложений Азербайджана (р. Атачай, северо-восточный склон Большого Кавказа)

халцедоном, изредка опалом. Эти секреции, приуроченные, как правило, к поверхностям перерыва, свидетельствуют о приостановке седиментации. Такие поверхности представляют собой цементированные карбонатные осадки, корродированные процессами растворения. Часто выше их в разрезе залегают глины гидрослюдисто-каолинитового состава слабо размокающие, с известковистыми стяжениями (водорослевые желваки) или алеврито-песчанистые известняки, содержащие окремнелые секреции эллипсоидной формы серого или черного цвета.

Итак, форма, состав, строение, расположение и взаимоотношение с вмещающей породой бо́льшей части кремнистых образований свидетельствуют о том, что они возникли в результате сингенетичного окремнения осадка на месте его образования при процессах диагенеза. Это подтверждается следующими фактами:

1) длинные оси четко обособленных кремнистых образований обычно располагаются параллельно поверхности слоя;

2) для каждого стратиграфического интервала характерна своя форса кремневыделения, причем часто выявляется довольно тесная их связь с определенными стратиграфическими горизонтами (ананурским, заратским, керкетским и др.), которые можно использовать в качестве маркирующих стратиграфических реперов;

3) остатки фауны, как правило, прекрасно сохраняются в кремневых конкрециях, тогда как в самой породе они разрушены;

4) приуроченность кремней к первичным структурам и текстурам породы, повторное чередование слоев известняка с кремнями или кремнесодержащими слоями.

Таким образом, в мезозойских породах Большого Кавказа обнаруживаются три совершенно различных по генезису типа кремнистых образований: биосилициты, кремни замещения и кремни заполнения (таблица). Первые два типа приурочены преимущественно к трансгрессивной части цикла, третий — к регрессивной. Минерально-петрографическое изучение кремнесодержащих пород разных генетических типов показало практическое отсутствие в породах и их нерастворимых остатках примеси терригенного кварца и преобладающее развитие аутигенного кремнезема, главным образом в форме халцедона, в меньшей степени микрокристаллического кварца и еще реже — опала.

| Кремнистые | образования | Большого | Кавказа |
|------------|-------------|----------|---------|
|------------|-------------|----------|---------|

|   |   | Основные парагенезисы  | Обста  | ановка  |
|---|---|--|--|---|
| Форма нахождения                        | Генезис                                     | пород  | осадконакопления                             | геотектоническая  |
| Линзы                                   | Сингенетич-<br>ные первичные<br>биосилициты | Различные вулкани-<br>ты, фораминиферовые<br>известняки с высоким<br>содержанием радиоля-<br>рий и диатомей  | Внешний<br>шельф                             | Активная  |
| Желваки,<br>конкреции, стя-<br>жения    | Диагенетиче-<br>ские (кремни<br>замещения)  | Полидетритовые из-<br>вестняки с остатками<br>иглокожих, полихет,<br>иноцерамов, радиоля-<br>рий, диатомей, спикул<br>губок и др.                                    | Открытый<br>шельф                            | Пассивная<br>или квазиплат-<br>форменная и<br>платформенная |
| Неполное<br>неравномерное<br>окремнение | То же                                       | Водорослево-поли-<br>детритовые, полидет-<br>ритовые, радиолярие-<br>во-детритовые, органо-<br>генно-обломочные из-<br>вестняки, песчаники                           | Внутренний<br>шельф<br>•                     | То же   |
| Микроагрегат-<br>но-рассеянное          | <b>»</b>                                    | Биокластовые, кри-<br>нондные, водорослево-<br>детритовые, криноид-<br>но-детритовые и микри-<br>товые известняки с<br>детритом и реже ооли-<br>тами, мергели, глины | Приливно-от-<br>ливные ложби-<br>ны литорали | »   |
| Жеоды, сек-<br>реции                    | Эпигенетиче-<br>ские (кремни<br>заполнения) | Биокластовые ооли-<br>товые, водорослево-<br>детритовые известняки,<br>ракушечники и седи-<br>ментогенные доломиты   | Отмели волно-<br>вой зоны субли-<br>торали   | »   |

Широкое развитие аутигенного кремнезема в разновозрастных карбонатных и терригенно-карбонатных отложениях мезозоя Кавказа, очевидно, свидетельствует о том, что кремненакопление происходило при некотором общем обогащении вод бассейна кремнекислотой. Это могло способствовать развитию ассимилирующих кремнезем организмов (радиолярий, кремневых губок, водорослей и др.), переводящих кремнезем из растворенного в воде состояния в осадок. Находки во всех типах кремневых образований радиолярий, спикул губок и крайне редко обломочного материала эолового происхождения подтверждают одновременность их образования с осадком, а дальнейшая их морфологическая неоднородность, очевидно, обусловлена различным геотектоническим режимом, влиянием воздействия глубинных разломов антикавказского простирания, заметно активизировавшихся в позднем мезозое [5] и (или) опусканием или поднятием отдельных геоблоков по ним [11]. Вследствие этого различна степень изменения исходных образований первых двух типов.

Кремнезем бо́льшей частью поступал в осадок в биогенной форме за счет погибших кремневых организмов в виде опаловых скелетных остатков (радиолярий, губок, диатомей), значительно реже — неорганического (обломочного, пирокластического) кремнезема, поступавшего в бассейн седиментации с суши флювиальным и эоловым путями или в результате подводных излияний. Причем флювиальным путем кремнезем в заметных количествах и на большие площади, по-видимому, мог поступать в регрессивные эпохи седиментации, а в трансгрессивные — преимущественно эоловым (пирокластический, реже терригенный).

Весьма интересным является факт приуроченности морфологически разнообразных кремневых образований к различным литологическим типам известняков (см. таблицу), сформировавшихся в разных морских

обстановках осадконакопления: от отмельной волновой зоны подвижного мелководья до зоны внешнего шельфа, соответствующей, по классификации П. П. Тимофеева [13], обстановке относительного мелководья. Проследив распределение по отдельным горизонтам, приходим к выводу о том, что четко обособленные кремнистые образования (линзы, крупные конкреции, желваки и стяжения) приурочены к относительно глубоко- и спокойноводным обстановкам внешнего шельфа, а нечетко обособленные образования, представленные в виде окремнения отдельных участков, встречающиеся в парагенезе с водорослево-детритовыми и полидетритовыми известняками, к внутренним частям мелководного шельфа, относительно удаленного от берега. Мелкие включения и жеоды, наблюдающиеся среди криноидных, биокластовых и оолитовых известняков и седиментогенных доломитов образовались либо на отмели волновой зоны, либо в обстановке приливно-отливных ложбин, т. е. в зоне подвижного мелководья.

Подтверждением такой приуроченности кремнепроявлений к обстановкам осадконакопления является характер распределения радиолярий, спонгий и другой фауны в изученных разрезах.

Так, раннекелловейские известняки Северной Осетии (см. фиг. 1) и Кабардино-Балкарии (см. фиг. 2) не содержат радиолярий. Это мелководные глинистые и песчано-глинистые известняки, часто CO значительной примесью глауконита. Обилие терригенного материала свидетельствует о близости береговой линии. Фауна здесь только карбонатная крупнораковинная. В среднем келловее происходит общее углубление бассейна. Если в Северной Осетии появляются коралловые рифы и обильные губковые поселения, по-видимому, фиксирующие бровку континентального склона, то в кабардино-балкарском разрезе соседство оолитовых известняков с карбонатными турбидитами, обогащенными в верхних частях ритмов сфероидными радиоляриями, указывает на существование наряду с мелководными нишами близрасположенного внутреннего шельфа переуглубленных участков на внешнем шельфе, количество которых возрастает по направлению к подножию континентального склона. Примером таких относительно глубоководных осадков могут служить келловейские карбонатные турбидиты района Туапсе — Западный Дагомыс. Они уже переслаиваются с чистыми радиоляриевоспикуловыми кремнистыми илами — типичными осадками континентального склона. Повсеместное появление в разрезах Западного (Абхазия) и Центрального (Осетия, Кабардино-Балкария, Кахетия) Кавказа в келловей-оксфордских известняках планктонных фораминифер и радиолярий преимущественно сфероидной и дискоидной морфологических групп указывает на дальнейшее трансгрессивное развитие бассейна или поступление водных масс из открытых частей океанического бассейна в область шельфа, где шло интенсивное накопление карбонатно-кремнистого детрита за счет водорослей, решетчатых и разрозненных фрагментов кремневых губок, спикул и другого органогенного детрита. Сделанное предположение подтверждается анализом видового состава радиолярий, который показывает преобладание тропических форм (см. фиг. 2). Во всех перечисленных районах в радиоляриевых популяциях резко преобладают разветвленные дискоидные формы типа Paronaella, Crucella, Histiastrum, Hagiastrum. В то же время появляются циртодеи, широко распространенные в одновозрастных осадках Малого Кавказа, Карпат, других районов Средиземноморья и даже Японии – например такие, как Cinguloturris carpatica, Hsuum maxwelli [4].

Начиная с позднего келловея в исследованных осадках становится заметной примесь вулканогенного материала. Обращает на себя внимание также тот факт, что, несмотря на сравнительно тонкий состав, мощность осадков позднего келловея — оксфорда максимальная.

Отмеченный характер осадконакопления сохраняется и в раннем кимеридже. Но в Северной Осетии уже намечается изменение режима (см. фиг. 1): из кремневой фауны остаются только спикулы, продуцируемые губками, расселенными вдоль бровки шельфа, а из карбонатной — редкие ауцеллы, гастроподы и мелкие бентосные фораминиферы. В позднем кимеридже-раннем титоне фауна значительно скуднее. В разрезе Баксана (см. фиг. 2) еще отмечаются единичные радиолярии сфероидной и дискоидной групп, спикулы кремневых губок, но планктонные фораминиферы полностью пропадают, отсутствует нектон. В разрезах повсеместно ощущается нарастание терригенной примеси, появляются автобрекчии карбонатных пород. Только на самом юге Краснодарского края и в Абхазии в титоне продолжают накапливаться радиоляриево-спикуловые илы. Радиолярии представлены еще всеми морфологическими группами. Их осаждение происходит на фоне все возрастающей турбидной аккумуляции карбонатного, а местами и алевропесчаного материала. Все же в эту область бассейна донные течения периодически поставляют обилие отсортированного спикулового материала. Прямым доказательством этого служат тонкие спикуловые и радиоляриево-спикуловые прослои или горизонты кремневых конкреций в известняках и алевропесчаных известняках. Сходные детритовые известняки с обилием спонгиевого материала и немногочисленными радиоляриями неритического комплекса отмечены в титоне — валанжине юго-западного склона Большого Кавказа (Абхазия), титоне Скалистого хребта северного склона Большого Кавказа (Осетия, Балкария). Фораминиферово-водорослевые и биомикритовые известняки с единичными мелкими радиоляриями обедненного комплекса встречены и в готерив-барреме Западного и Центрального Кавказа. Это указыявает на их накопление в условиях внутреннего шельфа. В то время как в валанжин-барреме восточного склона преобладают более глубоководные циртоидные формы, указывающие на пелагические фации (см. фиг. 8), береговая линия по-видимому испытывает существенную миграцию. В позднем титоне в разрезе Баксана зафиксированы гипсы, в разрезах Осетии – перерыв в осадконакоплении, а в Азербайджане он представлен песчано-гравийной толщей с конгломератами. И только на Малом Кавказе в это время происходило активное кремненакопление. Берриас-барремские осадки Западных склонов Большого Кавказа преимущественно терригенные, Центрального Кавказа — органогенно-обломочные. Радиолярии в них практически отсутствуют. На восточном склоне, начиная с валанжина, в тонких известково-глинистых илах в изобилии встречаются все морфологические группы радиолярий, особенно циртоидной, характерной для открытых участков моря. Здесь же по всему разрезу присутствует известковый планктон (фораминиферы), нектон (аммониты). Периодически в барреме появляются внутриформационные горизонты песчаников, гравелитов, но спикуловые осадки в этой области бассейна отсутствуют.

Известняки, известковые глины и мергели апт-альба восточного склона Большого Кавказа с обилием радиолярий и планктонных фораминифер, богатой аммонитовой и ауцелиновой фауной также свидетельствует о наличии устойчивой связи с океанскими водами. В апт-альбе западного склона радиолярии нами не были обнаружены. Только на Центральном Кавказе в альбских известняках Боргустанского хребта встречаются редкие радиолярии и планктонные фораминиферы. Но в вышележащих раннесеноманских кремнистых известняках уже изобилуют спикулы кремневых губок, появляются радиолярии дискоидной группы. И начиная с сеноман-турона на всем протяжении Большого Кавказа от Туапсе до побережья Каспия в осадках доминирует кремневый планктон (радиолярии, диатомеи), которому часто сопутствует кремневый бентос. Во всех этих районах радиолярии встречаются совместно с планктонными фораминиферами. Радиолярии как в разрезах западного склона Большого Кавказа (Абхазии, см. фиг. 5), так и в разрезах Центрального Кавказа (Сурами, Чиатури, Ананури, см. фиг. 6) и восточного его склона (Азербайджан, см. фиг. 8) представлены всеми морфологическими группами. Богатый тропический комплекс радиолярий и диатомей в кремнях и карбонатно-глинистых породах ананурского горизонта (сеноман-турон) также подтверждает трансгрессивный характер циклов с линзовидным кремнепроявлением. Обилие радиолярий различных морфологических групп, среди которых многочисленны циртоидеи, указывает на условия открытого внешнего шельфа (см. фиг. 5, 6).

Небольшие потоки базальтов (например, Адлерская депрессия) [2] среди кремнистых пород ананурского горизонта Краснодарского края (сеноман-турон), кремней сантона Абхазии и Центральной Грузии, повсеместная ассоциация сантонских кремней с бентонитовыми глинами свидетельствуют о синхронной с кремненакоплением вулканической деятельности. Косвенно это подтверждает вулканическая примесь, содержащаяся в кремнистых породах.

· Наличие многочисленных радиолярий и планктонных фораминифер в известняках коньяка, сантона, кампана и маастрихта также подтверждает связь с открытым океаном. Особенно разнообразна радиоляриевая фауна коньяк-сантона Западного и Центрального Кавказа, представленная всеми морфологическими группами. В популяциях доминируют циртоидная и дискоидная группы.

Начиная с сантона, на фоне устойчивой кремнисто-карбонатной седиментации возникает терригенная, роль которой в кампане усиливается, а в маастрихте резко возрастает и затмевает кремнистую. Радиолярии кампана и раннего маастрихта преимущественно сфероидные и циртоидные. В осадках Грузии из кремнистых биоостатков присутствуют только спикулы губок. В позднем маастрихте по всему Кавказу кремненакопление уже отсутствует и, вероятно, не происходило.

Таким образом, на основании изложенного можно заключить:

 кремнепроявление на Большом Кавказе имело место в разных геотектонических обстановках, но приурочено к определенным возрастным интервалам;

 практически все исследованные силициты имеют биогенный способ осаждения, источник кремнезема — полигенный;

 в кремнях замещения и заполнения преобладают мелководные морфологические группы радиолярий, в линзовидных и конкреционных — более глубоководные;

 кремнистые образования Большого Кавказа формировались в самых разнообразных обстановках — от относительно спокойноводных открытого моря до высокоподвижных мелководной зоны.

Несомненно дальнейшее изучение характера выдержанности горизонтов с кремнями и конкрециями кремней, а также радиолярий в позднемезозойском разрезе Большого Кавказа поможет разрешить спорные вопросы генезиса, времени и условий формирования радиоляритов офиолитовых зон Малого Кавказа.

#### Литература

- 1. Агарков Ю. В. Литология мезозойско-кайнозойских силицитов Западного Кавказа: Дис. канд. геол.-минер. наук. Ростов н/Д.: РГУ, 1985. 19 с.
- 2. Афанасьев С. Л. Верхнемеловая флишевая формация Северо-Западного Кавказа (путеводитель экскурсии VI Всесоюз. школы морской геологии). М.: Наука, 1984. 56 c.
- 3. Вишневская В. С. Радиоляриты как аналоги современных радиоляриевых илов. М.: Наука, 1984. 120 с.
- 4. Вишневская В. С., Седаева К. М. К вопросу о бнолитостратиграфической корреляции полифациальных мезозойских отложений юга СССР//Тез. докл. VIII Всесоюз.
- семинара по радиоляриям. Свердловск. 1987. С. 17—19. 5. Вишневский Л. Е., Панина Л. В., Стор М. А., Короновский Н. В. Поперечные зоны позднеюрских конседиментационных равломов Центрального Кавказа//Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 5. С. 1183—1187. 6. Вялов О. С. Геологические исследования в 1931 г. в Западном Кавказе//Зап. Все-
- рос. минерал. о-ва. Сер. II. 1934. Ч. 63. Вып. 2. С. 1—7. 7. Жлобинская Н. К. Литолого-петрографическая характеристика и трещиноватость
- Илованская П. К. Уннолого-перографическая характеристика и прединоватоств верхнемеловых пород месторождения Хаян-Корт//Материалы по геологии и нефте-газоносности мезозоя Восточного Предкавказья. М.: Недра, 1970. С. 97—109.
   Карстенс И. Э. Ананурский горизонт//Тр. НГРИ. Сер. Б. 1932. Вып. 35. 30 с.
   Кикодзе Г. С. Кремнистые конкреции в верхнеюрских карбонатных породах За-падной Абхазии//Сообщ. АН ГССР. 1972. Т. 62. № 1. С. 50—57.

- Кузнецова Н. А. Геохимические показатели условий осадкообразования верхней юры и валанжина в Кабардино-Балкарии//Материалы по геологии и нефтегазо-носности мезозоя Восточного Предкавказья. М.: Недра, 1970. С. 65—72.

- 11. Орфаниди К. Ф. О некоторых закономерностях пространственного размещения месторождений углекислых вод Северного Кавказа//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1965. № 9. С. 120—126.
- 12. Теодорович Г. И. Учение об осадочных породах. Л.: Гостоптехиздат, 1958. 572 с. 13. Тимофеев П. П., Ренгартен Н. В., Еремеев В. В. Применение литолого-фациально-

- Тимофеев П. П., Ренгартен Н. В., Еремеев В. В. Применение литолого-фациально-го метода к изучению осадков океана//Обстановки осадконакопления и их эволю-ция. М.: Наука, 1984. С. 35—42.
   Цагарели А. Л. Верхний мел Грузии. Тбилиси: Изд-во АН ГССР, 1954. 251 с.
   Чечелашвили И. Д. О силицитах верхнемелового флиша междуречья Лиахви-Арег-ви//Сообщ. АН ГССР. 1972. Т. 67. № 3. С. 52—70.
   Чечелашвили И. Д., Варсимашвили Э. В. Литология верхнеюрско-меловых отложе-ний южного склона Большого Кавказа. Тбилиси: Мецниереба, 1981. С. 84—130.

à

Институт литосферы АН СССР, Москва Московский государственный университет

Поступила в редакцию 24.VII.1987 УДК 553.444:551.72(477)

# К ПРОБЛЕМЕ ГЕНЕЗИСА СТРАТИФОРМНОЙ БАРИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ВЕНДСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ УКРАИНСКОГО ЩИТА

## ШУМЛЯНСКИЙ В. А., КОРОСТЫШЕВСКИЙ И. З., КУЗНЕЦОВА С. В., ИВАНТИШИНА О. М., ДУДАР Т. В.

Рассмотрены условия образования стратиформной барит-полиметаллической минерализации в базальных обломочных отложениях венда на югозападном склоне Украинского щита. Доказывается ее эпигенетическое происхождение и формирование восходящими углеводородно-хлоридными термальными растворами на стадии регионального глубинного катагенеза.

Юго-западная граница Украинского щита (УЩ) с вендскими образованиями древнего платформенного чехла прослеживается под меловыми и более молодыми отложениями от г. Одессы почти до широты г. Хмельницкий на протяжении около 400 км. В большей части эта граница простирается вдоль Подольской зоны разломов, а на крайнем юговостоке проходит по Одесскому разлому субмеридионального направления. Характерная черта юго-западного склона УЩ – очень пологое  $(\sim 1^{\circ})$  погружение поверхности кристаллических пород, на которой залегает терригенно-обломочный базальный горизонт венда. В отложениях венда установлены разрывные нарушения Подольской зоны, ширина которой достигает 50 км, однако вертикальные перемещения по отдельным швам не превышают 50 м. В базальных слоях на всем протяжении Подольской зоны разломов локализовано множество проявлений флюорита, барита, сфалерит-галенит-пиритовой минерализации, относимых к барит-флюорит-полиметаллической рудной формации. Наиболее крупные из них, в том числе Бахтынское флюоритовое месторождение, известны в Подольском Приднестровье (северо-западная часть описываемого склона УЩ) [13], юго-восточная же часть склона протяженностью почти 200 км до недавнего времени не была изучена. В последние годы здесь выявлено несколько новых проявлений барит-флюорит-полиметаллической минерализации. Все они, как и ранее изученные, характеризуются вкрапленной и, реже, прожилково-вкрапленной минерализацией, образующей стратиформные залежи в терригенно-обломочных отложениях венда. Изредка минерализация прослеживается в архей-протерозойский кристаллический фундамент, где образует цемент тектонических брекчий, небольшие жилы и прожилковые зоны. Особенности выявленной минерализации позволяли предполагать как осадочный [13], так и не связанный с магматизмом гидротермальный генезис [6].

Изученная нами барит-полиметаллическая минерализация, обнаруженная в Подольской зоне разломов западнее г. Котовска, типичный представитель проявлений Приднестровья, хотя обладает и определенными особенностями, проливающими дополнительный свет на генезис этих образований.

Котовское рудопроявление расположено на склоне УЩ, осложненном пологой антиклиналью, высота свода которой составляет лишь 25— 30 м при ширине 6—7 км. Отложения верхнего мела и миоцена образуют более обширную антиклиналь, входящую в систему Подольской гряды неотектонических поднятий.

Разрывные нарушения Подольской зоны разломов, контролирующие минерализацию, имеют северо-западное направление. Милониты и катаклазиты развиты преимущественно вдоль контактов метаморфических пород бугской серии с гранитоидами бердичевского комплекса нижнего протерозоя. В платформенный чехол разрывные нарушения прослеживаются в виде зон повышенной трещиноватости и маломощных милонитовых швов сдвигового типа.

Разрез платформенного чехла начинается красноцветными делювиальными отложениями сорокской свиты, заполняющими Подольский «ров», вытянутый вдоль Подольской зоны разломов и расположенный в 4-5 км к юго-западу от описываемого проявления минерализации. Мощность отложений сорокской свиты не превышает 18 м, они состоят из мелкообломочной осадочной брекчии, конгломератобрекчии или мелкогалечного конгломерата, переходящих выше в гравелитопесчаники и разнозернистые полимиктовые песчаники. Отложения сорокской свиты в пределах «рва» перекрыты базальтами каменской свиты мощностью до 23 м. Определения возраста базальтов калий-аргоновым методом противоречивы, наиболее ранние даты указывают на рифей [14], однако, согласно корреляционной схеме вендских отложений УЩ, каменскую свиту принято относить к волынской серии венда [3].

На породах кристаллического фундамента и покрове базальтов развита гидроокисно-каолинито-гидрослюдистая кора выветривания мощностью в среднем около 2 м. Она перекрыта отложениями венда, в основании которых почти повсеместно в этом районе расположена красноцветная пачка переслаивающихся делювиально-пролювиальных обломочных пород и аргиллитов хрустовской свиты (фиг. 1).

На породах хрустовской свиты с размывом залегают аллювиальные отложения нижнего горизонта старотатаровской свиты [2] — аркозовые гравелиты, гравелитопесчаники и разнозернистые песчаники розоватобурой окраски. В пределах Котовского проявления барит-сульфидной минерализации они эпигенетически восстановлены, зеленовато-серые, содержат лишь реликты первичной окраски. Верхний горизонт старотатаровской свиты сложен сероцветной пачкой чередующихся пойменных, озерных и прибрежно-морских аргиллитов и песчаников. В основании пачки песчаники разнозернистые аркозовые, иногда глинистые, аналогичные песчаникам нижнего горизонта, но в вернхей части пачки они становятся среднезернистыми, кварцевыми, каолинистыми, белого цвета, аналогичными песчаникам перекрывающих косоуцких слоев.

Косоуцкие прибрежно-морские кварцевые песчаники белого цвета на Котовском проявлении минерализации без видимого размыва залегают на отложениях старотатаровской свиты. Мощность песчаников достигает 10 м, в южном направлении они выклиниваются.

Общая мощность базальных отложений венда, представленных хрустовской, старотатаровской свитами и косоуцкими слоями дерловской свиты, составляет здесь около 40 м. На базальной пачке повсеместно залегают мелководно-морские серые аргиллиты лядовских слоев дерловской свиты. В районе описываемого проявления минерализации они венчают разрез венда, так как более поздние отложения венда — палеозоя уничтожены предпозднемеловой эрозией.

Песчаники венда испытали региональные изменения, которые выразились в регенерации обломочных зерен, обрастании их кварцем, образовании отдельных участков регенерационного кварцевого цемента (до 15%), спорадическом развитии диккита по каолиниту в глинисто-гидрослюдистом цементе песчаников. Указанные изменения позволяют оценить степень прогрессивного катагенеза пород. Как известно, регенерационный кварцевый цемент в песчаниках образуется в условиях, отвечающих средним стадиям метаморфизма углей (Ж, К), а каолинит начинает переходить в диккит на стадии ОС [5, 10]. Соответствующие преобразования пород на стадии Ж происходят на глубине 4 км, К — 4,35, OC — 4,65 км [11]. Определение степени изменения пород по открытой пористости кварцевых песчаников косоуцких слоев (12–16%) также указывает на стадии Ж — К [9]. Таким образом, условия прогрессивнокатагенетического изменения базальных осадочных отложений венда отвечают погружению пород на глубины 4—4,65 км, где температура



Фиг. 1. Детальный разрез нижней части осадочного чехла на Котовском барит-полиметаллическом рудопроявлении (верхняя часть отложений венда, мезозоя и кайнозоя мощностью около 200 м не показана)

1 — аргиллиты; 2 — песчанистые аргиллиты; 3 — аргиллиты с остроугольными обломками пород фундамента; 4 — песчаники; 5 — мелкогалечные конгломераты, гравелиты, гравелитопесчаники; 6 — красноцветы; 7 — лейкократовые граниты; 8 — мигматиты, гнейсы; 9 — галенит-сфалеритовая минерализация; 10 — барит; 11 — разрывные нарушения; 12 — буровая скважина и ее номер. Стратиграфический разрез: 1 — протерозой кристаллического фундамента; 11—VI — венд осадочного чехла (11 — хрустовская свита; 111, IV — соответственно нижний и верхний горизонты старотатаровской свиты; V, VI — соответственно косоуцкие и лядовские слои дерловской свиты)

составляла 115—140° С [8]. Эти данные позволяют по-новому взглянуть на историю геологического развития региона, предположив, что здесь ранее существовал осадочный чехол, включавший в себя отложения не только венда, но и кембрия, срдовика и силура (общая мощность их в западной части Подолии 3,7 км), а также часть днестровской серии нижнего девона, полная мощность которой составляет около 1,3 км [12].

Достоверно установлено, что в описываемом регионе от среднего девона до позднего мела был перерыв осадконакопления, который в конце палеозоя — начале мезозоя сопровождался быстрым эпейрогеническим воздыманием [6]. Следовательно, прогрессивно-катагенетическое изменение пород произошло до конца палеозоя. Этот вывод важен для определения возраста барит-флюорит-сульфидной минерализации, которая наложена на породы, претерпевшие катагенетические преобразования.

Эпигенетические процессы, проявившиеся на всем протяжении Подольской зоны разломов, выразились в кальцитизации и пиритизации проницаемых обломочных пород — песчаников, гравелитов венда и палеозоя. Эти процессы могут быть также обязаны катагенезу, протекавшему в условиях элизионного бассейна [16]. Более локально, вдоль некоторых разрывных нарушений, в виде полос шириной в сотни метров первые километры наблюдается эпигенетическое восстановление красноцветов. Обломочные отложения приобрели зеленовато-серую окраску в результате восстановления окисного железа, выноса железа и частичного его закрепления в породах в виде новообразованных пирита и сидерита. В эпигенетически восстановленных породах остаются реликты первичной окраски в виде пятен и полос красноватого цвета.

На Котовском проявлении минерализации эпигенетически восстановлены обломочные породы хрустовской ѝ старотатаровской свит. Кальцит в песчаниках венда образует цемент порового и базального типов, иногда развитый в виде гнезд и прослоев по типу пойкилитовых текстур. Кальцит метасоматически замещает глинистый цемент и кор-

| Изотопный | состав | углерода | B  | кальците  | проявлений | минерализации |
|-----------|--------|----------|----|-----------|------------|---------------|
|           |        | Подоль   | CK | юй зоны р | разломов   |               |

| Номер<br>сква-<br>жины | Стратиграфический уровень  | Характер минерализации   | Температура<br>гомогенизации<br>ГЖВ в каль-<br>ците, °С | 812C, % |
|------------------------|--|--|---|---------|
| 209                    | Нижний горизонт старота-<br>таровской свиты  | Кальцитовый цемент песча-<br>ников, ниже зоны минерали-<br>зации   | 227—192   | —17,1   |
| 220                    | То же  | Кальцитовый цемент песча-  | 181—179   | —13,6   |
| 210                    | Косоуцкие слои   | Кальцитовый цемент пес-<br>чаников, выше зоны минера-<br>лизации   | 235—130   | 12,0    |
| 221                    | То же  | Кальцитовый прожилок   | -   | —11,2   |
| 221                    | Верхний горизонт старота-<br>тгровской свиты   | Кальцитовый цемент со<br>сфалеритом и твердыми угле-<br>водородами   | 146   | -14,8   |
| 238                    | Нижний горизонт старота-<br>таровской свиты, 24 км на<br>запад от Котовского прояв-<br>ления | Кальцитовый прожилок<br>с галенитом  | _   | 12,35   |
| 248                    | Каменская свита, 24 км<br>на запад от Котовского про-<br>явления                             | Кальцитовая жила, секу-<br>щая древнюю кору выветри-<br>вания базальта. В ГЖВ в<br>кальците—жидкие углеводо-<br>ролы | 194—138<br><sup>И</sup><br>90—77                        | 22,72   |
| 194                    | Каменская свита, 14 км на юго-запад от Котовского про-                                       | Кальцитовая жила в ба-<br>зальте   | _   | —12,67  |
| <b>183</b>             | Каменская свита, 16 км<br>на юг от Котовского прояв-<br>ления                                | Кальцит, заполняющий<br>миндалины в базальте   | —   |         |

родирует обломочные (в том числе регенерированные) зерна минералов. В зонах трещиноватости он образует прожилки. За пределами проявления минерализации прожилки и небольшие жилы кальцита встречаются в породах фундамента и базальтах каменской свиты, в последних он заполняет также пустоты (миндалины).

Изотопный состав углерода в кальците для всех разновидностей довольно близкий (табл. 1). Изотопный состав углерода кальцита, содержащего галенит и сфалерит, и безрудного, а также кальцита, образовавшегося при более высокой (227—192° С) и относительно низкой (146° С) температуре, существенно не отличается.

Температура гомогенизации газово-жидких включений (ГЖВ) в кальците изменяется в широких пределах (от 235 до 53°С), причем выделяются четыре интервала, характеризуемые наибольшим числом замеров температуры: 235-230, 190-170, 140-130 и 60-53°С (фиг. 2). Визуально разновидности кальцита, образованные при разных температурах, неразличимы. Не исключено, что они отложились из непрерывно поступавшего раствора и отражают его остывание по мере фильтрации в сторону от подводящего канала (трещины). В этом случае изотермы, построенные по минимальным температурам гомогенизации ГЖВ в кальците, указывают направление движения раствора (фиг. 3).

Интервал температуры 190—170°С характеризует кальцит, ассоциирующий с кварцем и ранним баритом. По-видимому, при отложении этого кальцита происходили растворение и переотложение кремнезема в виде вторичного кварца. Температура гомогенизации ГЖВ в этом кварце находится в интервале 182—175°С.

Твердые углеводороды встречаются в кальците и барите, отложившихся при 190—170°С, в виде черных или коричневых лапчатых, комковатых и волосовидных выделений. В кальците и кварце твердые угле-



Фиг. 2. Гистограмма распределения температур гомогенизации газово-жидких включений в минералах по числу N замеров 1 — кальцит; 2 — барит; 3 — кварц; 4 — температурный интервал катаге-

неза вмещающих пород



 Фиг. 3. Распределение минимальных температур гомогенизации газово-жидких включений в кальците цемента песчаников

1 — место отбора образца, максимальная и минимальная температуры гомогенизации ГЖВ; 2 — изотермы по минимальным температурам; 3 предполагаемое направление потока термального раствора. Остальные условные обозначения см. на фиг. 1

водородные включения иногда находятся на стенках вакуолей, заполненных жидкостью и газом. В этих случаях присутствуют также выделения коричнево-желтых и бурых жидких углеводородов, образующих шарик. При нагревании газово-жидкие включения с углеводородами не гомогенизируются; они либо взрываются при 290—280° С, либо твердая фаза увеличивается за счет жидких углеводородов, которые почти исчезают приблизительно при 370° С.

Нами выполнен газохроматографический анализ содержимого вакуолей в кальците из прожилка в зоне тектонической трещиноватости, секущей базальт (скв. 196). В кальците установлены (в мл/кг породы):  $CO_2$  28,0; CO 3,0; CH<sub>4</sub> 1,16; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 0,184; H<sub>2</sub>S 0,76. Таким образом, 85% газовой фазы представлено углекислым газом, а 3,7% — метаном и этаном.

Изредка в описываемом кальците встречаются кристаллики пирита и сфалерита. Эти минералы более характерны для относительно низкотемпературного кальцита, гомогенизация ГЖВ в котором происходит при 150–110° С. Обращает внимание, что температура отложения этого кальцита практически совпадает с температурой катагенеза (140– 115° С), хотя основные катагенетические преобразования породы про-

Содержание некоторых химических элементов в пирите из различных горизонтов венда Котовского проявления минерализации, г/т

| Стратиграфический уровень  | Число<br>анали-<br>зов | Ni                              | Co  | Mo<br>T  | Ag                        | ΤI  | As   |
|--|------------------------|---------------------------------|---|--|---------------------------|---|--|
| Лядовские слои<br>Косоуцкие слои<br>Верхний горизонт старо-<br>татаровской свиты<br>Нижний горизонт старо-<br>татаровской свиты<br>Хрустовская свита | 3<br>5<br>3<br>3<br>3  | 0-8<br>0-8<br>0-6<br>0-2<br>0-5 | $0 \frac{0}{0} \frac{3}{0}$ $0 \frac{5}{0}$ | $ \begin{array}{c} 0 - 1 \\ 0 (2)^* \\ 5 - 6 \\ 0 - 4 \\ 0 - 2 \end{array} $ | 0,1-20-10,4-10-0,50,1-0,5 | 10-100<br>0-400<br>0 (1000)<br>0-40<br>0-50 | 0-500<br>0-300<br>100-1000<br>0-150<br>0-100 |

• В скобках приведено содержание в одной пробе.

изошли ранее, до процесса карбонатизации. Он также образует поровый и пойкилитовый цемент, встречается в секущих прожилках. На Котовском проявлении для кальцита, отложившегося при 150—110° С, менее характерны включения углеводородов, но шире распространена вкрапленность сульфидов. В прожилках кальцита, секущих породы фундамента в Подольской зоне разломов на значительном удалении от Котовского проявления минерализации, также отмечается кальцит двух генераций, причем кальцит-1 образовался при 210—190° С, а кальцит-2 приблизительно при 120° С (Думбравенское барит-флюорит-сульфидное проявление).

Пирит широко распространен на Котовском проявлении минерализации, образуя тонкорассеянную вкрапленность в цементе песчаников, отдельные кристаллы и агрегаты кристаллов, скопления неправильной формы, базальный цемент в отдельных прослоях, желваки, корочки на стенках трещин. По-видимому, наряду с эпигенетическим пиритом в сероцветных отложениях лядовских, косоуцких слоев и верхнего горизота старотатаровской свиты может встречаться диагенетический пирит. Нами выполнен спектральный анализ 17 мономинеральных проб пирита из различных горизонтов венда (табл. 2). Пирит из песчаников, образующих тонкие слойки среди аргиллитов, в лядовских слоях относительно обогащен серебром, в верхней части старотатаровской свиты — серебром, мышьяком и молибденом. Возможно, элементы извлекались из глинистых пород еще на стадии диагенеза, но не исключено и выщелачивание их эпигенетическими растворами.

Изотопный состав серы пирита на Котовском проявлении минерализации довольно разнообразен (табл. 3). В зоне полиметаллической минерализации, в пределах верхней части старотатаровской свиты, сера пирита, галенита и сфалерита наиболее обогащена легким изотопом по сравнению с подстилающими отложениями (фиг. 4). Известные до сих пор данные об изотопном составе серы  $\delta^{34}$ S сульфидов в вендских отложениях Подолии (пирита от 0 до +29,2‰, галенита и сфалерита от -1,1 до +10,2‰) [13], а также результаты наших исследований изотопного состава серы пирита семи проб на Думбравенском проявлении баритфлюорит-сульфидной минерализации в Молдавском Приднестровье (от +17,9 до +30,6‰) указывают на специфические, отличные от других проявлений Приднестровья, условия формирования сульфидной минерализации в пределах Котовского проявления.

Галенит-сфалеритовая минерализация обогащает нижнюю часть косоуцких слоев и верхний горизонт старотатаровской свиты, встречаясь иногда в кровле нижнего горизонта старотатаровской свиты (см. фиг. 2). Следовательно, свинцово-цинковая минерализация локализована преимущественно в первично-сероцветных породах, но отдельные, менее мощные и богатые прослои, а также рассеянная вкрапленность галенита и сфалерита встречаются и в эпигенетически восстановленных красно-

Таблица 3

| Изотопный | состав | серы в | с <u>у</u> льфидах | Котовского  | проявления | минерализации |
|-----------|--------|--------|--------------------|-------------|------------|---------------|
|           |        |        | в отлож            | ениях венда |            |               |

| Номер<br>скважины | Минерал             | Стратиграфический уровень                    | Характер минерализации   | ô‱s, %0 |
|-------------------|---------------------|--|--|---------|
| 209               | Галенит             | Верхний горизонт старо-<br>татаровской свиты | Вкрапленность в песча-<br>нике   | 11,3    |
|                   | >                   | То же  | То же  | -12.7   |
|                   | Пирит               | >  | Вкрапленность в песча-<br>нике вместе с галени-<br>том и сфалеритом            |         |
|                   | <b>)</b>            | »  | Тоже   | -14.7   |
|                   | لا                  | <b>&gt;</b>                                  | Вкрапленность в песча-<br>нике ниже горизонта<br>с галенитом и сфале-<br>ритом | -18,1   |
|                   | >                   | Хрустовская свита                            | Вкрапленность в песча-<br>нике вместе с редким<br>халькопиритом                | —5,8    |
| 210               | <b>&gt;</b>         | То же  | Вкрапленность в каль-<br>цитовом цементе песча-<br>ника                        | -9,8    |
| <b>22</b> 0       | *                   | <b>&gt;</b>                                  | То же  | -4,0    |
| 221               | Галенит             | Верхний горизонт старо-<br>татаровской свиты | Вкрапленность в песча-<br>нике   | 12,0    |
|                   | Сфалерит<br>Галенит | Тоже   | То же<br>»   |         |
|                   | Пирит               | Нижний горизонт старо-<br>татаровской свиты  | »  | +18,8   |
| 225               | Сфалерит            | Верхний горизонт старо-<br>татаровской свиты | >  | -11,6   |

цветах. Общая мощность разреза, обогащенного полиметаллами, составляет 7 м, причем верхняя часть зоны обогащена свинцом, нижняя цинком. Галенит и сфалерит образуют вкрапленность в эпигенетическом карбонатном цементе и сами цементируют регенерированные кластические зерна песчаников косоуцких слоев и старотатаровской свиты. Кроме того, они вместе с пиритом встречаются в тонких (1-2 мм) секущих прожилках кальцита среди аргиллитов лядовских слоев, песчаников базальной толщи венда, а за пределами Котовского проявления — в барит-кальцитовых и кальцитовых прожилках и небольших жилах, секущих базальты каменской свиты (скв. 196) и кристаллические породы фундамента. Сфалерит образует кристаллы медово-желтого, буро-коричневого, ярко-оранжевого, бутылочно-зеленого цвета. Последние обычно содержат мелкие включения углеродистого вещества. Установлено, по данным спектрального анализа, обогащение сфалерита из верхнего горизонта старотатаровской свиты кадмием и серебром, в меньшей мере – галлием и оловом (табл. 4). Наиболее характерной примесью галенита служит серебро, содержание которого в галените из косоуцких слоев, по данным трех анализов, составляет 0,5-0,8 г/т, из верхнего горизонта старотатаровской свиты – 0,1–1,0 г/т.

Халькопирит встречается вместе с галенитом, сфалеритом, пиритом и баритом в протолочках песчаников косоуцкой свиты, а также самостоятельно — в виде мелких тетраэдров в порах песчаников нижнего горизонта старотатаровской свиты, хрустовской свиты, иногда в базальтах каменской свиты и кварцевом цементе конгломератобрекчий сорокской свиты.

Барит образует цемент и отдельные мелкие выделения в песчаниках косоуцких слоев, старотатаровской и хрустовской свит. Он корродирует и замещает обломочные зерна. Характерно, что барит встречается как в серо-, так и в красноцветных породах. Вместе с кальцитом он образует прожилки, секущие базальты каменской свиты и кристаллические поро-

Таблица 4

Содержание некоторых химических элементов в сфалерите из различных горизонтов венда, г/т

| Стратиграфический уровень                                      | Число<br>анализов | Ag           | Sn         | Ge       | Cal                        | Ga                          |
|--|-------------------|--------------|------------|----------|----------------------------|-----------------------------|
| Косоуцкие слои<br>Верхний горизонт старо-<br>татаровской свиты | 3<br>3            | 0,12<br>1,52 | 010<br>120 | 0<br>0—2 | 100 <b>3</b> 00<br>5001000 | 0 <del>,</del> —15<br>15—20 |

ды фундамента. Обычно барит находится выше или ниже зоны, обогащенной свинцово-цинковой минерализацией, или же замещает ее по простиранию. Содержание барита в минерализованных породах, по данным спектрального анализа, колеблется от 0,2 до 10% и более. В этих же породах повышается содержание стронция (барит содержит его до 1%). Предполагается несколько генераций барита. Первая установлена вместе с кварцем и кальцитом. Температура гомогенизации ГЖВ в этом барите составляет 201–145°С. Наряду с газово-водными включениями присутствуют лапчатые, ветвистые включения твердых черных углеводородов.

За пределами Котовского проявления минерализации установлен низкотемпературный (ниже 60°С) барцт, завершающий минералообразование [13].

В целом для Котовского проявления намечается последовательность отложения минералов (фиг. 5), которая, по-видимому, несколько отличается от последовательности на других проявлениях Приднестровья.

Результаты изучения Котовского проявления позволяют оценить условия образования барит-сульфидной минерализации в отложениях венда на юго-западном склоне УЩ.

1. Барит-сульфидная минерализация образовалась в породах на стадии катагенеза, соответствующей метаморфизму углей марок Ж – К – ОС. Эпигенетическое минералообразование началось на глубинах около 4-4,65 км, происходило на фоне воздымания и завершилось при положении рудоносного горизонта на глубине около 2 км от поверхности.

2. По косвенным геологическим данным, барит-сульфидное минералообразование должно было начаться не ранее конца палеозоя. Возраст рудно-битумной минерализации Подольской зоны разломов, по-видимому, генетически сопряженной с описанной барит-полиметаллической минерализацией, составляет 180±40 млн. лет [6, 17].

3. Образование барит-сульфидной минерализации происходило из нагретого раствора, который проникал по разрывным нарушениям из фундамента в базальные отложения платформенного чехла. Минерализующий раствор в отложениях чехла двигался по проницаемым слоям обломочных пород (гравелитов, песчаников), откладывая эпигенетические минералы под экранами аргиллитов. По мере движения раствора от подводящего канала и смешивания с пластово-поровыми водами его температура падала (см. фиг. 3). Подводящие каналы фиксируются зонами развития жильной и прожилковой минерализаций в базальтах каменской свиты и кристаллических породах фундамента. Отсутствие дорудных гидротермальных изменений вмещающих пород может объясняться относительно низкой температурой растворов (максимум 235° C), существенным прогревом пород на стадии прогрессивного катагенеза (120-140° C) или высокой скоростью фильтрации минерализующего раствора, превышающей скорость метасоматических реакций.

4. Состав эпигенетического минералообразующего раствора, судя по комплексу мигрировавших в нем элементов (Ba, Sr, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, F), был хлоридным, а наличие в минералах включений твердых, жидких и газообразных углеводородов указывает на углеводородно-хлоридный характер раствора. Первичные включения в галените из проявления минерализации в районе г. Могилев-Подольский свидетельствуют о при-



Фиг. 4. Изотопный состав сульфидов в рудной зоне и безрудных песчаниках базальных отложений венда

Цифры при точке отбора образца, изотопный состав сульфидной серы, "; г — галенит; с — сфалерит; остальное — пирит. Условные обозначения см. на фиг. 1 и 4



Фиг. 5. Последовательность выделения эпигенетических минералов в отложениях венда из термального раствора на Котовском барит-полиметаллическом проявлении Сплошные линии разной ширины указывают относительные количества выделившихся минералов, пунктирная линия — редкие, непостоянно присутствующие выделения минералов

сутствии в рудообразующем растворе Na, K, Ca, а также сульфатного и хлоридного анионов [7]. Наряду с углеводородсодержащими баритполиметаллическими и флюоритовыми проявлениями в Подольской зоне разломов имеются существенно баритовые, барит-полиметаллические и флюоритовые проявления без углеводородов, которые указывают на переход от углеводородно-хлоридного раствора к хлоридному.

5. Отложение свинца, цинка, меди и железа из углеводородно-хлоридного раствора происходило, возможно, в результате взаимодействия с сульфатсодержащими пластово-поровыми водами. Широкое распространение пирита с «тяжелой» серой и ассоциирующегося с ним кальцита с изотопно-легким углеродом позволяет предполагать, что сероводород и углекислота образовались в результате сульфатредукции при участии углеводородов. По данным Г. И. Амурского и др. [1], восстановление серы сульфатов, растворенных в пластовой воде, возможно в результате абиогенного взаимодействия с углеводородными газами уже при 100–150° С. Исследования Ч. С. Спиракиса [18], однако, указывают на неблагоприятные условия для сульфатредукции в интервале 200– 100° С, когда отложилась основная масса сульфидов. По его мнению, наиболее вероятно восстановление серы растворенных тиосульфатов.

Аномально легкий изотопный состав серы в сульфидах минерализованной зоны Котовского проявления может объясняться процессом многократного окисления — восстановления серы в обменных реакциях между SO4<sup>2-</sup>, S2O3<sup>2-</sup> и HS<sup>-</sup>.

Отложение барита из раствора происходило при взаимодействии его с сульфатными пластовыми водами на удалении от очагов сульфатредукции (на периферии зон сульфидной минерализации) или при отсутствии в хлоридном растворе существенного количества углеводородов.

6. Описанный процесс минералообразования, широко проявившийся в Подольской зоне разломов почти на протяжении 400 км вдоль юго-западного склона УЩ, относится к углеводородно-хлоридному термальному эпигенезу. Он связан с былой разгрузкой восходящих углеводороднохлоридных термальных вод в базальный водоносный горизонт отложений венда. Эта разгрузка вызывалась активизацией разрывных структур в начале мезозоя, синхронной формированию рифтовой системы Мезотетиса, куда непосредственно прослеживается Подольская зона разломов [17]. В настоящее время в этой зоне также происходит разгрузка хлоридных, сульфатно-хлоридных и гидрокарбонатно-хлоридных вод, содержащих повышенные концентрации Br, I, He, F, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, иногда В и H<sub>2</sub>S. Составом и высокой минерализацией они резко отличаются от ультрапресных гидрокарбонатных вод верхних водоносных горизонтов платформенного чехла.

Источник минерализующих термальных растворов остается неясным. После рифея — раннего венда в Подольской зоне разломов отсутствуют проявления магматизма, поэтому термальные растворы нельзя связывать с магматической деятельностью. Можно предположить, что углеводородно-хлоридные и хлоридные растворы являются элизионными водами глубоких горизонтов Днестровского перикратонного прогиба, которые разгружались в зоне бортовых разломов. Источником элизионных вод служила, по-видимому, терригенная, преимущественно глинистая толща венда — кембрия, претерпевшая региональные катагенетические изменения при погружении на глубины 4-4,5 км. Не исключено, что некоторая часть кальцитового цемента песчаников в базальных отложениях венда имеет элизионно-катагенетическое происхождение. В. Н. Холодов [15, 16] показал, что элизионные флюиды, состоящие из воды, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и битумоидов, могут быть рудообразующими. Подобные растворы в условиях платформенного прогибания отжимаются не только в песчаниковые водоносные горизонты чехла, но и в разломно-трещинные зоны фундамента, формируя в последнем резервуар минерализованных углеводородно-хлоридных вод. Как известно, воды такого состава практически повсеместно распространены на глубине нескольких километров в кристаллическом фундаменте платформ, а на щитах находятся довольно бликзо к поверхности [4]. В эпоху киммерийской тектонической активизации, сопровождавшейся подновлением разломов и увеличением глубинного теплового потока, в Подольской и других тектонических зонах происходила разгрузка нагретых углеводородно-хлоридных вод.

По-видимому, эти углеводородно-хлоридные растворы — причина широкого распространения появлений барит-флюорит-полиметаллической рудной формации в осадочном чехле Восточно-Европейской платформы [17], в том числе ее юго-западной окраины.

#### Литература

- 1. Амурский Г. Н., Гончаров Э. С., Жабрев И. П. и др. Происхождение сероводород-содержащих природных газов нефтегазоносных бассейнов//Сов. геология. 1977. 1977. № 5. C. 56-68.
- 2. Букатчук П. Д. Верхнедокембрийские образования осадочного чехла юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы: Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Киев: ИГН АН УССР, 1975. 28 с. 3. Великанов В. А., Иванченко В. Я., Асеева Е. А. и др. Стратиграфическая схема
- вендских отложений Украинского щита//Геол. журн. 1987. Т. 47. № 4. С. 122—129.
- 4. Вовк И. Ф. Рассолы кристаллического фундамента, щитов. Киев: Наук. думка, 1982. 164 c.

- Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород/Под ред. Г. А. Иванова, Е. О. Погребникого. Л.: Наука, 1968. 332 с.
   Гойжевский А. А., Скаржинский В. И., Шумлянский В. А. и др. Металлогения фа-
- нерозоя платформенной части Украины. Киев: Наук. думка, 1984. 204 с.
- 7. Ивантишин М. Н. Акцессорные редкие минералы и рассеянные элементы в грани-тах и пегматитах Украинского кристаллического щита (укр.). Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 244 с.
- 8. Канана Я. Ф. Вертикальная зональность и палеотемпературы регионального метаморфизма органического вещества//Геол. журн. 1985. Т. 45. № 6. С. 69-73. 9. Карпов П. А., Гожая А. Л., Дианов И. М. и др. К сопоставлению стадиального из-
- менения рассеянных угольных остатков и песчаников палеозойских отложений Рус-ской платформы//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1973. № 12. С. 132—135. 10. Карпова Г. В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях.
- М.: Недра, 1972. 174 с.
- 11. Левенштейн М. Л. О генетических закономерностях изменения качества углей в Донецком бассейне//Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 2. М.: Госгеолтехиздат, 1963. С. 348-405.
- 12. Медведев А. П. Природа доальпийской структуры Волыно-Подолии и смежных районов. Киев: Наук. думка, 1979. 80 с.
- Нечаев С. В. Геолого-геохимическая природа оруденения в осадочном чехле за-падной части Восточно-Европейской платформы. Киев: Наук. думка, 1978. 192 с.
- 14. Постникова Н. Е. Верхний докембрий Русской плиты и его нефтеносность. М.: Недра, 1977. 222 с. 15. Холодов В. Н. Новое в познании катагенеза. Сообщение 2//Литология и полез. ис-
- копаемые. 1982. № 5. С. 3—32.
- 16. Холодов В. Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах. М.: Наука, 1983. 150 с. 17. Шумлянский В. А. Киммерийская металлогеническая эпоха на территории Украины.
- Киев: Наук. думка, 1983. 220 с. 18. Spirakis Ch. S. The valence of sulfur in disulfides an overlooked clue to the ge-nesis of Mississippi valley type lead-zinc deposits//Econ. Geol. 1986. V. 84. P. 1544-1545.

Институт геохимии и физики минералов' АН УССР, Киев

.

Поступила в редакцию 16.XI.1987

## ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ № 5, 1988

УДК 550.4:551.35(729.1)

## СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И СЕРЫ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ЗАЛИВА БАТАБАНО (КУБА)

## волков И. И., ГЕРРА Р., ГИЛ А., МОРОЗОВ А. А.

Изучены превращения соединений реакционноспособного железа и накопление восстановленной серы в донных осадках зал. Батабано. Показано, что в условиях отсутствия биогенного кремненакопления и ослабленного терригенного питания при достаточно интенсивных процессах бактериальной сульфатредукции в спектре состава реакционноспособного железа в осадках значительно преобладают сульфидные формы. При слабых процессах образования сероводорода в сильнокарбонатных осадках предполагается образование сидерита, а в бескарбонатных — аутигенного магнетита.

Данные об окислительно-восстановительных условиях в донных осадках прибрежной зоны и шельфа тропических островов практически отсутствуют. В литературе имеются лишь отдельные указания о наличии восстановительных условий в толще осадков заливов, лагун, фиксируемые по проявлениям сульфидов железа (гидротроилита) или свободного H<sub>2</sub>S. Исключением является шельф Кубы, на примере осадков которого была выполнена работа по формам железа [12, 21], в том числе изучены две колонки осадков зал. Батабано у западного и северного побережий о-ва Хувентуд (Пинос).

Как известно, баланс железа в донных отложениях складывается из суммы обломочного и реакционноспособного железа: Fe<sub>общ</sub>=Fe<sub>реакц</sub>+ +Fe<sub>обл</sub>. В диагенезе осадков обломочное железо в основном инертно; изменения происходят только в составе Fe<sub>реакц</sub>, баланс которого, по H. M. Страхову, представляется следующим образом [18, 19]:

$$Fe_{peaky} = Fe (III) + Fe (II) + Fe_{FeS_2} + Fe_{FeS}.$$

В зависимости от степени диагенетических преобразований осадков в восстановительном диагенезе соотношения между отдельными форма-ми, составляющими Fe<sub>peaku</sub>, могут быть различны. В глубоких морских бассейнах основной формой его поступления на дно является Fe(III) в виде гидроокислов трехвалентного железа разной степени окристаллизованности, которые являются также основной формой миграции Feneration во взвеси рек, питающих морские водоемы осадочным материалом. Именно гидроокислы Fe(III) в большинстве случаев являются исходной формой трансформации состава Fepeakn в диагенезе. Помимо гидроокислов Fe(III) может входить в состав аутигенных силикатов (глауконита, монтмориллонита), образованных в процессах диагенеза. Основными формами диагенетически образованных форм несульфидного Fe(II) могут быть силикаты (глауконит, хлориты, смектиты) и карбонат (сидерит). Сульфидные формы двухвалентного железа, образующиеся в восстановительном диагенезе, представлены в основном пиритом (Fe<sub>FeS2</sub>) [2, 5]. Сульфидное железо кислоторастворимых сульфидов (Feres) входит в состав таких минералов, как рентгеноаморфный гидротроилит, раскристаллизация которого может привести к образованию в осадках маккинавита, канзита, грейгита (мельниковита) и смайтита. Роль этой сульфидной формы железа, обычно подчиненной по отношению к пириту, в некоторых случаях может быть высокой и даже существенно преобладающей в осадках [3, 5].

Восстановленные соединения серы — производные бактериального H<sub>2</sub>S (или S<sup>2-</sup>) образуются в осадках в результате восстановления серы сульфатов иловых вод за счет энергии органического вещества. Баланс

суммы восстановленных форм серы складывается из следующих форм:

$$\Sigma S_{H_sS} = S_{FeS_s} + S_{FeS} + S^0 + S_{opr}.$$

Основной формой восстановленной серы в осадках является сера, связанная в пирите и кислоторастворимых сульфидах железа. Вне зависимости от преобладания той или иной формы с железом связано не менее 90% (от общей суммы) восстановленной серы. Заметную роль в  $\Sigma S_{H_sS}$  играет органическая сера  $S_{opr}$ , достигающая иногда 10% от  $\Sigma S_{H_sS}$ . Доля элементной серы S° пренебрежимо мала [5]. Поэтому в первом приближении без больших погрешностей  $S_{H_sS}$  соответствует сумме  $S_{FeS_2}+S_{FeS}$ .

Бактериальная сульфатредукция является наиболее энергоемким процессом диагенеза восстановительного типа, и она главным образом ответственна за анаэробную минерализацию органического вещества в диагенезе. С бактериальной сульфатредукцией в процессах диагенеза прямо связаны метаморфизация основного солевого состава иловых вод (в предельном случае изменение типа воды с морского на хлоридно-щелочной), направление и интенсивность аутигенного минералообразования, интенсивность обмена химическими элементами на границе вода дно.

Настоящая работа, посвящена изучению форм соединений железа и серы в осадках залива, выполнена по результатам экспедиционных работ 1985 г. на судне «Ксифиас». Местоположение станций, где отобраны пробы для исследования, показано на фиг. 1. Следует заметить, что две станции (10а и 52) находятся в русле рек Негро и Куягуатехе на расстоянии 0,5—1 км выше устья. Пробы отбирали ударной трубкой с внутренним диаметром ~4 см и вырезкой, изготовленной из винипластовой трубы длиной ~40 см и внутренним диаметром ~10 см. Во втором случае они были получены водолазом-ныряльщиком. Отобранные для исследования образцы осадков до анализа хранили в стеклянных трубках, закрытых резиновыми пробками.

Определение форм реакционноспособного железа проводили методом, описанным в работе [16]. Fe(II) и Fe(III) определяли после обработки пробы 3NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на холоду. Данные по Fe<sub>Fes</sub> и Fe<sub>Fes</sub>, получали пересчетом результатов соответствующих форм серы. Анализ форм соединений серы проводили методом, описанным в работе [6]. Содержания CaCO<sub>3</sub> определяли методом Соколова [17], C<sub>орг</sub> — Люцарева [11].

Данные по гранулометрии и общая геохимическая характеристика изученных осадков приведены в табл. 1. В табл. 2 сведены результаты исследования форм серы и железа в осадках. Как принято в настоящее время [5], состав форм железа (в процентах от суммы форм реакционноспособного железа) и изменения его в диагенезе показаны на фиг. 2—4.

Изучаемые осадки зал. Батабано представлены в основном мелкоалевритовыми и пелито-алевритовыми илами. Исключением является зал. Броа (ст. 10а в устьевой части р. Хатигуанико), где резко преобладают пелитовые илы. Карбонатность осадков и содержание органического вещества в пределах зал. Батабано изменяются в значительных пределах. Малокарбонатные осадки (от 2 до 17% СаСО<sub>3</sub>) распространены в устьевой части р. Куягуатехе и в заливе напротив устья (см. табл. 1). Карбонаты полностью отсутствуют в осадках ст. 30, расположенной в зал. Сигуанеа вблизи западного побережья о-ва Пинос (единственное место в зал. Батабано, где пляжевый материал представлен чистым кварцевым песком). В то же время осадки глубокой части зал. Сигуанеа (ст. 32) являются высококарбонатными (67—79% CaCO<sub>3</sub>) вследствие присутствия известных водорослей (халимеда). Наиболее высокое содержание СаСО<sub>3</sub> (75-81%) в осадках благодаря развитию халимеды отмечается в пределах области с глубинами более 10 м (ст. 40).



Фиг. 1. Схема расположения станций, на которых отобраны пробы для исследования 1 — станция и ее номер; 2—колонки осадков, приведенные в работе [12]); 3 — изобаты, м

Таблица 1

Общая гранулометрическая и геохимическая характеристика осадков зал. Батабано

|                  |                          |   |               |  |                                      | Содержание, %               |                        |                                      |   |  |  |  |  |
|------------------|--------------------------|---|---------------|--|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------------------|---|--|--|--|--|
| Номер<br>станции | Ор <b>у</b> дие<br>сбора | Местоположение; координаты  | Глубина,<br>м | Горизонт,<br>см  | Влаж-<br>ность, <b>%</b>             | Md, мм                      | S <sub>0</sub>         | CaCO <sub>3</sub>                    | C <sub>opr</sub>                                | Fe   | Mn   | Ai   | Ti   |
| 10a              | Вырезка                  | р. Хатигуанико;<br>22°31' с. ш.,<br>81°37,3' з. д.                    | _             | $\begin{array}{c} 0-5\\ 5-10\\ 10-15\\ 15-20\\ 20-25 \end{array}$  | 72,8<br>73,4<br>77,4<br>79,8<br>77,6 |                             |                        | 49,4<br>49,5<br>38,2<br>31,7<br>32,7 | 9,44<br>10,89<br>14,54<br>14,69<br>14,04        | 1,01<br>0,79<br>1,22<br>1,31<br>1,40         | 0,010<br>0,007<br>0,012<br>0,010<br>0,010          | 1,18<br>0,98<br>1,44<br>1,60<br>1,57         | 0,08<br>0,07<br>0,08<br>0,09<br>0,09                           |
| 25               | 2                        | Залив западнее о-ва<br>Хувентуд;<br>21°50,0° с. ш.;<br>83°39,6' з. д. | 2,5           | 03<br>36<br>1015<br>1520   | 74,5<br>68,3<br>58,9<br>51,6         | 0,072<br>0,052<br>0,051     | 2,0<br>-2,9<br>2,8     | 31,9<br>27,0<br>36,3<br>10,0         | 7,47<br>5,23<br>4,21<br>2,95                    | 1,58<br>1,27<br>0,79<br>1,14                 | 0,031<br>0,024<br>0,018<br>0,011                   | 2,91<br>2,25<br>0,91<br>1,44                 | 0,16<br>0,24<br>0,18<br>0,27                                   |
| 30               | Трубка                   | Залив Сигуанеа:<br>21°40,1' с. ш.,<br>83°01,4' з. д.                  | 4,0           | 1-5<br>12-18<br>25-30<br>48-55<br>57-65<br>77-85   | 46,5<br>72,1<br>75,9<br>77,1<br>83,8 | 0,028<br>0,010              |                        | Не обн.<br>><br>><br>><br>>          | 1,35<br>3,05<br>1,80<br>10,35<br>11,94<br>24,12 | 0,58<br>0,86<br>2,96<br>3,29<br>0,95<br>2,72 | 0,004<br>0,004<br>0,005<br>0,006<br>0,003<br>0,006 | 1,08<br>1,18<br>3,62<br>4,25<br>2,52<br>2,35 | 0,14<br>0,12<br>0,23<br>0,23<br>0,22<br>0,11                   |
| 32               | Вырезка                  | Там же;<br>21°38,6′с. ш.,<br>83°05,0′з. д.                            | 10,0          | $\begin{array}{c c} 0,5-2\\ 2-5\\ 5-10\\ 15-20\\ 20-30\end{array}$                                       | 50,2<br>47,7<br>50,3<br>40,4<br>38,6 | 0,029<br><br>0,056<br>0,115 | 3,4<br>—<br>6,5<br>6,9 | 67,2<br>68,8<br>67,9<br>78,7<br>73,3 | 1,22<br>1,44<br>1,50<br>0,89<br>1,13            | 1,27<br>1,31<br>1,49<br>1,09<br>1,31         | 0,018<br>0,020<br>0,023<br>0,018<br>0,019          | 2,12<br>2,09<br>2,22<br>1,31<br>1,83         | 0,12<br>0,14<br>0,15<br>0,09<br>0,13                           |
| 40               | Трубка                   | Внутри изобаты 10 м;<br>22°05,8' с. ш.,<br>83°21,2' з. д.             | 12            | $\begin{array}{ c c c } 0-5\\ 5-10\\ 10-15\\ 20-25\\ 35-40\end{array}$                                   | 54,3<br>52,6<br>51,6<br>46,7<br>49,4 | <br><br>0,03                |                        | 78,4<br>79,1<br>76,2<br>75,0<br>81,3 | 2,46<br>2,30<br>3,45<br>1,44<br>—               | 0,18<br>0,18<br>0,22<br>0,08<br>0,26         | 0,007<br>0,008<br>0,006<br>0,005<br>0,008          | 0,20<br>0,21<br>0,28<br>0,16<br>0,36         | $\begin{array}{c} 0,03\\ 0,02\\ 0,02\\ 0,01\\ 0,02\end{array}$ |
| 49               | >                        | Около устья р. Куягуа-<br>техе;<br>22°05,0' с. ш.,<br>83°57,2' з. д.  |               | $ \begin{array}{c cccc} 0 & -3 \\ 3 & -6 \\ 6 & -10 \\ 15 & -20 \\ 35 & -40 \\ 55 & -60 \\ \end{array} $ | 56,1<br>54,2<br>54,5<br>45,1<br>36,8 |                             |                        | 4,9<br>6,9<br>3,9<br>12,1<br>17,0    | 2,73<br>2,95<br>3,06<br>3,14<br>2,30            | 3,62<br>3,50<br>3,58<br>3,05<br>5,47         | 0,046<br>0,045<br>0,037<br>0,044<br>0,059          | 2,71<br>7,81<br>5,10<br>4,21<br>2,97         | 0,25<br>0,25<br>0,24 -<br>0,16<br>0,16                         |
| 52               | Вырезка                  | р. Куягуатехе;<br>22°04,9' с. ш.,<br>83°58,8' в. д.                   |               | 0-3<br>8-10  | <b>69</b> ,0                         |                             |                        | 4,6<br>4,9                           | 1,84<br>3,18<br>2,77                            | 5,03<br>4,44<br>4,32                         | 0,062<br>0,068<br>0,096                            | 3,00<br>9,44<br><b>6,</b> 89                 | 0,18<br>0,29<br>0,29   |

.

ន



Фиг. 1. Схема расположения станций, на которых отобраны пробы для исследования 1 — станция и ее номер; 2—колонки осадков, приведенные в работе [12]); 3 — изобаты, м

Таблица 1

Общая гранулометрическая и геохимическая характеристика осадков зал. Батабано

|                  |                 |   | Содержание    |   |                                      |                             |                       |                                      | жание, %  | %  |  |  |  |
|------------------|-----------------|---|---------------|---|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------------------------|---|--|--|--|--|
| Номер<br>станции | Орудне<br>сбора | Местоположение; координаты  | Глубина,<br>м | Горизонт,<br>см   | Влаж-<br>ность, <b>%</b>             | Md, мм                      | S <sub>0</sub>        | CaCO                                 | С <sub>орг</sub>                                | Fe   | Mn   | Al   | Ti   |
| <b>1</b> 0a      | Вырезка         | р. Хатигуанико;<br>22°31' с. ш.,<br>81°37,3' з. д.                    | _             | $\begin{array}{c c} 0-5 \\ 5-10 \\ 10-15 \\ 15-20 \\ 20-25 \end{array}$                                   | 72,8<br>73,4<br>77,4<br>79,8<br>77,6 |                             |                       | 49,4<br>49,5<br>38,2<br>31,7<br>32,7 | 9,44<br>10,89<br>14,54<br>14,69<br>14,04        | 1,01<br>0,79<br>1,22<br>1,31<br>1,40         | 0,010<br>0,007<br>0,012<br>0,010<br>0,010          | 1,18<br>0,98<br>1,44<br>1,60<br>1,57         | 0,08<br>0,07<br>0,08<br>0,09<br>0,09         |
| 25               | >               | Залив западнее о-ва<br>Хувентуд;<br>21°50,0° с. ш.;<br>83°39,6' з. д. | 2,5           | 03<br>36<br>1015<br>1520  | 74,5<br>68,3<br>58,9<br>51,6         | 0,072<br>0,052<br>0,051     | 2,0<br>-2,9<br>2,8    | 31,9<br>27,0<br>36,3<br>10,0         | 7,47<br>5,23<br>4,21<br>2,95                    | 1,58<br>1,27<br>0,79<br>1,14                 | 0,031<br>0,024<br>0,018<br>0,011                   | 2,91<br>2,25<br>0,91<br>1,44                 | 0,16<br>0,24<br>0,18<br>0,27                 |
| 30               | Трубка          | Залив Сигуанеа:<br>21°40,1' с. ш.,<br>83°01,4' з. д.                  | 4,0           | 1-5<br>12-18<br>25-30<br>48-55<br>57-65<br>77-85  | 46,5<br>72,1<br>75,9<br>77,1<br>83,8 | <br>0,028<br>0,010<br>      |                       | Не обн.<br>»<br>»<br>»<br>»          | 1,35<br>3,05<br>1,80<br>10,35<br>11,94<br>24,12 | 0,58<br>0,86<br>2,96<br>3,29<br>0,95<br>2,72 | 0,004<br>0,004<br>0,005<br>0,006<br>0,003<br>0,006 | 1,08<br>1,18<br>3,62<br>4,25<br>2,52<br>2,35 | 0,14<br>0,12<br>0,23<br>0,23<br>0,22<br>0,11 |
| 32               | Вырезк <b>а</b> | Там же;<br>21°38,6′с.ш.,<br>83°05,0′з.д.                              | 10,0          | $\begin{array}{c c} 0,5-2\\ 2-5\\ 5-10\\ 15-20\\ 20-30\end{array}$  | 50,2<br>47,7<br>50,3<br>40,4<br>38,6 | 0,029<br><br>0,056<br>0,115 | 3,4<br><br>6,5<br>6,9 | 67,2<br>68,8<br>67,9<br>78,7<br>73,3 | 1,22<br>1,44<br>1,50<br>0,89<br>1,13            | 1,27<br>1,31<br>1,49<br>1,09<br>1,31         | 0,018<br>0,020<br>0,023<br>0,018<br>0,019          | 2,12<br>2,09<br>2,22<br>1,31<br>1,83         | 0,12<br>0,14<br>0,15<br>0,09<br>0,13         |
| 40               | Трубка          | Внутри изобаты 10 м;<br>22°05,8' с. ш.,<br>83°21,2' з. д.             | 12            | $\begin{array}{c c} 0-5\\ 5-10\\ 10-15\\ 20-25\\ 35-40 \end{array}$                                       | 54,3<br>52,6<br>51,6<br>46,7<br>49,4 |                             |                       | 78,4<br>79,1<br>76,2<br>75,0<br>81,3 | 2,46<br>2,30<br>3,45<br>1,44<br>—               | 0,18<br>0,18<br>0,22<br>0,08<br>0,26         | 0,007<br>0,008<br>0,006<br>0,005<br>0,008          | 0,20<br>0,21<br>0,28<br>0,16<br>0,36         | 0,03<br>0,02<br>0,02<br>0,01<br>0,02         |
| 49               | >               | Около устья р. Куягуа-<br>техе;<br>22°05,0' с. ш.,<br>83°57,2' з. д.  |               | $ \begin{array}{c ccccc} 0 & -3 \\ 3 & -6 \\ 6 & -10 \\ 15 & -20 \\ 35 & -40 \\ 55 & -60 \\ \end{array} $ | 56,1<br>54,2<br>54,5<br>45,1<br>36,8 | <br>0,029<br>0,022          |                       | 4,9<br>6,9<br>3,9<br>12,1<br>17,0    | 2,73<br>2,95<br>3,06<br>3,14<br>2,30            | 3,62<br>3,50<br>3,58<br>3,05<br>5,47         | 0,046<br>0,045<br>0,037<br>0,044<br>0,059          | 2,71<br>7,81<br>5,10<br>4,21<br>2,97         | 0,25<br>0,25<br>0,24<br>0,16<br>0,16         |
| 52               | Вырезка         | р. Куягуатехе;<br>22°04,9' с. ш.,<br>83°58,8' в. д.                   |               | 0-3<br>8-10   | <b>69</b> ,0                         |                             |                       | 4,6                                  | 3,18<br>2,77                                    | 5,03<br>4,44<br>4,32                         | 0,062<br>0,068<br>0,096                            | 3,00<br>9,44<br>6,89                         | 0,18<br>0,29<br>0,29                         |

.

R

Таблица 2

Содержание форм серы и железа в осадках зал. Батабано, %

| Номер<br>станции | Горизонт,<br>см   | s <sub>FeS</sub>                                   | S <sub>FeS2</sub>                                  | ΣS <sub>H3</sub> S                                 | Fe(111)                              | Fe(II)                               | Fe <sub>FeS2</sub>                           | Fe <sub>FeS</sub>                              | ΣFе <sub>реакции</sub>                       | Fe <sub>обл</sub>                    | Fe <sub>вал</sub>                            |
|------------------|---|--|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--|--|--------------------------------------|--|
| <b>1</b> 0a      | 0-5<br>5-10<br>10-15<br>15-20<br>20-25                            | 0,093<br>0,058<br>0,049<br>0,047<br>0,047          | 0,673<br>0,767<br>0,971<br>1,294<br>1,093          | 0,766<br>0,825<br>1,020<br>1,341<br>1,140          | Не обн.<br>»<br>»<br>»               | 0,14<br>0,14<br>0,06<br>0,03<br>0,06 | 0,59<br>0,67<br>0,85<br>1,13<br>0,95         | 0,16<br>0,10<br>0,08<br>0,08<br>0,08           | 0,89<br>0,91<br>0,99<br>1,24<br>1,09         | 0,12<br>0,23<br>0,07<br>0,31         | 1,01<br>0,79<br>1,22<br>1,31<br>1,40         |
| 52               | 0—3   | 0,152  | 1,334  | 1,486  | <b>*</b>                             | 1,19                                 | 1,16   | 0,26   | 2,61   | 1,83                                 | 4,44   |
| 25               | 03<br>36<br>1015<br>1520  | 0,157<br>0,058<br>0,022<br>0,020                   | 0,925<br>0,793<br>0,630<br>0,886                   | 1,082<br>0,851<br>0,652<br>0,906                   | 2<br>2<br>2                          | 0,42<br>0,04<br>0,02<br>Не_обн.      | 0,81<br>0,69<br>0,55<br>0,76                 | 0,27<br>0,10<br>0,04<br>0,04                   | 1,50<br>0,83<br>0,61<br>0,80                 | 0,08<br>0,44<br>0,18<br>0,34         | 1,58<br>1,27<br>0,79<br>1,14                 |
| 30               | 1—5<br>12—18<br>25—30<br>48—55<br>57—65<br>77—85                  | 0,017<br>0,021<br>0,046<br>0,001<br>0,020<br>0,001 | 0,217<br>0,691<br>4,440<br>2,980<br>0,620<br>1,850 | 0,234<br>0,712<br>4,486<br>2,981<br>0,640<br>1,851 | ><br>><br>><br>><br>>                | ><br>0,01<br>0,01<br>0,06            | 0,20<br>0,60<br>3,87<br>2,60<br>0,54<br>1,61 | 0,03<br>0,04<br>0,08<br>Следы<br>0,04<br>Следы | 0,23<br>0,64<br>3,95<br>2,61<br>0,59<br>1,67 | 0,35<br>0,22<br>0,68<br>0,36<br>1,05 | 0,58<br>0,86<br>2,96<br>3,29<br>0,95<br>2,72 |
| 32               | 0,5-22-55-1015-2020-30  | 0,046<br>0,065<br>0,031<br>0,025<br>0,001          | 0,055<br>0,246<br>0,214<br>0,248<br>0,205          | 0,101<br>0,311<br>0,245<br>0,273<br>0,206          | 0,27<br>0,24<br>0,33<br>0,20<br>0,31 | 0,46<br>0,52<br>0,61<br>0,28<br>0,54 | 0,05<br>0,22<br>0,19<br>0,22<br>0,18         | 0,08<br>0,11<br>0,05<br>0,04<br>Следы          | 0,86<br>1,09<br>1,18<br>0,74<br>1,03         | 0,41<br>0,22<br>0,31<br>0,35<br>0,28 | 1,27<br>1,31<br>1,49<br>1,09<br>1,31         |
| 40               | $\begin{array}{r} 0-5\\ 5-10\\ 10-15\\ 20-25\\ 35-40 \end{array}$ | 0,036<br>0,032<br>0,020<br>0,001<br>0,001          | 0,132<br>0,116<br>0,174<br>0,132<br>0,260          | 0,168<br>0,148<br>0,194<br>0,133<br>0,261          | Не обн.<br>><br>><br>>               | Не обн.<br>,<br>0,01<br>0,01         | 0,12<br>0,10<br>0,15<br>0,12<br>0,23         | 0,06<br>0,06<br>0,03<br>Следы<br>»             | 0,18<br>0,16<br>0,18<br>0,13<br>0,24         | 0<br>0,02<br>0,04<br>                | 0,18<br>0,18<br>0,22<br>0,08<br>0,26         |
| 49               | 36<br>610<br>1520<br>3540<br>5560                                 | 0,083<br>0,095<br>0,055<br>0,024<br>0,001          | 0,520<br>0,734<br>0,611<br>0,943<br>0,761          | 0,603<br>0,829<br>0,666<br>0,967<br>0,762          | 0,19<br>0,25<br>0,46<br>0,69<br>1,35 | 1,10<br>0,89<br>1,71<br>0,44<br>0,71 | 0,45<br>0,64<br>0,53<br>0,82<br>0,66         | 0,14<br>0,17<br>0,10<br>0,04<br>Следы          | 1,88<br>1,95<br>2,80<br>1,99<br>2,72         | 1,62<br>1,63<br>0,25<br>3,48<br>2,31 | 3,50<br>3,58<br>3,05<br>5,47<br>5,03         |

Содержание органического вещества (ОВ) изменяется сильно в осадках залива. По данным, приведенным в табл. 1, содержание Сорг колеблется от 0,9 до 24%. Сравнительно низкие концентрации ОВ наблюдаются в сильнокарбонатных осадках и объясняются разбавляющим действием CaCO<sub>3</sub>; наиболее высокие — в торфообразных осадках, образовавшихся в субаэральных условиях доголоценового времени [10] (например, горизонт 77—85 см ст. 30 в зал. Сигуанеа). Высокие концентрации Сорг отмечены и в русловых осадках некоторых рек, например р. Хатигуанико (ст. 10а), дренирующей болота п-ова Сапата.

На содержание валового Fe оказывает влияние как минеральный состав абиогенной части осадков, так и разбавляющее влияние CaCO<sub>3</sub>, а иногда и OB. Как видно из данных табл. 1, содержание валового железа изменяется в изучаемых осадках очень сильно (от 0,08 до 5,5%).

Данные, приведенные в табл. 1 и 2 показывают, что независимо от местоположения и содержания  $C_{opr}$  и CaCO, изученные осадки полностью лишены поверхностного окисленного слоя. Как известно, в этом слое не происходит анаэробное микробиологическое восстановление сульфатов, практически отсутствуют соединения Fe(II) в составе реакционноспособного железа, и присутствуют соединения Mn(IV) [14, 15, 20 и др.]. В литературе описаны также случаи, когда анаэробные процессы начинаются в осадках прямо на поверхности раздела вода — дно в бассейнах с нормальной аэрацией водной толщи [7, 13, 14]. Такие явления возникают не в результате отсутствия кислорода в наддонной воде, а из-за очень интенсивного его потребления в тех участках поверхности дна, где осадки богаты сравнительно свежим органическим веществом. Вследствие это-

го интенсивно развиваются популяции аэробных бактерий-сапрофитов, утилизирующих это органическое вещество, что приводит к большому потреблению кислорода и созданию его дефицита в самом верхнем слое осадков [4, 5]. При этом в микроочагах (на поверхности органического детрита) или во всей массе осадка уже на поверхности дна создаются восстановительные условия, благоприятные для жизнедеятельности анаэробных бактерий, в том числе и сульфатредуцирующих. По-видимому, такой случай имеет место в зал. Батабано (ст. 25, 30, 32, 40, 49).



Фиг. 2. Распределение форм Fe,  $C_{opr}$  и  $\Sigma S_{H_2S}$  в осадках ст. 10а (русло р. Хатигуанико)  $1 - C_{opr}$ ;  $2 - \Sigma Fe_{peakq}$ ;  $3 - \Sigma S_{H_2S}$ ; 4 - Fe (III); 5 - Fe (II);  $6 - Fe_{FeS_2}$ ;  $7 - Fe_{FeS}$ 

Несколько иные условия могут быть в русловых осадках рек Хатигуанико и Куягуатехе (ст. 10а, 52). При зарегулированном водном стоке этих достаточно глубоких в устьевой части рек морская вода проникает далеко от устья в русловую часть. Пресная вода здесь стекает в тонком (первые дециметры) слое по жидкому дну (морская вода), частично смешиваясь с последней в слое соприкосновения. Слабое ветровое перемешивание (или полное его отсутствие), а также повышенные концентрации органического вещества в нижнем слое морской воды (и особенно на дне) приводят к стагнации и созданию дефицита кислорода уже в нижнем слое морской воды в русле. Можно предположить, что застойные условия у дна могут трансформироваться в полностью анаэробные, что неизбежно при развитии процессов бактериальной сульфатредукции на поверхности таких речных осадков. Полное насыщение осадков сероводородом (недостаток реакционноспособного железа) способствует выходу свободного H<sub>2</sub>S в придонные слои воды.

Анализ осадков ст. 10а (р. Хатигуанико) свидетельствует о том, что ситуация здесь близка к описанной выше. Высокая (~10%) концентрация С<sub>орг</sub> приводит к интенсивному образованию H<sub>2</sub>S уже в поверхностном слое и сравнительно высокому накоплению пирита и кислоторастворимых сульфидов в осадках (>0,7%  $\Sigma S_{H,s}$ ). Из фиг. 2 видно, что по глубине осадков изменения С<sub>орг</sub>, Fe<sub>реакц</sub> и  $\Sigma S_{H,s}$  происходят практически синхронно. В составе Fe<sub>реакц</sub> полностью отсутствуют соединения Fe(III), и уже на поверхности дна в составе Fe<sub>реакц</sub> приблизительно 85% представлено сульфидными формами (FeS<sub>2</sub>+FeS). Ниже горизонта 10 см содержание С<sub>орг</sub> повышается до уровня >14% и доля несульфидных форм Fe(II) уменьшается до 3—6%. Если принять во внимание, что даже в присутствии свободного H<sub>2</sub>S в составе Fe<sub>реакц</sub> могут быть несульфидные формы железа, то осадки ст. 10а практически насыщены серо-



Фиг. 3. Распределение форм железа, Сорг и Σ SH<sub>2</sub>s в осадках ст. 25 (а) и 30 (б). Условные обозначения см. на фиг. 2



Фиг. 4. Распределение форм Fe, C<sub>орг</sub> и ΣS<sub>H<sub>2</sub>S</sub> в осадках ст. 32 (а) и 49 (б). Усолвные обозначения см. на фиг. 2

водородом и дальнейшее образование его приведет к выходу в наддонную воду и к созданию в воде строго анаэробных условий.

Ситуация не столь критична в приповерхностном слое (0—3 см) осадков русла р. Куягуатехе (ст. 52), где выше концентрация  $Fe_{peakq}$ (2,6%) и меньше содержание  $C_{opr}$ . Несмотря на то что содержание  $\Sigma S_{H_{2}S}$  в этих осадках высоко (близко к 1,5%) (см. табл. 2), в составе  $Fe_{peakq}$  сульфидные формы составляют только около 60% и на этой станции соединения Fe(III) отсутствуют уже в поверхностном слое.

Видимо, можно полностью исключить наличие застойных явлений у поверхности дна в открытых частях мелководного зал. Батабано. Тем не менее поверхностный окисленный слой здесь, судя по химическим данным, отсутствует полностью или он трансформирован до очень тонкой, практически неуловимой пленки. Данные табл. 2 и фиг. 3 показывают, что ни в поверхностном слое, ни в глубине осадков на ст. 25, 30, 40 соединения Fe(III) не обнаружены.

Состав реакционноспособного железа в осадках ст. 25 практически сходен с осадками ст. 10а, а на ст. 30 и 40 в составе реакционноспособного железа на ряде верхних горизонтов все железо представлено только сульфидными формами. На этих двух станциях не только относительные концентрации несульфидного Fe(II) в составе Fe<sub>реакц</sub>, но и абсолютные (в расчете на сухое вещество осадков) очень малы (см. табл. 2). Таким образом, осадки и этих станций или насыщены бактериальным сероводородом, или близки к насыщению. Важно подчеркнуть, что в распределении по вертикали осадков между Fe<sub>реакц</sub> и  $\Sigma S_{H,S}$  наблюдается хорошо выраженная синхронность, в то время как концентрации C<sub>орг</sub> измецяются независимо.

Как известно, в диагенетических процессах современных морских осадков основным конкурентом процессов сульфидообразования является аутигенное силикатообразование [18]. В то же время диагенетическое сидеритообразование в современных осадках развито относительно слабо. Значительно большая растворимость карбоната железа FeCO<sub>3</sub> по сравнению даже с простым метасиликатом FeSiO<sub>3</sub> и рентгеноаморфным сульфидом FeS делает карбонат неконкурентоспособным в процессах диагенеза. Сидеритообразование может проявляться только в осадках со слабым восстановительным процессом, где бактериальная сульфатредукция в силу определенных причин подавлена, и (или) в том случае, когда осадки практически не получают в ходе осадконакопления аморфной кремнекислоты. Как известно, осадки шельфа Кубы характеризуются практически полным отсутствием биогенного кремненакопления [1, 10].

Одним из важных следствий этого факта является своеобразный состав форм реакционноспособного железа, наблюдаемого нами выше (см. фиг. 2 и 3). Отсутствие конкурирующего силикатообразования приводит к практически полному переводу Fe<sub>реакц</sub> только в сульфидную форму, главным образом в пирит. В осадках ст. 10а, 25, 30, 40 наблюдается тенденция, впервые отмеченная при изучении осадков Готландской впадины Балтийского моря, которые характеризуются слабым поступлением аморфной кремнекислоты [8, 9]. В осадках Готландской впадины низкое содержание аморфной кремнекислоты приводит к явному преобладанию сульфидных форм Fe (пирит) над несульфидными в составе Fe<sub>реакц</sub>. В осадках зал. Батабано практическое отсутствие биогенного кремненакопления способствует почти полному господству сульфидного железа в составе его реакционноспособных форм.

Вторым важным следствием отсутствия биогенного кремненакопления в осадках шельфа Кубы является потенциальная возможность сидеритообразования в диагенезе. В пределах зал. Батабано аутигенный сидерит достаточно часто отмечается в единичных зернах в тяжелой фракции алеврита. Наиболее сильные его проявления зафиксированы в осадках северо-западной части зал. Сигуанеа на глубинах более 5 м. Здесь в составе тяжелой фракции алеврита сидерит составляет до 50— 70% и явно преобладает над пиритом [1]. Именно в этом районе
зал. Сигуанеа расположена ст. 32 (фиг. 4). По данным табл. 1, осадки этой станции сильнокарбонатны (67—78% CaCO<sub>3</sub>) и содержат сравнительно невысокое количество органического вещества (0,9—1,5% C<sub>opr</sub>). Содержание Fe<sub>peaku</sub> изменяется в пределах 0,7—1,2% (см. табл. 2). Эта часть залива характеризуется повышенной скоростью осадконакопления [10].

Из фиг. 4 видно, что в распределении по вертикали между  $C_{opr}$  и Fe<sub>peakg</sub> наблюдается хорошо выраженная синхронность, а  $\Sigma S_{H,s}$  этой закономерности не следует.

Накопление  $\Sigma S_{H,S}$  завершается в верхнем (2—5 см) слое и характеризуется невысоким (0,2—0,3%) уровнем. В поверхностном горизонте содержание серы кислоторастворимых сульфидов сопоставимо с пиритной серой, ниже пиритная сера преобладает. В составе форм реакционноспособного железа преобладающей является несульфидное Fe(II), содержание Fe(II) наблюдается во всем 30-сантиметровом слое и довольно постоянно (0,24—0,33% в расчете на осадок и около 30% в составе Fe<sub>реакп</sub>). Несколько севернее ст. 32 формы реакционноспособного Fe были изучены по колонке осадков длиной около 4 м (ст. 472) [12]. При некотором сходстве состава форм Fe на этих двух станциях имеются и существенные различия. Для верхнего (30—50 см) слоя осадков на ст. 472 несколько меньше (10—20%) Fe(III), сульфидное железо преобладает над Fe(II). Следует заметить, что в осадках ст. 472 в целом содержания  $C_{opr}$  выше (2,5—4,5%) и, видимо, выше накопление  $\Sigma S_{H,S}$ .

В зал. Кортес (ст. 49) в осадках не зафиксировано накопления заметных количеств сидерита. По данным табл. 1 и 2, химические характеристики осадков ст. 49, взятой в заливе напротив устья р. Куягуатехе и в русле реки (ст. 52), весьма сходны. И те, и другие характеризуются низкой карбонатностью, близкими концентрациями Соорг и Fepeaken. В русловых осадках реки содержание  $\Sigma S_{H,s}$  заметно (примерно в 2 раза) выше, чем в осадках залива. Состав Fepeaku (см. фиг. 4) в осадках ст. 32 и 49 в общем сходен с той разницей, что на ст. 49 сверху вниз содержание Fe(III) в составе Fe<sub>peakn</sub> непрерывно возрастает с  $\sim 10$  до  $\sim 50\%$  на горизонте 55-60 см. Поскольку аутигенные силикаты отсутствуют, можно предположить, что минеральные формы Fe(II) выражены сидеритом. Увеличение содержания Fe(III) по вертикали осадков ст. 49, как, впрочем, и постоянство Fe(III) по вертикали ст. 32 не находят объяснения в рамках теории восстановительного диагенеза (при неизвестных минеральных формах). Предположительно эти факты могут быть связаны с образованием аутигенного магнетита, который (по результатам лабораторных синтезов) растворим в 3NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на холоду, однако его присутствие в исследуемых осадках не доказано.

Для теории восстановительного диагенеза представляет безусловный интерес выявление взаимосвязей в системе органическое вещество — накопление восстановленной серы — ресурс реакционноспособного железа в осадках. При таком сопоставлении выявляется роль седиментационных факторов: терригенного (Гереакц) и биогенного (Сорг) в диагенетических превращениях ( $\Sigma S_{H,s}$ ), протекающих в осадках водоема. Ранее было показано, что при невысоких (<2-3%) концентрациях органического вещества и избытке Fepeakn определяющим фактором накопления производных бактериального сероводорода в терригенных осадках служит именно органическое вещество, в результате наблюдается хорошо выраженная корреляция между содержаниями C<sub>орг</sub> и ΣS<sub>н.s</sub>. При этом диагенетический потенциал органического вещества реализуется значительно полнее по сравнению со случаем, когда в осадках имеется избыток (>3%) органического вещества и недостаток реакционноспособного железа. Тогда лимитирующим фактором накопления продуктов бактериальной сульфатредукции становится содержание Fe<sub>ревки</sub>, способного связать образующийся сероводород в труднорастворимые сульфиды железа. В последнем случае корреляция между содержаниями C<sub>орг</sub> и ΣS<sub>Hs</sub> ослабляется или полностью исчезает, но проявляется хорошо выраженная корреляция  $Fe_{peakn} - \Sigma S_{H_{s}s}$  [5].

70

1

В изучаемых осадках зал. Батабано эта закономерность прослеживается достаточно отчетливо (фиг. 5). Расчет коэффициентов парной корреляции показывает, что между содержаниями в осадках  $\Sigma S_{H,S}$  и Fe<sub>реаки</sub> наблюдается сильная взаимосвязь (r=0,86). В то же время корреляция



Фиг. 5. Зависимость накопления восстановленной серы от концентрации Сорг и Σ Гереакц в осадках зал. Батабано

между Сорг и ΣS<sub>из</sub> сильно ослаблена (r=0,56, при статистически значимой величине 0,55). Недостаток Геревки при крайне высоких содержаниях органического вещества не дает возможности накопления эквивалентных количеств производных бактериального H<sub>2</sub>S в осадках.

Осадки зал. Батабано могут служить примером кардинально переработанных в восстановительном диагенезе отложений и должны занять свое место наряду с отложениями древнечерноморских сапропелей (Черное море), отложениями Готландской впадины (Балтийское море), Перуанско-Чилийского апвеллинга (Тихий океан). Специфическими чертами осадков Батабано по сравнению с другими бассейнами являются полное отсутствие диагенетического силикатообразования и возможности аутигенного сидеритообразования. Вопрос об образовании аутигенного магнетита остается открытым и требует дальнейших исследований.

#### Литература

- 1. Васильев В. П. Условия формирования минералогических комплексов современных прибрежно-шельфовых отложений Кубы: Дис... канд. геогр. наук. М.: ИО АН СССР, 1975. 162 c.
- 2. Волков И. И. Сульфиды железа, их взаимосвязь и превращения в осадках Черного моря//Тр. ИО АН СССР. 1961. Т. 50. С 68—92.
- 3. Волков И. И. Закономерности образования и химический состав конкреций сульфидов железа в отложениях Черного моря//Тр. ИО АН СССР. 1964. Т. 67. С. 101-134.
- Волков И. И. Окислительно-восстановительные процессы диагенеза осадков//Геохимия донных осадков (серия «Океанология»). М.: Наука, 1979. С. 363—413.
   Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана. М.:Наука, 1984. 272 с.
- 6. Волков И. И., Жабина Н. Н. Методы определения различных соединений серы морских осадках//Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 5—27. 7. Волков И. И., Жабина Н. Н., Демидова Т. П., Соколов В. С. Окислительно-восста-
- новительные процессы в осадках зоны Перуанского апвеллинга//Геохимическая дея-тельность микроорганизмов в осадках Тихого океана. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1981. C. 92-134.
- 8. Волков И. И., Розанов А. Г., Жабина Н. Н Соединения серы в осадках Готланд-ской впадины, Балтийское море//Литология и полез. ископаемые. 1983 № 6. С. 79— 96.
- 9. Емельянов Е. М., Волков И. И., Розанов А. Г. и др. Окислительно-восстановительные процессы в осадках впадин//Геохимия осадкообразования Балтийского моря. М.: Наука, 1986. С. 131—155.
- 10. Ионин А. С., Павлидис Ю. А., Авельо Суарес О. Геология шельфа Кубы. М.: Наука, 1977. 216 c.
- 11. Люцарев С. В. Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сожжения//Океанология. 1986. Т. 26. Вып. 4. С. 704-708.

- 12. Павлидис Ю. А., Авельо Суарес О., Гризик Л. Г. Железо в осадках шельфа Кубы// Островные шельфы тропической зоны океана. М.: ИОАН СССР, 1975. С. 90—98.
- Розанов А. Г., Волков И. И., Соколов В. С. и др. Окислительно-восстановительные процессы в осадках Калифорнийского залива и прилегающей части Тихого океана// Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976. С. 96—135.
   Розанов А. Г., Соколов В. С., Волков И. И. Формы железа и марганца в осадках
- Розанов А. Г., Соколов В. С., Волков И. И. Формы железа и марганца в осадках северо-западной части Тихого океана.//Литология и полез. ископаемые. 1972. № 4. С. 26—39.
- 15. Севастьянов В. Ф., Волков И. И. Перераспределение железа и марганца при окислительно-восстановительных процессах в донных отложениях кислородной зоны Черного моря//Литология и полезные ископаемые. 1965. № 4. С. 72—84.
- Соколов В. С. Определение реакционноспособных форм железа и марганца в осадках//Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 29—42.
- Соколов В. С., Соколова Е. Г. Простой газометрический метод определения CaCO<sub>3</sub> в экспедиционных условиях//Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 42-45.
- Страхов Н. М. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза//К познанию диагенеза осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 92— 119.
- 19. Страхов Н. М., Залманзон Э. С. Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1955. № 1. С. 34—51.
- recon. 1955. № 1. C. 34—51.
  20. Lynn D. C., Bonatti E. Mobility of manganese in diagenesis of deep sea sediments// Marine Geol. 1965. V. 3. № 6. P. 457—474.
- Pavlidis Yu. A., Avello Suarez O., Grizik L. G. Presencia de hierro en los sedimentos de la plataforma Cubana//Instituto de Oceanologia Academia de Ciencias de Cuba, Informe científico-tecnico. 1980. № 118. 10 p.

Институт океанологии АН СССР, Москва

1

Поступила в редакцию 3.VI.1987

Институт океанологии Академии наук Кубы, Гавана

# ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ № 5, 1988

УДК 550.4:551.35(265/266)

# РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЛИТОЛОГО-ФАЦИАЛЬНАЯ Зональность океанских осадков (транстихоокеанский профиль).

## СООБЩЕНИЕ 2. ВЛИЯНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ОСАДКОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

## БОЙКО Т. Ф., ЛИСИЦЫНА Н. А., БУТУЗОВА Г. Ю.

В статье рассмотрено влияние гранулометрии и минеральных фаз на уровень содержания и состав РЗЭ в океанских осадках и сделаны выводы о причинах зонального распределения лантаноидов на профиле океанской седиментации.

В предыдущем сообщении <sup>1</sup> была показана зональность распределения лантаноидов и Y на реальном профиле океанской седиментации и рассмотрена взаимосвязь РЗЭ с другими компонентами осадков. Для выявления причин, обусловивших зональность, необходимо проанализировать также влияние на нее гранулометрического и минерального состава океанских илов. Это и служит темой данного сообщения.

# ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИИ И МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ НА УРОВЕНЬ Содержания и состав РЗЭ в осадках

В составе осадков на профиле в большинстве случаев присутствуют лишь три гранулометрических класса: субколлондный (<0,001 мм), пелитовый (0,001—0,01 мм) и мелкоалевритовый (0,01—0,1 мм). Несмотря на то что число анализировавшихся проб, разделенных на фракции, было ограничено и не все литолого-фациальные зоны охарактеризованы ими в равной степени (по мелкоалевритовой фракции имеются данные только для западной части профиля), основные тенденции распределения РЗЭ в гранулометрических классах проступают достаточно ясно.

Тонкие фракции (<0,001 и 0,001-0,01 мм). Рассмотренные в сообщении 1 изменения состава и уровня содержания РЗЭ и У для осадков в целом характерны и для глинистых их фракций. Так, в направлении к центру океана в тонких гранулометрических классах донных илов наблюдается тенденция роста содержания каждого индивидуального лантаноида и Ү (табл. 1, фиг. 1). При этом доля ПРЗЭ увеличивается, значение ТРЗЭ и У падает, а положение ЛРЗЭ остается сравнительно стабильным (табл. 2). Одновременно происходит и увеличение доли глинистых фракций в составе осадков от ~50% у побережья до 80—90% в области распространения пелагических глин [14]. Расчеты показывают, что в пелагических илах глинистые фракции обычно сосредоточивают 80-90% от общего количества каждого индивидуального лантаноида и Ү. В прибрежных осадках эта доля не превышает 50%. Гемипелагические и переходные илы занимают промежуточное положение. Эти данные подтверждают представления о том, что основные тенденции в распределении РЗЭ и Ү на профиле океанской седиментации определяются увеличивающейся ролью в осадках тонких классов [7].

Изменения в составе и уровне содержания РЗЭ и Y в глинистых фракциях происходят на фоне перемен в их минеральном составе. И у западного, и у восточного побережья океана в тонких классах донных илов преобладают аллотигенные образования: минералы монтмориллонито-

<sup>1</sup> Литология и полез. ископаемые. 1988. № 3. С. 3-13.

Таблица 1

| Содержание   | P39 | И | Y | в | гран <u>у</u> лометрических | фракциях | осадков | тихоокеанского |
|--------------|-----|---|---|---|-----------------------------|----------|---------|----------------|
| профиля, г/т |     |   |   |   |                             |          |         |                |

| Эле-<br>мент |                      | Западная часть профиля |                      |                      |                             |                 |                      | Восточная часть профиля |                   |          | филя              |
|--------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|-------------------|----------|-------------------|
|              | I                    | 11                     | 111                  | IV61                 | v                           | 1V52            | VI                   | IVБ                     | ш                 | п        | I                 |
| La           | 13<br>15<br>22       | 21<br>20<br>11         | 41<br>30<br>13       | 54<br>110<br>195     | 58 (110)<br>52 (98)         | 51<br>49<br>—   | 35<br>26<br>26       | 36<br>61<br>—           | 47<br>53          | 18<br>   | 28<br>30          |
| Ce           | 22<br>23<br>47       | 40<br>36<br>26         | 66<br>52<br>34       | 95<br>169<br>391     | .91 (170)<br>106 (202)<br>— | 103<br>105      | 81<br>46<br>48       | 83<br>114<br>           | 103<br>96<br>—    | 43<br>   | 51<br>62          |
| Sm           | $2,6 \\ 2,9 \\ 3,6$  | 3,8<br>3,8<br>3,0      | $^{6,2}_{4,8}_{4,1}$ | 10<br>32<br>48       | 13 (24)<br>13 (24)          | 8,3<br>7,6<br>— | 7,6<br>7,6<br>6,9    | 7,1<br>14,5<br>—        | 11,5<br>13,5<br>— | 3,6<br>  | 5,5<br>5,8<br>—   |
| Eu           | 0,8<br>1,1<br>0,8    | 1,6<br>1,4<br>1,2      | 1,7<br>1,4<br>1,0    | 2,3<br>9,4<br>14,6   | 3,6 (6,7)<br>4,5 (8,3)      | 2,0<br>4,1<br>— | 2,5<br>3,2<br>1,8    | 2,0<br>5,0<br>—         | 3,7<br>4,1<br>—   | 1,1<br>  | 1,0<br>1,1<br>—   |
| Yb           | 2,1<br>1,7<br>1,9    | 2,4<br>1,8<br>1,3      | 2,6<br>3,1<br>2,0    | 5,0<br>17,0<br>26,4  | 5,0(9,5)<br>5,5(10,4)       | 3,2<br>2,0<br>  | 3,2<br>2,7<br>3,6    | 3,1<br>7,4<br>—         | 4,0<br>7,0<br>—   | 1,8<br>  | 2,8<br>2,2<br>—   |
| Lu           | 0,37<br>0,37<br>0,37 | 0,43<br>0,43<br>0,34   | 0,53<br>0,57<br>0,40 | 1,34<br>2,90<br>4,30 | 1,1(2,0)<br>0,8(1,5)<br>    | 0,66            | 0,61<br>0,53<br>0,44 | 0,7<br>1,1<br>—         | 0,75<br>0,96<br>— | 0,35<br> | 0,71<br>0,35<br>— |
| Y            | 20<br>28<br>28       | 16<br>28<br>24         | 24<br>40<br>24       | 88<br>160<br>520     | 56 (85)<br>112 (171)<br>—   | 32<br>88<br>    | 40<br>56<br>48       | 40<br>96<br>—           | 60<br>92<br>—     |          | <u>40</u>         |

Примечацие. Первое значение — фракция <0,001 мм; второе — 0,001—0,01 мм; третье — 0,01—0,1 мм. Цифры в скобках — содержание элементов в пересчете на бескарбонатное вещество.

#### Таблица 2

| Зона -                | Σ РЗЭ                              | Y                    | La+Ce                           | Sm+Eu                    | Yb+Lu                      | Y (в % от                    |
|-----------------------|------------------------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------|
|                       | r                                  | 'T                   |                                 | Σ Ρ39+Υ)                 |                            |                              |
| I<br>II<br>III<br>IVB | 68,30<br>67,33<br>137,27<br>196,50 | 30<br>25<br>54<br>70 | 88,40<br>88,35<br>88,1<br>87,88 | 7,6<br>7,9<br>8,5<br>8,5 | 4,0<br>3,75<br>3,4<br>3,62 | 30,5<br>27,1<br>28,2<br>26,2 |

Состав РЗЭ в тонких фракциях (<0,01 мм) осадков в целом по профилю

вого ряда (до 70%) при подчиненном положении гидрослюд, хлорита, каолинита. Присутствуют также незначительные количества аморфных гидроокислов Fe и Mn, биогенного аморфного SiO<sub>2</sub> и биогенного CaCO<sub>3</sub> [14]. Существенно монтмориллонитовые фракции прибрежных осадков характеризуются относительно невысоким уровнем содержания P3Э и Y, а также повышенной ролью TP3Э и дефицитом Ce в составе лантаноидов (фиг. 2, *a*). Следует обратить внимание на близость составов P3Э монтмориллонита из зоны I западной части профиля, имеющего несомненно аллотигенный характер [14], и монтмориллонитовой глины из пелагической области Тихого океана, генезис которой связывается с процессами, происходящими на дне океана (см. фиг. 2, *a*). Д. Пайпер [29] интерпретирует дефицит Ce в составе лантаноидов этой глины как свидетельство океанского источника P3Э и соответственно аутигенности ее происхождения.

По мере продвижения к центру океана уровень содержания РЗЭ, а также роль ПРЗЭ и Се в составе лантаноидов монтмориллонитовых фракций возрастают (см., например, зону III восточной половины профиля, фиг. 2, а). В то же время значение монтмориллонитовой группы



Фиг. 1. Состав РЗЭ в тонкой (а) и грубой (б) фракциях осадков профиля I—VI — литолого-фациальные зоны; I — андезит-дациты о-ва Хоккайдо (по 27 пробам) [27]; 2 — вулканический пепел ст. 674

минералов в составе донных илов постепенно убывает. В западной части профиля, начиная с переходных осадков зоны III, среди глинистых минералов преобладают гидрослюды, доля которых в пелагических районах океана достигает 65%. В восточной части профиля область преимущественного развития монтмориллонита значительно шире, чем в западной, и в зоне пелагических глин содержания монтмориллонита и гидрослюд примерно равны [14].

Содержание РЗЭ и Y в существенно гидрослюдистых фракциях осадков подобно монтмориллонитовым растет в направлении к центральной части океана при одновременном увеличении значения ПРЗЭ в составе лантаноидов (см. табл. 1 и фиг. 2, 6). Гидрослюдистые фракции, выделенные из пелагических глин зоны IVA и IVB западной части профиля, по параметрам распределения РЗЭ оказались весьма близки к гидрослюдистой глине из северной части Тихого океана, а также к глинистым фракциям осадков из этого же региона (среднее по 50 пробам), данные по которым приведены в работе Д. Пайпера [28]. Все эти океанские глины показывают уровень содержания и состав лантаноидов, близкие тем, которые характерны для глинистых сланцев континентов (см. фиг. 2, б). Ни в гидрослюдистых, ни в монтмориллонитовых фракциях осадков профиля мы не обнаружили состава РЗЭ, бесспорно подобного составу лантаноидов океанских вод и оцениваемого как свидетельство аутигенности глинистых минералов донных илов [29].

Одновременно с изменениями минерального состава глин в направлении от прибрежных литолого-фациальных зон океана к его пелагиали в тонких фракциях осадков профиля отмечается тенденция увеличения содержания таких фаз, как реакционноспособные гидроокислы Fe и Mn, цеолиты, и уменьшения роли биогенного SiO<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub> [10, 14], которая коррелирует с трансформациями в составе и уровне содержания P3Э во фракциях. Необходимо, однако, отметить, что рост содержания подвижных форм Fe и Mn в донных илах профиля выглядит весьма неустойчивым и скромным. Более существенно, по-видимому, качественное изменение состава этих форм: в прибрежных осадках преобладают аллотигенные, а в более глубоководных зонах возрастает значение аутигенных форм, возникших при участии биоса или же в результате гидротермальных процессов на океанском дне (например, зоны II и III восточной части профиля).



РЗЭ

Прямые определения форм нахождения РЗЭ и Y в океанских осадках с помощью фазового анализа, выполненного рядом исследователей [12, 24, 25, 30], показали, в частности, что в пелагических глинах с легкорастворимой фазой может быть связано более 50% Y и лантаноидов с составом, представляющим зеркальное отражение состава РЗЭ глубоководной океанской воды. Это позволяет предполагать, что в пелагических илах вследствие низких скоростей осадконакопления увеличивается доля гидрогенных форм вещества, поглощенных из океанской воды аутигенными и аллогигенными сорбционными системами.

Мелкоалевритовая фракция. Тенденции распределения РЗЭ и У в мелкоалевритовом классе донных илов на профиле отличны от тех, которые свойственны тонким фракциям и осадкам в целом (см. табл. 1, 3 и фиг. 1, б). Так, содержание лантаноидов и У во фракции 0,01—0,1 мм прибрежных илов зоны І выше или равно содержанию этих элементов в глинистых их классах. При переходе к гемипелагическим илам и далее, до зоны пелагических глин, прослеживается уменьшение концентрации La и Се во фракции 0,01—0,1 мм, т. е. наблюдается противоположная картина по сравнению с тонкими гранулометрическими классами и осадком в целом (см. табл. 1). Содержание же остальных лантаноидов: Sm. Еи, Yb, Lu, а также Y или незначительно увеличивается, или остается на прежнем уровне. В результате мелкоалевритовая фракция гемипелагических и переходных илов (зоны II и III) по сравнению с глинистыми их классами становится более бедной РЗЭ (см. табл. 1). В соответствии с изменениями в содержании элементов роль ЛРЗЭ в составе лантаноидов фракции 0,01—0,1 мм заметно уменьшается, а доля ТРЗЭ, У и ПРЗЭ растет (см. табл. 3 и фиг. 1, б).

Прибрежные осадки. Изменения параметров распределения РЗЭ и Ү в мелкоалевритовом классе донных илов совпадают с трансформацией его минерального состава. Грубые классы осадков шельфа и континентального склона представлены в основном терригенными компонентами, которые отражают состав денудируемых почв и пород прибрежных провинций, а также продуктами деятельности вулканов андезитовой зоны Тихого океана [14]. Указанный материал, очевидно, и определяет состав лантаноидов, близкий к среднему для осадочных пород, при более низком уровне их содержания (см. фиг. 1, б). Аутигенные образования занимают гораздо более скромное место в составе песчаноалевритовой размерности прибрежных илов. Среди них преобладает глауконит [14]. Чисто отобранный диагенетический глауконит из осадков континентального склона у побережья Мексики с глубины 1450 м оказался довольно беден РЗЭ (см. табл. 4 и фиг. 3). Близкий уровень содержания лантаноидов в аутигенном глауконите из зоны шельфа этого же района отмечался в работе [2]. Однако составы РЗЭ этих глауконитов резко отличны (см. фиг. 3). В проанализированной нами пробе относительно велика роль ТРЗЭ и отсутствует обогащение Се. Положительная цериевая аномалия не обнаружена также в восьми пробах диагенетического глауконита из различных регионов Мирового океана с глубины 150—750 м, описанных А. Дж. Флит с соавторами [23] (см. фиг. 3). Можно согласиться с выводами этих исследователей о том, что вопреки мнению авторов [2] роль лантаноидов, поглощенных из океанской воды, в балансе РЗЭ глауконита не является определяющей. По-видимому, уровень содержания и состав РЗЭ в основных чертах зависят от характера аллотигенного материала, поступающего в донный осадок и являющегося материнским при диагенетическом процессе образования глауконита. Наследуется, очевидно, и роль Се в составе РЗЭ. Влияние же морских вод с разной ролью Се в составе их лантаноидов, на что обращается внимание в работе [23], вряд ли может заметно проявляться, так как морская вода содержит мизерное количество этого элемента  $((0,3-1,2)\cdot 10^{-9}\%)$  [20, 25].

Таким образом, незначительная доля аутигенных образований в составе грубых фракций прибрежных илов и невысокий уровень содержания в них РЗЭ позволяют предполагать, что их влияние на распреде-

Таблица 3

| Состав РЗЭ в | мелкоалевритовой (0,01 | —0,1 мм) | фракции | осадков | западной |
|--------------|------------------------|----------|---------|---------|----------|
|              | половины               | профиля  |         |         |          |

|  | Σ РЗЭ                                      | Y                           | La-+Ce                                    | Sm+Eu                               | Yb <b>+Lu</b>                      | У (в % от                            |
|--|--|-----------------------------|---|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| . Зона                                 | 1  | r/ <b>t</b>                 |   | Σ P39+Y)                            |                                    |                                      |
| І<br>ІІ<br>ІІІ<br>ІVБ (ст. 6176)<br>VI | 75,70<br>42,84<br>54,50<br>679,30<br>86,74 | 28<br>24<br>24<br>520<br>48 | 91,20<br>86,38<br>86,25<br>86,35<br>85,32 | 5,8<br>9,8<br>9,35<br>9,14<br>10,02 | 3,0<br>3,82<br>4,4<br>4,51<br>4,66 | 27,0<br>35,9<br>30,5<br>43,3<br>35,6 |

Таблица 4

| Codeparatine 1 50 B passin subix Romitonentias ocaditos na tipoquije, j | одержание 1939 в различных компонентах осадков на про | филе, | <b>Г</b> / |
|---|---|-------|------------|
|---|---|-------|------------|

| Зона | Номер<br>станции | Компонент осадка   | La             | Ce                 | Sm                | Eu                | УЪ                | Lu                  | Σ РЗЭ                   |
|------|------------------|--|----------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------------|
| I    | 6159<br>670      | Пемза<br>Глауконит                                       | 11,0<br>2,6    | 29,6<br>5,2        | 2,9<br>1,1        | 1,0<br>0,2        | 1,0<br>0,8        | 0,26<br>0,17        | 45,76<br>10,07          |
| III  | 674              | Вулканический лепел ан-<br>дезит-дацитового еос-<br>тава | 65             | 111                | 15,2              | 3,7               | 8,5               | 1,67                | 205,07                  |
| v    | 612<br>613       | Филлипсит<br>Фораминиферы<br>Вмещающий осадок            | 16<br>17<br>39 | 26,6<br>30,6<br>53 | 5,5<br>3,8<br>9,5 | 2,0<br>1,1<br>2,8 | 3,1<br>2,4<br>4,6 | 0,35<br>0,53<br>0,7 | 53,55<br>55,43<br>109,6 |
|      | 686              | Вулканический пепел ба-                                  | 14,4           | 32,0               | 6,2               | 2,5               | 2,6               | 0,44                | 58,14                   |
| VI   | 641              | Диатомен<br>Вмещающий осалок                             | 3,4            | 7,3                | 1,2               | 0,51              | $<_{2,61}^{0,61}$ | $<^{0,29}_{0,35}$   | ~13,0                   |
|      | 678              | Авгит<br>Магнетит  | 3,2<br>14,4    | 5,2<br>33,6        | 1,2<br>5,8        | 0,43<br>2,4       | 0,7               | 0,17                | 10,9<br>58,31           |

ление лантаноидов в песчано-алевритовых классах осадков шельфа и материкового склона невелико.

Осадки II и III зон. В гемипелагических и переходных илах зон II и III, в составе фракции 0,01—0,1 мм, возрастает роль пеплового материала, поставляемого вулканами андезитовой зоны Тихого океана [14]. С этим материалом, очевидно, связан в среднем невысокий уровень содержания РЗЭ и Y в мелкоалевритовом классе осадков, а также уменьшение доли ЛРЗЭ и увеличение долей ПРЗЭ и ТРЗЭ в составе лантаноидов по сравнению с прибрежными илами (см. табл. 3 и фиг. 1,  $\delta$ ). В то же время анализ вулканического пепла андезит-дацитового состава из донных илов ст. 674 (слой 530—550 см) III зоны восточной части профиля показал гораздо более высокое (205 г/т) содержание РЗЭ при той же повышенной роли средних и тяжелых лантаноидов (см. табл. 4 и фиг. 1,  $\delta$ ). Вполне вероятно, что вулканический материал подобного состава, заносимый эоловым путем в центральные части океана, может оказывать значительное влияние на формирование пелагических глубоководных глин зон IVA и IVБ и их лантаноидные характеристики.

Пелагические глины (зона IV). Уровень содержания всех лантаноидов и Y во фракции 0,01—0,1 мм поверхностного слоя осадков зоны IVБ<sub>1</sub>, которую представляет станция 6176, резко возрастает (см. фиг. 1,  $\delta$ ). Значительно повышается концентрация указанных элементов и в тонких классах илов этой станции. И все же в мелкоалевритовой фракции содержание РЗЭ в 2—3 раза, а Y в 4 с лишним раза выше по сравнению с глинистой составляющей и достигает максимальных значений, наблюдавшихся в осадках профиля (см. табл. 1). О подобной же обогащенности РЗЭ и Y фракции >0,01 мм пелагических глин ст. 6176 и в меньшей степени расположенной рядом ст. 6177 сообщается в работе [9]. Эта обогащенность, как уже отмечалось, связана с присутствием



Фиг. З

Фиг. 4

Фнг. 3. Состав РЗЭ аутигенного глауконита из океанских осадков 1—глауконит с шельфа Калифорнии [2]; 2—глауконит ст. 670; 3— средний состав РЗЭ океанских глауконитов из разных районов (по восьми пробам) [23]

Фиг. 4. Состав РЗЭ в океанском костном фосфате 1 — средний состав РЗЭ по З. С. Альтшулеру [17]; 2 — данные М. Берно [19]; 3 анализы А. М. Блоха и А. В. Коченова [5]

в донных илах значительных количеств костного фосфата, содержание которого в грубых классах осадка гораздо выше, чем в тонких [9]. Известно, что костный фосфат пелагической зоны океана концентрирует Y и РЗЭ. Содержание и состав лантаноидов в нем весьма сильно варьирует (фиг. 4).

Ориентировочный расчет возможной роли фосфатного детрита в балансе РЗЭ и Ү в осадках показал следующее. Среднее содержание Р в пелагических глинах из зоны IVБ составляет 0,15%, а на ст. 6176-0,33%. Если допустить, что весь этот фосфор связан в костном фосфате, а фосфат содержит Р в среднем 15% [3], то в глубоководных осадках зоны IVБ должно находиться около 1%, а на ст. 6176 около 2,2% фосфатного детрита. На самом же деле эти цифры должны быть меньше, так как фосфор входит не только в состав детрита, но может быть связан с терригенной и гидрогенной составляющими донных илов. По данным, приведенным в работах [5, 18], костный фосфат концентрирует ΣРЗЭ от 0,356 до 1,7% и У от 0,06 до 1%. Используя эти данные, а также сведения о содержании лантаноидов и Y в осадках профиля, можно показать, что фосфатный детрит способен контролировать в пелагических глинах зоны IVБ, %: La 10-60, Ce 10-30, Sm 30-40, Yb 20-100 и Y 8—100, а в осадке ст. 6176 — La 14—100, Се 12—47, Sm 40—60, Yb 20— 100 и У 8—100. Таким образом, костный детрит в зависимости от его содержания в донных илах и содержания в нем РЗЭ и У может играть заметную или определяющую роль в балансе лантаноидов пелагических осадков.

Роль Y в ΣРЗЭ+Y фракции 0,01-0,1 мм, выделенной из донных илов ст. 6176, относительно грубых фракций осадков соседних литологофациальных зон заметно увеличивается. В то же время соотношение ЛРЗЭ, ПРЗЭ и ТРЗЭ в этой фракции не демонстрирует какого-либо существенного своеобразия (см. табл. 3).

В пелагических глинах содержание фракции с размерностью зерен более 0.01 мм обычно не превышает 15-20%. В пробе со ст. 6176 ее доля составляет 15%. Поэтому, несмотря на высокие содержания РЗЭ и Y в грубой фракции осадков этой станции, ее доля в общем количестве лантаноилов и У в осадке, как показывают расчеты, основанные на данных, приведенных в табл. 1, для индивидуальных РЗЭ достигает 30-40% и для У около 50%. Следовательно, уровень содержания РЗЭ и У и состав лантаноидов пелагических глин в случае резкого обогащения их грубых фракций (>0,01 мм) этими элементами определяется совместным вкладом всех гранулометрических классов осадка. Если же такое обогащение отсутствует, то указанные параметры пелагических глин (как отмечалось ранее) задаются тонкими фракциями. В то же время грубые фракции осадка в большей степени, чем в пелагиали, оказывают влияние на содержание РЗЭ и У и состав лантаноидов в илах прибрежной зоны океана. Их доля в этих осадках весьма существенна, а содержание в них РЗЭ и У выше, чем в тонких гранулометрических классах.

Осадки зон V и VI. В Гавайской зоне (зона VI), находящейся в центральной части океана, в результате поступления вулканотерригенного материала базальтового состава с островов и увеличения роли биогенного детрита доля грубых фракций (>0,01 мм) в осадках по сравнению с пелагическими глинами растет, достигая в некоторых случаях 60% [14]. Влияние кремниевого и карбонатного детритов на содержание и состав РЗЭ в этих фракциях можно оциентировочно оценить, используя результаты анализов (см. табл. 4) и данные, приведенные в работах [21, 29, 30]. Следует, однако, отметить, что анализируют в основном загрязненный материал, так как отбор чистого биогенного материала, свободного от примеси литогенной и гидрогенной фаз, связан с большими методическими и техническими трудностями. А. Дж. Флит [22] в связи с этим справедливо отмечает ненадежность и противоречивость имеющихся данных о содержании и составе РЗЭ в биогенной фазе океанских осадков и основанных на них представлений.

Кремниевые панцири диатомей, отобранные под бинокуляром из пробы поверхностного слоя осадка ст. 641 в восточной части Гавайской зоны, показали состав РЗЭ, весьма близкий составу лантаноидов пробы в целом, а также среднему составу РЗЭ донных илов зоны VI (фиг. 5, *a*). В то же время уровень содержания лантаноидов в кремниевых остатках оказался в 6 раз ниже, чем во вмещающем их осадке, сложенном преимущественно литогенной фазой (см. табл. 4). Есть основание предполагать, что лантаноидные характеристики диатомей контролируются примесью основной фазы донных илов. Опубликованные в литературе анализы диатомей из Индийского и Тихого океанов [21, 29] дают сходные между собой составы РЗЭ и демонстрируют уровень содержания, который близок обнаруженному нами в кремниевых остатках из Гавайской зоны (см. фиг. 5, *a*).

О гораздо более низких содержаниях РЗЭ в обогащенной радиоляриями фракции кремнистых илов экваториальной зоны Тихого океана по сравнению с осадком в целом сообщается также в работе [21]. Состав лантаноидов этих илов весьма схож с тем, который обнаружен в диатомеях Индийского и Тихого океанов, при несравненно более высоком уровне содержания РЗЭ в первых (см. фиг. 5, *a*). Весьма вероятно, что лантаноидные характеристики кремниевого детрита, как и в нашем случае, определяются примесями. Таким образом, имеющиеся анализы не позволяют сделать однозначных выводов о составе РЗЭ диатомей и, тем более, о подобии его составу лантаноидов океанской воды [29].

Изложенные выше соображения можно отнести и к анализировавшейся нами пробе раковин фораминифер, отобранных из поверхностного слоя карбонатно-глинистых илов ст. 613 (зона V). Уровень содержания РЗЭ в биогенном детрите оказался значительно ниже, чем в осадке с этой станции в целом, при схожем составе лантаноидов (см. табл. 4 и фиг. 5, б). По-видимому, несмотря на внимательную отборку материала для анализа под бинокуляром, попавшие в пробу примеси и в этом случае определяют уровень содержания и соотношения РЗЭ. Состав лантаноидов, близкий составу РЗЭ глинистых сланцев континентов, но с гораздо более низким их содержанием (14 г/т), был обнаружен и в фораминиферах из карбонатно-глинистых осадков Мексиканского залива [30] (см. фиг. 5, б). Наряду с этим Х. Эльдерфилд с соавторами [21], применив специальную методику очистки биогенной фазы осадков от гидрогенных и литогенных примазок, обнаружили в фораминиферах из донных илов Тихого океана весьма низкое (4 г/т) содержание лантаноидов и состав, приближающейся к составу РЗЭ океанской воды (см. фиг. 5, б).

Таким образом, наши анализы кремнистого и карбонатного детритов и имеющиеся литературные данные дают основание сделать вывод, что эта составная часть донных илов из-за низкого содержания в ней РЗЭ (в собственно биогенной фазе) не в состоянии существенно влиять на лантаноидные характеристики осадка в целом, даже в том случае, если она играет существенную роль в составе илов, как это предполагается в работе [12], т. е. привнос РЗЭ в донные илы с биогенным детритом незначителен. Этот вывод подтверждается также очень низким (0,4 г/т) содержанием и специфическим составом РЗЭ в планктоне (собранном из поверхностного слоя воды в экваториальной зоне Тихого океана), о которых сообщается в работе [21]. Оценка роли кремнистых и карбонатных остатков, несомненно, справедлива не только для рассматривающихся осадков зон V и VI, но и для всех литолого-фациальных типов донных илов океана.

Наблюдающееся понижение содержания РЗЭ и У при одновременном повышении роли ПРЗЭ и ТРЗЭ в мелкоалевритовой фракции донных илов зоны VI по сравнению с аналогичной фракцией пелагических глин зоны IVБ (см. табл. 3), очевидно, связано с присутствием не только биогенного материала, но и продуктов разрушения островных базальтов и пепла гавайских вулканов [14], отличающихся невысоким содержанием лантаноидов и их специфическим составом. Так, вулканический пепел базальтового состава, извлеченный из фракции >0,01 мм поверхностного слоя осадков ст. 686, расположенной вблизи Гавайских островов, показал низкий уровень содержания РЗЭ (см. табл. 4) и состав лантаноидов, близкий к их среднему составу в гавайских базальтах (фиг. 6).

Необходимо отметить, что лантаноидные характеристики пепла (ст. 686) и филлипсита, извлеченного из илов (ст. 612) зоны подводных гор Мид Пасифик (см. табл. 4 и фиг. 6), оказались сходными. Это поддерживает существующие представления о преобразовании пеплов подобного состава в цеолиты [14] и вместе с тем указывает на возможность незначительной трансформации в ходе гальмиролитического процесса содержания и состава РЗЭ исходной породы [26], что наблюдается и при континентальном выветривании [8]. Уровень содержания лантаноидов в филлипсите (ст. 612) оказался почти в 10 раз ниже, чем в пробе вмещающих его осадков. Несомненно, что, в отличие от Гавайской зоны, для донных илов литолого-фациальной зоны V вклад вулканического пепла базальтового состава и продуктов его гальмиролиза в общий баланс РЗЭ осадка не существенен. Более низкое содержание лантаноидов в филлипсите по сравнению с вмещающим его осадком отмечается и в рабате [19]. В то же время Д. Пайпер сообщает о концентрации РЗЭ в этом минерале [28]. Как в первом, так и во втором случае анализировались филлипситы, образовавшиеся, как предполагают авторы, при гальмиролизе вулканического материала. Они были отобраны из донных илов Южной котловины Тихого океана и обнаружили резко отличный состав лантаноидов по сравнению с определенным нами в филлипсите со ст. 612 (см. фиг. 6). Авторы приведенных выше публикаций склонны считать, что соотношения РЗЭ в анализировавшихся ими филлипситах подобны их соотношению в океанской воде, которая и была, по их мнению, источником лантаноидов для этого минерала. Вместе с тем графики составов РЗЭ филлипситов и океанской воды существенно различаются (см. фиг. 5, 6). Представляется, что имеется больше оснований





Фиг. 5 «б»

Фиг. 5. Состав РЗЭ в панцирях диатомей (а) и фораминифер (б) из океанских осадков 1—из осадков ст. 641; 2— поверхностный осадок ст. 641 (в целом); 3—из осадков центральной части Тихого океана [29]; 4—из осадков Индийского океана [21]; 5 кремниевые (радиоляриевые) или экваториальной зоны Тихого океана [21]; 6—из осадков ст. 613; 7— поверхностный осадок ст. 613 (в целом); 8—из Мексиканского залива [30]; 9—из Тихого океана [21]; 10—состав РЗЭ океанской воды (n·10<sup>6</sup>) [25]

вести поиски основного источника лантаноидов для филлипситов из южной части Тихого океана среди возможных их предшественников, а не в океанской воде, которая характеризуется к тому же крайне низким содержанием РЗЭ.

Итак, рассмотрев грубые фракции осадков на транстихоокеанском профиле, следует отметить, что на фоновые содержания РЗЭ и Y в пелагических глинах, определяемые тонкими фракциями, локально накладывается влияние более грубых размерностей осадка, зависящее от их минерального состава. В случае их обогащения костным фосфатом происходит резкий рост содержания элементов (ст. 6176), а в случае обогащения продуктами базальтового вулканизма или карбонатным и крем-

83

6\*



Фиг. 6. Состав РЗЭ в филлипситах из осадков Тихого океана 1 — филлипсит ст. 612; 2 — вулканический пепел ст. 686; 3 — поверхностный осадок ст. 612 (в целом); 4—5 — филлипсит из южной части Тихого океана (4 — по [19], 5 по [28]); 6 — толеиты океанского дна [16]

ниевым детритами наблюдается противоположная картина (Гавайская зона).

На основании анализа фактического материала, приведенного в сообщениях 1 и 2, можно сделать следующие выводы.

Состав РЗЭ и уровень их содержания в поверхностном слое донных нлов на тихоокеанском профиле хорошо соответствуют модели, предусматривающей преимущественную поставку осадочного алюмосиликатного материала во все литолого-фациальные зоны океана с континентов и островов водным и эоловым путями. Авторы не обнаружили убедительных свидетельств участия в современных процессах океанской седиментации продуктов гальмиролиза базальтов дна океана. Поле, характеризующее уровни содержания и составы лантаноидов осадков на профиле, существенно обособлено от поля лантаноидных характеристик толеитов океанского дна и лежит в области среднего состава РЗЭ осадочных пород континентов (фиг. 7). Наряду с этим можно предполагать значительное участие в формировании состава пелагических глин вулканических пеплов и продуктов их изменения, подобных пеплу со ст. 674.





Полученные нами данные поддерживают представление о том, что именно аллотигенная часть океанских донных илов контролирует содержание и состав РЗЭ в осадках вплоть до зоны пелагических глин [7].

Вместе с тем материалы по профилю позволяют рассматривать зональность распределения РЗЭ в донных илах, выражающуюся в росте содержания всех лантаноидов при одновременном увеличении значения ПРЗЭ и Се и уменьшении доли ТРЗЭ и Y в направлении к пелагиали океана, как отражение литолого-фациальной зональности осадков, повышения в них роли тонких фракций и аутигенных фаз на фоне резко замедляющихся темпов седиментации. С легкорастворимыми фазами, как отмечалось выше, может быть связано в пелагических глинах более половины общего количества лантаноидов с составом, представляющим зеркальное отражение состава РЗЭ океанской воды. Последнее хорошо согласуется с наименьшей устойчивостью в водной океанской среде соединений ПРЗЭ и Се (при окислении его до Се<sup>4+</sup>) и соответственно с более интенсивным поглощением указанных лантаноидов из воды различными сорбционными системами и переводом их в осадок [1, 11]. Это находит отражение в эволюции состава РЗЭ океана (в постепенном его обеднении ПРЗЭ и Се) от берегов к пелагиали и от поверхностных вод к глубоким горизонтам [20, 25]. Фракционирование лантаноидов, очевидно, осуществляется как алюмосиликатными и марганцево-железистыми взвесями аллотигенного происхождения, так и аутигенными марганцево-железоокисными, силикатными, карбонатными соединениями, костным фосфатом, генезис которых связан с биосом, гидротермальной деятельностью или гальмиролизом. Преимущественное обогащение океанских взвесей ПРЗЭ и Се отмечено в работе [1].

Эффект сорбционного обогащения пелагических глин РЗЭ и Y (как и многими другими редкими элементами [6, 7, 13]) становится ощутимым прежде всего из-за крайне низких скоростей осадконакопления во внутренних впадинах океана. Поэтому гидрогенная фаза играет заметную роль в формировании глубоководных илов в отличие от осадков других литолого-фациальных зон [15]. Изменяется, по-видимому, и состав этой фазы в сторону увеличения в пелагических глинах доли форм, возникших при значительном участии организмов и являющихся, вероятно, основными носителями сорбированных редких элементов и фосфора.

Очевидно, можно говорить о более ограниченной геохимической подвижности ПРЗЭ (возможно и Се) в отличие от других РЗЭ не только в океане, но и в более широком плане, вообще в зоне гипергенеза. Одним из авторов было показано, что в профилях выветривания различных пород промежуточные лантаноиды характеризуются повышенной устойчивостью, связываясь в большей степени, чем остальные РЗЭ, с дисперсными фазами новообразований, в основном с глинистыми минералами и гидроокисными соединениями железа [8]. Таким образом, отмечающееся в литературе обогащение пелагических илов и железомарганцевых образований океана редкими элементами, для которых существенны гидрогенные формы, в том числе РЗЭ и У [4, 7, 12], связано не с большей их геохимической подвижностью, повышенной миграционной активностью в водной среде, а наоборот, свидетельствует о более легком их извлечении из океанской воды и переводе в осадок [6]. Этому способствует, вероятно, повышенная их биофильность или лучшее взаимодействие с гидроокислами Fe и Mn, более низкая растворимость некоторых их соединений, возможность изменения валентности, и т. д., что приводит к более эффективной их сорбируемости различными дисперсными системами. В дальнейшем поглощенные элементы способны мигрировать, по-видимому, главным образом в сорбированной форме и их подвижность в процессах седиментогенеза и диагенеза определяются подвижностью их «носителя», в качестве которого зачастую выступают марганцево-железистые гидроокиси.

Результаты наших исследований и литературные данные позволяют считать, что влияние собственно биогенного привноса РЗЭ и У (за счет их содержания в карбонатных и кремниевых скелетах и панцирях организмов) на зональность распределения этих элементов в осадках океана в целом незначительно. Слишком малы их содержания в биогенном материале. Однако огромные массы живого вещества, продуцируемого океаном, дают возможность предполагать, что роль организмов с кремниевым и карбонатным скелетами в процессе удаления РЗЭ и У из океанской воды, достаточно велика. Более существенен вклад в баланс лантаноидов и Y глубоководных донных илов другой биогенной фазы костного фосфата, как правило обогащенного РЗЭ, но проявляется он лишь локально, в местах наибольшей концентрации фосфата. Тесные корреляционные связи РЗЭ, а также У с фосфором, выявленные при анализе взаимоотношений этих элементов в осадках большинства литолого-фациальных зон тихоокеанского профиля, позволяют рассматривать значение фосфора как осадителя лантаноидов и У из океанской воды гораздо шире [1].

Полученные нами материалы по минералам, образованным в результате гальмиролитических процессов, показали, что они, вероятно, в основном наследуют составы РЗЭ своих литогенных предшественников

#### и к оценке роли гальмиролиза в удалении лантаноидов из воды океана следует подходить осторожно.

#### · Литература

- Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 266 с.
   Балашов Ю. А., Казаков Г. А. Об источнике редкоземельных элементов в глауконите Тихого океана//Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 2. С. 440-442.
   Батурин Г. Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 231 с.
   Батурин Г. Н. Редкие металлы в железомарганцевых конкрециях//Железомарган.
- цевые конкреции центральной части Тихого океана. М.: Наука, 1986. С. 201—210. Блох А. М., Коченов А. В. Элементы-примеси в костном фосфате ископаемых рыб// Геология месторождений редких элементов. 1964. Вып. 24. С. 1—83.
- Бойко Т. Ф. Металлоносность поверхностных вод и рассолов. М.: Наука, 1969.
   Бойко Т. Ф., Лисицына Н. А., Бутузова Г. Ю. и др. Редкие элементы-гидролизаты в осадках на профиле через Тихий океан//Литология и полез. ископаемые. 1979. № 3.
- 8. Бойко Т. Ф., Сотсков Ю. П., Маева М. М. Поведение лантаноидов и У в процессе выветривания пород//Литология и полез. ископаемые. 1986. № 3. С. 12-26.
- 9. Волков И. И., Фомина Л. С. Новые данные по геохимии редкоземельных элементов в осадках Тихого океана//Геохимия. 1973. № 11. С. 1603-1615.
- 10. Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1980. 287 c.
- 11. Громов В. В., Спицын В. И. Искусственные радионуклиды в морской среде. М.: Атомиздат, 1975. 224 с. 12. Гурвич Е. Г., Лукашин В. Н., Лисицын А. П., Куринов А. Д. Редкоземельные эле-
- менты и иттрий//Геохимия элементов гидролизатов. М.: Наука, 1980. С. 78-116.
- 13. Дворецкая О. А., Бойко Т. Ф. Распределение редких шелочных элементов и таллия в поверхностном слое осадков транстихоокеанского профиля//Литология и полез. ископаемые. 1979. № 4. С. 95—10<u>4</u>.
- 14. Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979. 263 с.
- 15. Страхов Н. М. Особенности океанского осадконакопления вне зон влияния вулка-
- низма//Химия океана. Т. 2. М.: Наука, 1979. С. 184—191. 16. Хэскин Л. А., Фрей Ф. А., Шмитт Р. А., Смит Р. Х. Распределение редких земель в литосфере и космосе. М.: Мир, 1968. 187 с. 17. Altschuler Z. S. The geochemistry of trace elements in marine phosphorites. Charac-
- teristic abundances and enrichment//Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Spec. Pub. 1980. V. 29. P. 19---30.
- 18. Arrhenius G. O. S., Bonnatti E. Neptunism and volcanism in the ocean//Progress in oceanography. N. Y.: Pergamon Press., 1965. V. 3. P. 7-22.
- 19. Bernat M. Les isotopes de l'uranium et du thorium et les terres rares dans l'environ-ment marin//Cah. ORSTOM. Sèr. Geol. 1975. V. 7. P. 65-85.
- 20. De Baar H. J. W., Bacon M. P., Brever P. G., Bruland K. W. Rare earth elements in
- the Pacific and Atlantic oceans//Geochim. et cosmochim. acta. 1985. V. 49. № 9.
   21. Elderfield H., Hawksworth C. J., Greaves M. J., Calvert S. E. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments//Geochim. et cosmochim. acta. 1981. V. 45. № 4. P. 513-526.
- 22. Fleet A. J. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements//Rare earth element geochemistry/Ed. Henderson P. Amsterdam; Oxford; N. Y.; Tokyo: El-sevier. 1984. P. 343-374.
- Fleet A. J., Bucley H. A., Johnson L. R. The rare earth element geochemistry of glauconites and celadonites//J. Geol. Soc. London. 1980, V. 137. № 6. P. 683-688.
   Goldberg E. D., Arrhenius G. Chemistry of Pacific pelagic sediments//Geochim. et cosmochim. acta. 1958. V. 13. P. 153-212.
   Hogdahl O. T., Melsom S., Bowen V. T. Neutron activation analysis of Lanthanide constraints of provide the provid

- elements in sea water//Advances Chem. 1968. № 73. P. 308—325. 26. *Humphris S. E.* The mobility of the rare earth elements in the crust//Rare earth ele-ment geochemistry/Ed. Henderson P. Amsterdam; Oxford; N. Y.; Tokyo: Elsevier, 1984. P. 317—342.
- 27. Masuda Y., Nickimura S., Jkeda T., Katsui Y. Rare earth and trace elements in the quaternary volcanic rocks of Hokkaido, Japan//Chem. Geol. 1975. V. 15. № 4. P. 251.
- 28. Piper D. Z. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases// Geochim. et cosmochim. acta. 1974. V. 38. № 7. P. 1007-1022.
- 29. Piper D. Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary//Chem. Geol. 1974. V. 14. № 4. P. 285-304.
- 30. Spirn R. Rare earth distributions in the marine environment: Ph. D. Thesis, M. J. T., Dept. Geol. and Geophys. 1965. 147 p.
- 31. Zolotarev B. P., Margolin E. M. Geochemie and rare earth element abundances of ba-salts from sites 482, 483 and 485 in the Gulf of California//Initial Reports of DSDP. Wash., 1983. Leg. 70. P. 579-590.

Геологический институт АН СССР, Москва

Поступила в редакцию 12.XI 1986

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Москва

УДК 552.56:551.35:550.4

# ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ И КОРОК В СОВРЕМЕННЫХ БАССЕЙНАХ.

# СООБЩЕНИЕ 2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ОЦЕНКЕ РОЛИ ГЛАВНЫХ ИОНОВ МОРСКОЙ ВОДЫ И РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ Сu(II) НА 7 Å MnO<sub>2</sub> (Бернессите)

# ВАРЕНЦОВ И. М., ПУТИЛИНА В. С., ЗАЙЦЕВА Л. В.

Рассмотрены результаты экспериментов по оценке влияния главных ионов морской воды, показывающие, что при возрастании концентрации компонентов фонового электролита (0,1—0,6 М растворы NaCl—морская вода) происходит резкое усиление поглощения Cu(II) на 7 Å MnO<sub>2</sub> (бернессите) соответственно в 5 и 7 раз. Изучение сорбщии Cu(II) на 7 Å MnO<sub>2</sub> из морской воды в присутствии различных концентраций растворенного органического вещества (цитрата натрия, ЭДТА) свидетельствует о многостадийности процесса, в результате которого происходит гидролитическое накопление с формированием гидроокисных фаз, модификация поверхности за счет органического компонента и дополнительная сорбция Cu(II).

Рассмотренные ранее (см. сообщение 1) результаты изучения Fe-Мп-конкреций, особенностей их залегания, распространения, строения, минерального, химического состава, данные экспериментальных исследований позволяют считать, что в процессе формирования этих руд основополагающим является хемосорбционное поглощение гидролитической природы с автокаталитическим накоплением тяжелых металлов из растворов придонной морской воды, иловых растворов. В стандартной морской воде содержание главных катионов (Na<sup>+</sup>,Mg<sup>2+</sup>) в 10<sup>6</sup>—10<sup>7</sup> раз превышает концентрацию тяжелых металлов. В связи с этим неизбежно возникает вопрос о том, каким образом влияют макрокомпоненты морской воды (катионы и анионы) на сорбцию тяжелых металлов гидроокислами марганца и железа.

В многочисленных работах изложены противоречивые оценки влияния главных ионов раствора фонового электролита на процессы сорбции тяжелых металлов гидроокислами марганца и железа. Имеющиеся к настоящему времени данные позволяют считать, что явления поглощения тяжелых металлов из растворов электролитов — довольно сложный многофакторный процесс, течение которого контролируется следующими параметрами: 1) природой сорбируемого тяжелого металла, формой его нахождения в растворе, величиной концентрации; 2) рН раствора; 3) природой поглотителя, особенностями химизма его поверхности, структуры, электронно-кристаллохимическими характеристиками, количественными соотношениями с раствором; 4) составом и концентрацией главных ионов раствора фонового электролита, молекулярнокинетическими характеристиками их гидратации, особенностями комплексообразования с поверхностью сорбента и сорбируемыми металлами; 5) особенностями динамики данного сорбционного процесса; 6) температурой и давлением в тех случаях, когда эти параметры меняются (например, в природных обстановках); они могут оказывать существенное влияние на процессы сорбции.

Целью проведенных экспериментальных исследований являлось: 1) получение представления о сорбции микроколичеств тяжелых металлов, на примере меди (II), гидратированной двуокисью марганца из растворов NaCl и искусственной морской воды как сложного электролита, 2) оценка роли главных ионов в этом процессе, 3) интерпретация полученных результатов для объяснения ряда аспектов природных явлений формирования полиметаллических конкреционных Fe—Mn-руд в современных бассейнах. Основные результаты этих исследований изложены в работах [4, 47].

Для сравнительной оценки роли макрокомпонентов раствора электголита в процессе поглощения меди были выполнены эксперименты, в которых вместо могской воды использовались 0,1 и 0,6 М растворы NaCl.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О СОРБЦИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (НА ПРИМЕРЕ МЕДИ)

Сорбция Cu(II) из морской воды и растворов NaCl. В экспериментах по сорбции меди из морской воды в присутствии органического компонента (цитрат-иона) бернесситом время взаимодействия раствора с поглотителем изменялось от 10 мин до 780 ч (30 сут). За 10 мин из раствора извлекалось 80% Сu, максимальное поглощение составило 92% (через 24 ч) и после этого практически не снижалось.

Представляет интерес сравнительная оценка участия главных ионов морской воды в сорбции Cu(II) бернесситом. Содержание солей, растворенных в морской воде, и ее ионная сила примерно соответствуют 0,6 M раствору NaCl. В химической океанографии принято моделировать свойства морской воды с 0,5—0,6 M растворами NaCl. В проводимых экспериментах по оценке влияния главных ионов морской воды на сорбцию Cu(II) использовались 0,6 и 0,1 M растворы NaCl.

В экспериментах с 0,6 М раствором NaCl за 10 мин поглотилось 56% исходного количества меди. Максимальное поглощение (92%) достигалось за 240 ч.

В опытах с 0,1 М раствором NaCl было установлено, что за 10 мин поглощается лишь 12% изначального количества Cu(II) и только через 480 ч достигается максимальная (92%) величина поглощения. Иными словами, принимая систему с 0,1 М раствором NaCl за единицу, отмечаем, что интенсивность сорбции растет при переходе к 0,6 М NaCl и к морской воде в следующей последовательности: 1—4,7—6,7 раз.

В опытах с раствором NaCl обращает на себя внимание значительное (по сравнению с растворами морской воды) ионообменное выделение протонов. Однако при относительно близких величинах изменения рН и схожей динамике ионообменного выделения протонов в 0,6 и 0,1 М растворах NaCl достаточно отчетливо наблюдаются значительные различия в степени поглощения в течение соответствующих интервалов времени, по-видимому, связанные с определенным влиянием макроионов раствора.

Формы Cu(II) в растворах. Важное значение для интерпретации экспериментальных данных представляют формы нахождения Cu(II) в растворе. Металл-лигандные комплексы в растворах могут характеризоваться индивидуальным поведением в сорбционных процессах в зависимости от их прочности, заряда, стерических особенностей соотношений со структурой, физико-химическими свойствами поверхности поглотителя: они могут сорбироваться подобно иону, металлу, лиганду, либо как самостоятельное соединение, испытывая значительные преобразования после фиксации. Приближенные оценки, основанные на величинах констант устойчивости комплексов Cu(II) для таких растворов, как морская вода, показывают, что при pH 8 в этой среде могут преобладать формы Cu(OH)<sub>2</sub>, Cu<sup>2+</sup><sub>agv</sub> и CuOH<sup>+</sup>, в меньшем. количестве содержатся Cu(Cit)<sup>-</sup>, CuCl<sup>+</sup>, CuCO<sub>3</sub>.

Результаты расчета форм меди (II) в 0,1, 0,6 М растворах NaCl и в морской воде приведены в табл. 1.

# РОЛЬ ГЛАВНЫХ ИОНОВ РАСТВОРА ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Экспериментальными исследованиями ряда авторов установлено, что pH точки нулевого заряда (TH3) 7 Å MnO<sub>2</sub> меньше 3,0 (от 1,40 до 2,25).

|   | Содержание в растворе, %                                |                                |   |  |  |  |  |  |
|---|---|--------------------------------|---|--|--|--|--|--|
| Формы Cu(II)  | 0,1 M NaCl  | 0,6 M. NaCl                    | Искусственная<br>морская вода *   | 0,1 м NaCl<br>С <sub>Cu</sub> =40 мкг/л    |  |  |  |  |
| $\begin{array}{c} Cu^{2+}\\ CuCl^+\\ CuCl_2^0 \end{array}$                              | $ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | 8,62<br>2,37<br>0,37           | 13,00<br>0,60<br>0,01   | 8,80<br>0,40<br>1.10 <sup>-2</sup>         |  |  |  |  |
| CuCl <sub>3</sub><br>Cu(OH) <sup>+</sup><br>Cu(OH) <sub>2</sub><br>Cu(Cit) <sup>-</sup> | 8,75·10 <sup>-4</sup><br>3,13<br>55,63<br>31,80         | 0,20<br>3,10<br>54,30<br>31,20 | $ \begin{array}{r} 1 \cdot 10^{-3} \\ 5,00 \\ 80,00 \\ 0,10 \end{array} $     | 9.10 <sup>-4</sup><br>3,20<br>55,7<br>32,0 |  |  |  |  |
| CuHCit<br>CuSO <sub>4</sub>   | 2,6.10-3  | 2,5.10-3                       | $ \begin{array}{c c} 6 \cdot 10^{-3} \\ 0,90 \\ 4 \cdot 40^{-4} \end{array} $ | $3 \cdot 10^{-12}$                         |  |  |  |  |
| CuHCO <sub>3</sub><br>CuBr <sup>+</sup>   |   |                                | $\begin{vmatrix} 1.10^{-2} \\ 2.10^{-3} \end{vmatrix}$                        |  |  |  |  |  |

• Расчеты проводились для растворов при рН 8, концентраций меди 100 мкг/л и цитрат-иона 1 мг/л.

Столь низкое значение pH TH3 бернессита является причиной того, что ряд анионов,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др., не сорбируются на этой поверхности в интервале значений pH от 2 до 9 [27].

В предыдущем разделе показано, что в течение одинаковых интервалов времени из морской воды, 0,6 и 0,1 М растворов NaCl бернесситом сорбируются различные количества Cu (II). Целесообразно сопоставить величины сорбции в течение первых 10 мин взаимодействия, когда исходные растворы имеют близкие величины pH. В последовательности 0,1 М $\rightarrow$ 0,6 М растворы NaCl $\rightarrow$ морская вода в течение указанного интервала времени степень поглощения Cu (% от исходного количества равного 100 мкг/л) соответственно составляет 12; 56 и 80%. Выполненные расчеты показывают, что формы Cu(II) в изученных системах 0,1 и 0,6 М растворы NaCl различаются несущественно. Однако с ростом концентраций электролита сорбция Cu(II) существенно возрастает. В еще большей мере наблюдается усиление сорбции этого металла из морской воды, в состав которой помимо Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> входят такие ионы как Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Интерпретация столь сложных данных о влиянии главных ионов фонового электролита может быть выполнена на основе рассмотрения: 1) особенностей строения двойного электрического слоя на границе межфазного раздела раствор — сорбент; 2) современных представлений о структуре водных растворов электролитов и гидратации ионов, структурных особенностей воды близ границы раствор — твердая фаза; 3) особенностей поглощения Cu (II) и других тяжелых металлов, форм их нахождения в растворе, соотношений между различными видами сорбции: ионным обменом, физической сорбцией, специфической сорбцией, хемосорбцией.

О воздействии главных ионов электролитов на сорбцию Cu(II) гидроокислами марганца. Характерной чертой гидроокислов марганца, как и ряда других гидроокислов, является относительно высокая пористость приповерхностной зоны их частиц. Учитывая эти особенности, Я. Ликлема [42] экспериментально показал, что поверхностный заряд подобных веществ значительно превосходит заряд, который был бы образован лишь поверхностными активными центрами (преимущественно ОНгруппы), т. е. поверхностный заряд, так же как и противозаряд, не ограничен собственно поверхностью, но располагается в твердой фазе за этой поверхностью, поскольку поверхностный слой является пористым и проницаемым для некоторых ионов. Подчеркивается, что такой пористый двойной слой может быть проницаемым для определенных ионов, отличающихся кристаллохимическим сродством к твердой фазе, но не для молекул воды. Важно отметить, что распределение компонентов (в том числе главных ионов электролитов), оставшихся за предела ми данной системы, контролируется спецификой строения слоя Штерна [42].

Особенностью растворов электролитов является гидратация ионов с изменением структуры воды в структуру раствора. Различают две формы гидратации: ближнюю и дальнюю [5, 11, 15, 34, 35]. Наиболее существенна для понимания структуры растворов ближняя гидратация, в которой выделяются ионы положительно (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и др.) и отрицательно (K+, Cs+, Cl-, Br-, SO,<sup>2-</sup>) гидратированные. Установлено, что положительно гидратированные ионы характеризуются структуроупрочняющими свойствами, повышающими вязкость раствора, а отрицательно гидратированные ионы — структуроразрушающими, понижающими вязкость раствора, увеличивающими его электропроводность и усиливающими диффузию частиц [46]. Присутствие растворенного органического компонента (например, неполярных, гидрофобных компонентов, сложных спиртов и др.) [20] оказывает стабилизирующее воздействие на структуру водных растворов [26]. Это положение существенно для интерпретации вязкостных, структурных особенностей такого электролита, как морская вода, в которой неизменно присутствует растворенное органическое вещество (Солг до нескольких мг/л).

Вместе с тем ионы электролитов могут обладать высаливающим эффектом относительно тяжелых металлов системы [17, 16], что может приводить к значительному обезвоживанию сорбируемых компонентов, повышению их эффективной концентрации.

Важнейшее значение для понимания сорбционных процессов тяжелых металлов на гидроокислах имеют результаты исследований структуры граничного слоя воды у раздела твердая фаза — раствор [6, 31, 32], которая существенно отлична от структуры воды в объеме раствора. Методами ЯМР установлено [10], что в различных солевых формах ионообменников и растворах электролитов (на примере хлоридов) ионы с положительной и отрицательной гидратацией сравнительно одинаково взаимодействуют с молекулами воды как в объеме раствора, так и в адсорбированной фазе ионообменников. При этом отмечается отчетливое изменение структуры воды близ границы фазового раздела по сравнению со структурой воды в объеме. Работами последних лет [7, 10] подтверждена качественно разработанная ранее трехслойная модель граничной воды [31]. На примере Li- и Na-монтмориллонита [21] выделены три главных граничных слоя: 1) слой (10 Å) прочносвязанной, (адсорбционной) воды, контролируемый распределением активных центров поверхности твердой фазы; 2) промежуточный граничный слой (70— 90 Å), формируемый под влиянием поля поверхности и адсорбированных слоев воды; 3) слой (150—200 Å) осмотически связанной воды, обусловленной гидратацией обменных катионов, входящих в диффузную часть двойного электрического слоя. Очевидно, трехслойная модель граничной воды, количественно обоснованная на примере слоистых силикатов, может быть распространена и на гидроокислы марганца слоистой структуры, в частности 7 А манганат-бернессит [21], использовавшийся в наших опытах. Данная трехслойная модель может быть также справедлива и для значительного ряда окислов и гидроокислов. Например, для гидрофильных поверхностей типа кристаллического кварца [6] их структурирующее влияние на граничную воду оценивается в 200—300 А. Таким образом, явления поглощения ионов Cu(II), присутствующих в растворе электролита (включая морскую воду), преимущественно в форме гидроксокомплекса на 7 Å MnO<sub>2</sub> будет в существенной мере контролироваться отмеченными выше факторами. Вследствие развитой пористой поверхности частиц 7 Å MnO, и соответственно пористой структуры двойного электрического слоя ионы Cu(II) могут селективно гидролитически сорбироваться как на поверхности, так и в пористой части твердой фазы. Главные катионы электролита (в случае морской воды, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) могут фиксироваться как положительно гидратированные противононы в пределах слоя Штерна и в диффузной части двойного слоя. Наличие граничных слоев воды близ межфазного раздела твердое гело — раствор, отличающихся повышенной структурной упорядоченностью, вязкостью (на порядок выше, чем для воды в объеме) и во многих случаях плотностью (в частности, 2-й слой), способны препятствовать диффузному подтоку ионов Cu(II). Однако присутствие в растворе отрицательно гидратированных ионов (Cl-, SO, 2-) проявляется в разупорядочивающем их воздействии на структуру воды. Иными словами, присутствие отрицательно гидратированных ионов в растворе, прежде всего таких анионов, как Cl- и SO<sup>2-</sup>, приводит, с одной стороны, к уменьшению вязкости раствора и благоприятствует диффузии ионов тяжелых металлов в его объеме, а с другой — оказывает разрушающее воздействие на граничные слои воды, способствуя диффузному подтоку этих металлов непосредственно к поверхности поглотителя. Вместе с тем заметное место в усилении сорбции тяжелых металлов может принадлежать к высаливающему воздействию компонентов электролитов в объеме раствора, в частности таких положительно гидратированных ионов, как Na<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, в интервале относительно умеренных концентраций, например, морской воды. Конечной стадией такого взаимодействия язляется сорбционное накопление Cu(II). На поверхности (либо в пористой части твердого тела) в результате гидролитических реакций образуются прочносвязанные, нерастворимые гидроксокомплексы переходных металлов; за этой стадией вследствие старения следует дегидратация оксигидроокисных форм Cu(II) (либо иных тяжелых металлов) сорбированного слоя. Представляется, что подобный механизм позволяет непротиворечиво объяснить феномен существенного возрастания сорбции тяжелых металлов на гидроокислах в связи с увеличением концентрации электролитов в диапазоне их относительно низких и умеренных значений, столь характерных для природных вод.

# ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

О распределении Си в железомарганцевых конкрециях различных типов современных бассейнов. Исследованиями последнего десятилетия установлено, что железомарганцевые конкреции современных бассейнов ряда: озеро — внутренние моря — океаны (Атлантический — Индийский — Тихий) характеризуются резким возрастанием содержания тя-желых металлов, в частности меди [2, 28]. В этой же последовательности наблюдается заметное увеличение солености (минерализации) бассейновых вод от сотых — десятых долей (озера), через первые единицы (внутренние моря, эстуарии) до примерно 35%, как величины, характерной для стандартной океанской воды. Следует подчеркнуть, что в пределах каждого из отмеченных типов бассейнов наблюдаются определенные вариации минерализации вод, однако их амплитуда не выходит за пределы величин, типичных для этих водоемов [1, 8, 9, 12, 19, 22-25]. Важно отметить также, что формирование железомарганцевых конкреций является многофакторным процессом, в котором участвуют все геохимические параметры бассейна, контролирующие этот тип аутигенного минералообразования [2, 30, 34—36, 38, 40]. Конечной стадией геохимической истории меди, в данном контексте, является хемосорбционное взаимодействие компонентсодержащих растворов (иловых либо придонных вод) с гидроокислами марганца и железа. Следует полагать, что в механизме такого взаимодействия, основные черты которого рассмотрены выше, существенная роль принадлежит как компонентам электролитов (высаливающий эффект), так и в особенности отрицательно гидратированным главным ионам: Cl- и SO<sup>2-</sup> (структуроразрушающим компонентам раствора). Это положение может быть проиллюстрировано (табл. 2) на примере сопоставления трех регионов Балтийского моря (Финского, Рижского заливов и Центральной Балтики): с повышением солености воды (от 3,0 до 11,3<sup>9</sup>/00) заметно возрастает содержание Си в конкрециях (от 9.10-4 до 42.10-4%). В то же время различия концентраций Си в бассейновых водах этих регионов сравнительно невелики. Еще более разительны различия в величинах солености и содер-

| Содержание | Сцв | железомарга  | анцевых | конкрециях  | и величины | солености |
|------------|-----|--------------|---------|-------------|------------|-----------|
| -          | (ми | нерализации) | вод в   | современных | бассейнах  |           |

| Название бассейна  | Содержание Си в<br>Fe—Mn-конкрециях,<br>n·10 <sup>-4</sup> % среднее<br>(пределы содерж.) | Соленость, ‰                   | Число<br>проб | Литера-<br>турный<br>источник |
|--|---|--------------------------------|---------------|-------------------------------|
|  | Озера   |                                |               |                               |
| Виндермер и Аллсвотер, Шот-  | 12  | 0,1                            | 6             | [39]                          |
| Мичиган, залив Грин Бэй<br>Мичиган, залив Грин Бэй<br>Энинги-Лампи, Центральная Ка-<br>релия | 9<br>26<br>4  | 0,1<br>0,1<br>0,031            | 6<br>52<br>8  | [33]<br>[28]<br>[1]           |
| -  | Моря  |                                |               |                               |
| Балтийское:<br>Финский залив<br>Рижский залив  | 9 (3—20)<br>17 (1 —65)  | З<br>5,207 (Ом)<br>5,827 (40м) | 9<br>19       | [3,25]                        |
| Центральная Балтика  | 42 (17-100)   | 6,535 (0 м)                    | 25            |                               |
| Черное   | .37   | 11,341 (220 M)<br>16           | -             | [18]                          |
| ·  | Океаны  |                                | -             |                               |
| Атлантический<br>Индийский<br>Тихий  | 1090<br>2230<br>3660  | 35<br>  35<br>  35             |               | [29]                          |

жании Си в конкрециях между внутренними морями и океанами. Однако вариации в распределении Си в конкрециях контролируются наряду с соленостью (точнее структурными особенностями воды, как будет показано ниже) воздействием таких факторов, как интенсивность процессов биологической трансформации и диагенеза компонентов, поступающих в бассейн из эндогенных ѝ экзогенных источников.

# О СООТНОШЕНИИ МАКСИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ МИРОВОГО ОКЕАНА С ГЛУБИНОЙ

Исследованиями В. Э. Мак Келви и др. [43], Дж. Глэсби с соавт. [37] и другими авторами на основании обработки данных о концентрации меди и никеля в железомарганцевых конкрециях Мирового океана показано, что в распределении этих металлов намечаются определенные соотношения с глубиной бассейна: выше глубин 2900—3000 м весьма редко встречаются конкреции с содержанием Ni+Cu более 1%. Ниже этой пороговой глубины суммарные концентрации Ni+Cu возрастают, достигая максимума в Тихом океане в интервале глубин от 4800 до 5200 м, ниже этих глубин наблюдается уменьшение количеств данных металлов. Опубликованная информация [38, 40, 43] позволяет обратить внимание на то, что концентрации марганцевых конкреций, превышающие 13 кг/м<sup>2</sup>, распространены на глубинах более 3700 м. Выше отмечалась достаточно сложная геохимическая многофакторность процессов образования конкреционных руд, и в частности накопление в них ряда тяжелых металлов. Но вместе с тем такая сравнительно выраженная связь с определенными интервалами глубин океанов наводит на мысль о роли гидростатического давления в этих процессах.

В работе Р. Хорна [24] на основании обобщения результатов исследований различных авторов отмечается, что вязкость чистой и морской воды (с соленостью 35%) с ростом давления сначала уменьшается (по сравнению со значениями для этих же жидкостей при 1 атм.), затем проходит через минимум и возрастает, как в нормальном случае. Из анализа кривых зависимости вязкость — давление можно сделать вы-

вод, что отчетливое уменьшение относительной вязкости при температурах 4,04 и 0,84°С наступает при давлении примерно 300 кгс/см<sup>2</sup>. а область относительно широкого минимума приходится на интервал 500-600 кгс/см<sup>2</sup>. Выше отмечалось, что изменение вязкости довольно тесно коррелируется со степенью структурированности раствора. Авторы кластерной модели Г. Фрэнк и В. Вин [35] объясняют существование такого минимума как уменьшением мольной доли кластеров, так и сжатием пустот. Иными словами, минимум относительной вязкости морской воды в интервале давлений 500—600 кгс/см<sup>2</sup>, что примерно соответствует глубинам водной толщи в 5-6 км, может свидетельствовать о некотором разрушении структуры воды в растворе, а также обусловливает возрастание отрицательной гидратации ионов [41]. Эти данные согласуются с результатами изучения электропроводности электролитов, которая является обратной величиной вязкости [24]. Установлено, что по мере увеличения давления величины электропроводности растворов сильных электролитов типа 1:1 (например, NaCl), отнесенная к значению при 1 атм сначала возрастает, при давлении около 2000 кгс/см<sup>2</sup> проходит через максимум и затем уменьшается. Подчеркнем, что электролит этого типа является главным компонентом морской воды, которая, однако, представляет собой более сложную систему.

Таким образом, в океанах на глубинах около 5 км следует ожидать усиления диффузии тяжелых металлов (Сu, Ni и др.) в растворах морской воды, которые характеризуются пониженной вязкостью, известной деструкцией и относительно большей ролью отрицательно гидратированных ионов, что в целом благоприятствует более активному течению рассмотренного выше процесса хемосорбционного их накопления на гидроокислах марганца.

# РОЛЬ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГИДРООКИСЛАМИ МАРГАНЦА

О роли растворенного органического вещества (РОВ) в процессе, поглощения Fe(II) из морской воды бернесситом. Задача этих исследований заключалась в получении экспериментальных данных, освещающих механизм сорбции соединений Fe(II) 7 Å  $MnO_2$  (бернесситом) из морской воды в присутствии различных количеств органического компонента (цитрат-иона). Последний характеризуется значениями констант образования комплексных соединений  $K_{ofp}$ , близкими к наибольшей части соединений растворенного органического вещества (РОВ) морской воды. Особое внимание было обращено на распределение форм Fe(II) в растворе морской воды. Основные результаты этих исследований изложены в наших предыдущих работах [13, 14, 44, 45].

Выполненные расчетные и экспериментальные исследования по изучению динамики сорбции из морской воды Fe(II) бернесситом в присутствии органического компонента (лимонно-кислого натрия) позволяют установить ряд особенностей механизма поглощения.

1. Поведение Fe(II) в морской воде в присутствии различных количеств органического комплексообразователя определяется конкурирующими реакциями преимущественно между Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и цитрат-, сульфат- и хлорид-ионами. Главными формами Fe(II) в морской воде при pH 8,0—8,2 являются аква-, сульфат- и хлорид-ион.

2. В щелочной аэрированной среде Fe(II) окисляется в Fe(III). В присутствии бернессита скорость окисления увеличивается за счет окислительной функции 7 Å MnO<sub>2</sub>.

3. Скорость поглощения Fe(II) бернесситом контролируется концентрацией цитрат-иона. При низкой концентрации органического компонента окисленное железо переходит в труднорастворимую гидроокисную форму и поглощается бернесситом. При высоких концентрациях лимонно-кислого натрия Fe(III) связывается в комплексы с органическим веществом и остается в растворенном состоянии. Однако со временем закомплексованное органикой железо переходит в более устой чивую форму гидроокиси железа и поглощается активной поверхностью.

4. Процесс поглощения железа сопровождается относительным снижением pH раствора, что может быть обусловлено замещением противоионов на поверхности поглотителя различными ионными формами железа.

Полученные экспериментальные результаты позволяют объяснить ряд особенностей распределения железа в морской воде, в осадках и железомарганцевых конкрециях. В нашей работе [13] было показано, что относительно высокие концентрации растворенного железа в Мировом океане, в частности в районе подводных гор Сан-Пабло, в разломной зоне Гиббса, в районе Исландского плато, во многих участках Восточно-Тихоокеанского поднятия и в других областях, в значительной мере превышают значения средних его концентраций, равных 5 мкг/л. В тех случаях, когда гидротермальные растворы попадают в морскую среду с высоким содержанием РОВ (Сорг 4,5 мг/л), роль последнего проявляется достаточно ярко, а процесс перехода Fe(II)→Fe(III)→ →Fe(OH)<sub>x</sub><sup>3-x</sup> резко замедлен по сравнению с теми участками океана, где содержание РОВ сравнительно невелико. Вместе с тем существенная роль органического вещества в экстракции железа из основных вулканических материалов и компонентов осадков проявляется в резком обогащении иловых растворов и придонных вод металлорганическими формами тяжелых металлов. Растворенное железо и тяжелые металлы из придонной воды извлекаются в результате хемосорбционного взаимодействия, прежде всего с гидроокисными субстратами марганца и железа. Так, например, грандиозные залежи железомарганцевых конкреций в Северной приэкваториальной зоне Тихого океана. экваториальной зоне Индийского океана, южной субантарктической зоне представляют собой проектируемые на поверхность дна области высокой биологической продуктивности.

В условиях крайне низких концентраций РОВ происходит относительно быстрое формирование гидроксоформ Fe(III). Последние могут обладать высокой способностью к коагуляции, формированию взвешенных гидроокисных соединений железа, которые наряду с другими взвешенными компонентами морской воды отлагаются в осадках.

Роль растворенного органического вещества (цитрат-иона) в процессе сорбции Cu(II) из морской воды бернесситом (7 Å MnO<sub>2</sub>). Выше показано, что в основе процессов поглощения ряда переходных металлов (Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Pb и др.) в современных бассейнах лежат процессы, как правило, хемосорбционной природы, в ряде случаев сопровождающиеся автокаталитическим окислением. Подчеркивается важная роль POB в процессе сорбции переходных металлов. Эти исследования явились еще одним подтверждением плодотворности идей В. И. Вернадского об основополагающей роли органического вещества в геохимии океана. Задача исследований заключалась в получении экспериментальных данных о роли органического вещества в процессе сорбции Cu(II) на 7 Å MnO<sub>2</sub> в морской воде, а также в геологической интерпретации результатов для природных систем.

Выполненные исследования позволяют наметить основные положения к модели сорбции Cu (II) на 7 Å MnO<sub>2</sub> в морской воде в присутствин POB. Процесс поглощения Cu барнесситом из морской воды в присутствии различных количеств цитрат-иона может быть обобщенно представлен следующим образом. При низкой концентрации цитрат-иона медь находится преимущественно в форме аква-иона. В морской воде Cu (II) легко гидролизуется ( $pK_{Cu(OH)_2}=12,2$ ). Гидроксокомплекс поглощается поверхностью 7 Å MnO<sub>2</sub>. С увеличением концентрации цитрата натрия количество акваионов меди в исходном растворе заметно уменьшается, что соответственно приводит к изменению поглощения меди из морской воды. Чем ниже содержание аква-ионов Cu (II) в рабочем растворе, тем меньше количество поглощения меди на первом этапе. С увеличением концентрации цитрат-иона увеличивается количество меди,

связанной с органическим веществом. В морской воде устанавливается равновесие CuCit- асси (OH) 2°, при котором доминирующей формой становится гидроксоформа Ću(II), преимущественно поглощающаяся бернесситом. Чем выше концентрация CuCit-комплекса в исходном растворе, тем медленнее равновесие сдвигается вправо, что отражается в замедлении процесса поглощения Cu(II). Одновременно с этим процессом можно допустить определенную адсорбцию цитратного иона поверхностью окиси марганца. Цитрат-ион представляет собой полуфункциональный лиганд, содержащий три карбоксильных и одну ОН-группы и способен сорбироваться на поверхности поглотителя. Большое влияние на адсорбцию органических соединений гидроокисными поверхностями оказывает присутствие ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>. Экспериментальными исследованиями установлено, что в процессе сорбции из морской воды происходит снижение pH раствора вследствие обменного погло-щения ионов Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>. В то же время расчетами показано, что практически весь цитрат-ион расходуется на формирование комплексов с кальцием и магнием. Можно предположить, что у поверхности концентрируются CaCit- и MgCit-комплексы, где ионы Ca2+ и Mg2+ выполняют роль «мостиков» между поверхностью и органическим компонентом. Расположение цитрат-иона во внешней части у поверхности 7 Å МпО<sub>2</sub>, вероятно, увеличивает ее отрицательный заряд. На ранних этапах взаимодействия процесс поглощения органического комплекса временно препятствует поглощению меди из раствора. Наблюдается снижение скоростей поглощения меди, а количество поглощенной меди примерно постоянно. Следующий этап процесса поглощения связан с ростом сорбции меди, в котором определенная роль принадлежит нескомпенсированным функциональным группам органического вещества. Они образуют комплексные соединения с Cu2+ и CuOH+ и способствуют дополнительному поглощению меди. При этом предполагается формирование сложного поверхностного комплекса: бернессит — Са (Mg) — цитрат гидроксоформа меди. Реальность такого гидролитического накопления меди подтверждается данными изучения состава твердой фазы как на примере Cu, так и других элементов (Ni, Co).

Таким образом, в присутствии сравнительно высоких содержаний растворенного органического вещества с относительно умеренными значениями констант комплексообразования скорость сорбции Си может существенно снижаться за счет промежуточных этапов, в которых важная роль принадлежит поверхностным реакциям между поглотителем и органическим веществом.

В природных обстановках в течение длительного времени определенные количества поглощенного органического вещества могут окисляться под действием двуокиси марганца и других окислителей. Однако в случае аномально высоких количеств органического компонента в морской обстановке в процессе диагенеза железомарганцевых окисных конкреций могут формироваться рассеянные микровыделения сульфидных фаз ряда поглощенных металлов, в частности пирит FeS<sub>2</sub>, халькопирит CuFeS<sub>2</sub>, борнит Cu<sub>2</sub>S (Fe,Cu) S, ковеллин CuS.

Экспериментальные данные по сорбции Cu(II) 7 Å двуокисью марганца из морской воды с различными содержаниями комплексующего компонента. Выше была рассмотрена весьма многообразная роль растворенного органического вещества (POB). Оно способно связывать ионы металлов в комплексные соединения, участвовать в окислительновосстановительных процессах, а также функционировать как поверхностно-активное вещество. В зависимости от тех или иных свойств POB может в существенной мере влиять на процессы сорбции переходных и тяжелых металлов.

Задачей экспериментального исследования было изучение влияния концентрации РОВ, образующего относительно прочные комплексные соединения (pK>10), на сорбцию Cu(II) двуокисью марганца (7 Å MnO<sub>2</sub>). Известно, что в природной морской воде значительная часть Cu(II) связана в относительно прочные металлоорганические комплек-

сы. Вместе с тем сорбционное взаимодействие таких морских и иловых вод с гидроокислами марганца приводит к формированию рудных концентраций меди в железомарганцевых конкрециях.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ход процесса сорбции Си определяется тем, какие свойства РОВ в большей степени проявляются в данных условиях. В рассматриваемом эксперименте этилендиаминтетрацетат (ЭДТА) может проявлять свойства как поверхностно-активного вещества, так и довольно сильного комплексующего агента. Принимается, что, сорбируясь на поверхности 7 Å MnO<sub>2</sub>, ЭДТА может увеличивать число ее активных центров, что благоприятствует дополнительному поглощению ионов металла, в данном случае Cu (II).

Однако основной механизм сорбции Cu(II) на бернессите из морской воды характеризуется гидролитическими реакциями. Гидроксоформы Cu поглощаются непосредственно на поверхности 7 Å MnO<sub>2</sub>. Предполагается также поглощение определенных количеств Cu на модифицированной поверхности этого сорбента с возможным последующим образованием смешанного комплекса типа {Cu(OH)+HR<sup>3-</sup>} (Ca,Mg)MnO<sub>2</sub>, в котором ионы щелочноземельных металлов играют роль мостиков между поверхностью и органическим компонентом.

Сорбция меди бернесситом из морской воды, содержащей растворенное органическое вещество, представляет собой многостадийный процесс, главное место в котором принадлежит: 1) реакциям гидролиза и поглощению гидроксоформ металлов; 2) сорбции растворенного органического вещества поверхностью окиси; 3) дополнительному поглощению ионов металлов модифицированной поверхностью с образованием смешанного поверхностного комплекса. В природных обстановках в течение постседиментационных преобразований вследствие окислительновосстановительных процессов может происходить разрушение органического вещества и образование смешанных оксигидроокисных фаз. Стадия такого взаимодействия обычно наблюдается в железомарганцевых конкрециях, окисных металлоносных осадках.

\* \*

Проведенные исследования посвящены изучению механизма процесса формирования гидроокисных соединений переходных металлов на примере Мп, Fe, Ni, Co, Cu при взаимодействии компонентсодержащего раствора (морская вода, иловый раствор) с гидроокислами железа и марганца. Результаты этих опытов позволяют считать, что гидроокисные фазы аккумулируемых металлов формируются в результате многостадийного хемосорбционного взаимодействия гидролитической природы, нередко сопровождаемого для ряда металлов переменной валентности (Fe, Mn, Co, Ni и др.), автокаталитическим окислением на активных поверхностях. В начальные стадии этого процесса протекают собственно реакции сорбции (ионного обмена, гидролитического осаждения на межфазном контакте) с резко выраженным селективным поглощением переходных металлов. Главными причинами такой высокой селективности являются: высокое химическое (кристаллохимическое) сродство ионов поглотителя и сорбируемых металлов, гидролитические реакции в зоне межфазного контакта, каталитическое окисление ряда поглощенных металлов. Формирующиеся фазы в последующие этапы испытывают различные постседиментационные преобразования. Подобные единичные циклы могут последовательно многократно повторяться в течение геологически длительного времени.

Исследования показали также, что состав образующихся в результате такого автокаталитического, расширенно самовоспроизводящего процесса синтеза гидроокисных соединений переходных металлов контролируется рядом критических параметров. Наиболее активно процесс протекает в области слабощелочных значений рН [8, 20] и высоких величинах Еh при наличии свободного растворенного О<sub>2</sub>. Состав образующихся фаз определяется как величинами концентраций переходных металлов (в том числе и кинетическими параметрами), так и их соотношениями в компонентсодержащем растворе. Таким раствором главным образом является придонная морская вода, в которую растворенные металлы могут поставляться течением, во многих случаях диффузией из подстилающих осадков и другими путями, а также иловые растворы, диффундирующие к границе раздела осадок — вода, и нередко обогащающими аккумулируемыми металлами придонную воду.

Установлено, что минеральный состав соединений формируется вследствие оптимального соотношения скоростей двух основных стадий процесса: а) сорбционной (ионный обмен, гидролитическое накопление) и б) каталитического окисления (для ряда металлов переменной валентности). Причем первая стадия является в некоторых случаях определяющей: относительно высокие скорости процессов первой стадии приводят к блокированию процессов второй стадии.

Эксперименты по оценке влияния главных ионов морской воды показали, что при возрастании концентрации компонентов фонового электролита (0,1—0,6 М растворы NaCl, морская вода) происходит резкое усиление поглощения Cu(II) на 7 Å манганате (бернессите) соответственно в 5 и 7 раз.

Полученные результаты интерпретируются на основе данных об особенностях строения двойного электрического слоя на границе раздела твердая фаза — раствор и представлений о структурной роли ионов с положительной и отрицательной гидратацией. Ионы с положительной гидратацией (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) благоприятствуют явлениям высаливания и повышению эффективной концентрации поглощаемого металла (в данном случае Cu(II)). Ионы с отрицательной гидратацией (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и др.) способствуют разрушению граничного слоя воды с повышенной вязкостью, упорядоченной структурой у поверхности MnO<sub>2</sub>, разрыхлению внешней части двойного электрического слоя, что приводит к усилению диффузного подтока Cu(II), возрастанию хемосорбционного накопления этого металла.

Данная модель этого процесса позволяет объяснить важнейшие черты геохимии тяжелых металлов в современных бассейнах: например, существенное возрастание концентраций Cu, Ni, Pb и др. в железомарганцевых конкрециях ряда бассейнов с возрастающей соленостью воды от озерных водоемов, внутренних морей до Тихого океана. В Мировом океане формирование конкреционных руд с максимальными концентрациями Cu и Ni на глубинах около 5000 м обусловлено эффектом давления, приводящего к снижению относительной вязкости, структурной разупорядоченности морской воды. Эти изменения благоприятствуют усилению диффузии тяжелых металлов, возрастанию их хемосорбции гидроокислами марганца и железа. В экспериментах по изучению механизма поглощения Fe(II) бернесситом из морской воды в присутствии различных количеств комплексующего компонента (лимонно-кислого натрия) установлено, что железо присутствует в виде аква-, сульфат- и хлорид-ионов. В щелочной аэрированной среде растворенный кислород окисляет Fe(II) в Fe(III). В присутствии органического вещества Fe(III) удерживается в воде в растворенном состоянии, постепенно переходя в более устойчивую гидроксоформу Fe(III), которая и поглощается бернесситом. Скорость такого перехода зависит от концентрации органического компонента.

Изучение сорбции Cu(II) на 7 Å MnO<sub>2</sub> из морской воды в присутствии различных концентраций цитрата натрия как обобщенного аналога растворенного органического вещества морской воды показало, что цитратион оказывает существенное влияние на кинетику поглощения Cu(II). Расчетами установлено, что даже при относительно высоких (C<sub>орг</sub> 140 мг/л) концентрациях данного комплексообразователя в растворе морской воды преобладают неорганические формы меди: Cu(OH)<sub>2</sub> 78%, CuOH<sup>+</sup> 45%, CuCl<sup>+</sup> 2,6%. Сорбция меди является сложным многостадийным процессом, в результате которого происходят гидролитическое

накопление с формированием гидроокисных фаз, модификация поверхности за счет органического компонента и дополнительная сорбция мели с образованием сложного поверхностного комплекса.

Экспериментальное изучение влияния различных концентраций растворенного органического вещества (РОВ), образующего относительно прочные комплексные соединения с переходными металлами (pK>10) на сорбцию меди двуокисью марганца дает основание считать, что данный процесс в существенной мере контролируется количеством РОВ (на примере ЭДТА). Сорбция меди бернесситом из морской воды, содержащей РОВ, как было показано выше, представляет многостадийный процесс. В природных обстановках в течение постседиментационных преобразований вследствие окислительно-восстановительных процессов может происходить разрушение органического вещества и дополнительное образование оксигидроокисных фаз в общей окисной массе конкреций, корок или металлоносного осадка.

#### Литература

- 1. Варенцов И. М. О главных аспектах формирования железомарганцевых руд в современных бассейнах//Минеральные месторождения. (Докл. сов. геологов на Меж-дународном геол. конгрессе, 24-я сессия). М.: Наука, 1972. С. 158—173.
- 2. Варенцов И. М. Геохимия переходных металлов в процессе формирования железо-марганцевых руд в современных бассейнах.//Минеральные месторождения. (Докл. сов. геологов на Международном геол. конгрессе, 25-я сессия). М.: Наука, 1976. C. 79—96.
- Варенцов И. М., Блажчишин А. И. Железомарганцевые конкреции.//Геология Балтийского моря. Вильнюс: Мокслас, 1976. С. 307—348.
   Варенцов И. М., Зайцева Л. В., Путилина В. С. Экспериментальные исследования главных ионов морской воды в процессе поглощения Cu(II) гидроокислами марганца - к геохимии формирования полиметаллических конкреционных руд в современ-
- ных бассейнах.//Геохимия. 1985. № 5. С. 710—722. 5. Вдовенко В. М., Гуриков Ю. В., Легин Е. К. Термодинамика двухструктурной мо-дели воды. Температурная зависимость термодинамических свойств льдоподобной и разупорядоченной структур.//Журн. структур. химии. 1967. Т. 8. С. 403—407.
- 6. Дерягин Б. В. Основные задачи исследований в области поверхностных сил.//Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. М.: Наука, 1983. С. 3—12. 7. Ефремов И. Ф., Воронина Л. А., Самигуллина Г. В. Полиморфизм граничных жид-
- ких слоев и проблема лиофилизации поверхности.//Химия и технология воды. 1980. Т. 2. № 6. С. 525—532. 8. Иваненков В. П. Основной солевой состав вод океана.//Химия океана. Т. І. М.: Наука, 1979. С. 43—47.
- 9. Иваненков В. П., Чернякова А. М., Гусарова А. Н., Сапожников В. В. Типизация вод и химико-океанографическое районирование Мирового океана.//Химия океана. Т. І. М.: Наука, 1979. С. 75—84. 10. Манк. В. В., Овчаренко Ф. Д., Маляренко А. В. Радноспектроскопическое исследо-
- вание строения граничных слоев воды.//Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. М.: Наука, 1983. С. 126-131.
- 11. Михайлов И. Г., Сырников Ю. П. О влиянии ионов на структуру воды.//Журн. структур. химин. 1960. Т. 1. С. 12—27.
- Мосевич В. А. Изменчивость ионого состава поверхностных вод Карельского перешейка. //Озера Карельского перешейка. Лимнология и методика исследований. М.; Л.: Наука, 1954. С. 3—15.
   Путилина В. С., Варенцов И. М. Железо в водах Северной Атлантики.//Геология н
- 13. Путилина В. С., Баренцов И. М. Указов в водах ссерной Измантики// сомония и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 244—252.
   14. Путилина В. С., Варенцов И. М. О роли органического компонента в процессе по-глощения железа (II) двуокисью марганца из морской воды (экспериментальные данные к модели формирования железомарганцевых руд в современных бассейнах).//Геохимия. 1984. № 9. С. 1352-1363.
- Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. I. Общие вопросы.// Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. С. 15-23.
   Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. II. Зависимость обез-т. Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. II. Зависимость обез-т. Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. II. Зависимость обез-т. Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. II. Зависимость обез-т. Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. II. Зависимость обез-т. Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. II. Зависимость обез-т. Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. II. Зависимость обез-т. Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. II. Зависимость обез-т. Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. II. Зависимость обез-ная в структур.
- воживания и оводнения от гидратации высаливаемого катиона.//Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. С. 175—178.
- 18. Севастьянов В. Ф., Волков И. И. Перераспределение химических элементов в окисленном слое осадков Черного моря и формирование железомарганцевых конкреций.//Тр. ИОАН СССР. 1967. Т. 83. С. 135—152.
- 19. Степанов В. И. Закономерности распределения солености.//Химия океана. Т. І. М.: Наука, 1979. С. 58-75.
- 20. Стунжас П. А. Структура воды и свойства воды и водных растворов.//Химия океана. Т. І. М.: Наука, 1979. С. 11—42.

74

- Тарасевич Ю. И. О структуре граничных слоев воды в минеральных дисперсиях.// Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. М.: Наука, 1983. С. 147—151.
   Форш-Меншуткина Т. Б. Гидрохимия Онежского озера. Общая минерализация и
- основной ионный состав воды.//Гидрогеохимия Онежского озера и его притоков. Л.: Наука, 1973. С. 132—175.
- 23. Хатчинсон Д. Лимнология. Географические, геофизические и химические характеристики озер. М.: Прогресс, 1969. 592 с.
- Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М.: Мир, 1972. 24. 398 c.
- 25. Черновская Е. Н., Пастухова Н. М., Буйневич А. Г. и др. Гидрохимический режим Балтийского моря. Л.: Гидрометеоиздат, 1965. 156 с.
- 26. Ястремский П. С., Самойлов О. Я. Стабилизация структуры водных растворов молекулами неэлектролита и диэлектрическая проницаемость.//Журн. структур. химии.
- 1963. T. 4. C 844-849.
  27. Balistrieri L. S., Murray J. L. The adsorption of Cu, Pb, Zn and Cd on goethite from major ion seawater//Geochim. et cosmochim. acta. 1982. V. 46. P. 1253-1265.
- 28. Calvert S. E., Price N. B. Shallow water, continental margin and lacustrine nodules: distribution and geochemistry//Marine manganese deposits. Amsterdam: Elsevier, 1977. P. 55-86.
- 29. Cronan D. S. Regional geochemistry of ferromanganese nodules in the World Ocean// Ferromanganese deposits on the ocean floor. N. Y.: Lamont-Doherty Geological Observatory, National Science Foundation. 1972. P. 19-30.
- 30. Cronan D. S. Underwater minerals. London; N. Y.: Acad. Press, 1980. 362 p.
- Drost-Hansen W. Structure of water near solid interfaces//Industr. and Engng Chem. 1969. V. 61. № 11. P. 10-47.
   Drost-Hansen W. Effects of vicinal water on colloidal stability and sedimentation
- processes//J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 58. № 2. P. 251-262.

- Bernstein, C. Callender E. Minor element geochemistry of Lake Michigan ferromanganese nodules//Earth Planet. Sci. Lett. 1970. V. 8 P. 97-100.
   Frank H. S. The structure of water//Federat. Proc. 1965. V. 24. № 2. P. 1-11.
   Frank H. S., Wen W. Y. (III) Ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure//Discuss. Faraday Soc. 1957. V. 24. P. 133-140.
- 36. Giovanoli R. On Natural and synthetic manganese nodules//Geology and Geochemistry of Manganese, V. 1. Budapest: Publ. House of the Hungarian Acad. Sci., 1980. P. 159-202,
- 37. Glasby G. P., Stroffere P., Sionlas e. a. Manganese nodule formation in the Pacific Ocean: a general theory//Geo Marine Lett. 1982. V. 2. P. 47—53.
- Glasby G. P., Thijssen T. Control of the mineralogy and composition of marine man-ganese nodules by the supply of divalent transition metal ion//Neues Jahrb. Mineral. Abhandl. 1982. V. 145. № 3. P. 291-307.
   Gorham E., Swaine D. J. The influence of oxidizing and reducing conditions upon
- the distribution of some element in lake sediments in lake sedimentations//Limnol., Oceanogr. 1965. V. 10. P. 268-279.
  40. Halbach P., Scherhag C., Hebisch U., Marchig V. Geochemical and mineralogical con-
- trol of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean//Mineral. Deposita. 1981. V. 16. P. 59-84.
- 41. Horne R. A. A modification of Walden's rule applicable to the electric conductance of aqueons electrolytic solution under pressure//Nature. 1963. V. 100. P. 418-419.
  42. Lyklema J. The electrical double layer on oxides//Croatica chemica acta. 1971. V. 43. P. 249-260.
- 43. McKelvey V. E., Wright N. A., Bowen R. W. Analysis of the World distribution of metal-rich subsea manganese nodules//Geol. Surv. Circular 886. Alexandria: VA U.S. Geol. Surv., 1983. 55 p. 44. Putilina V. S., Varentsov I. M. Interaction between organic matter and heavy metals
- in the waters of Recent Basins a review of the current state of the problem//Chem. Erde. 1980. V. 39. P. 298-310.
- 45. Putilina V. S., Varentsov I. M. Experimental study of the processes of ferromanganese ore formation in recent basins: sorption of iron (II) by manganese dioxide from seawater in the presence of an organic complexing agent//Chem. Erde. 1983. V. 42. P. 321-337.
- 46. Samoilov O. Ya. Residence time of ionic hydration//Water and aqueons solutions/Ed. Horne R. A. N. Y., 1972. P. 597-611.
- 47. Varentsov I. M., Zaitseva L. V., Putilina V. S. On the Geochemistry of nodular polymetallic ore formation in Recent basins: experimental data on the role of Major ions of seawater in the process of copper sorption by manganese hydroxodes//Chem. Erde. 1985, V. 44. P. 193-225.

Геологический институт АН СССР, Москва

Поступила в редакцию 29.V.1987

# ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ № 5, 1988

УДК 550.4:551.35(268)

# ЗОЛОТО И ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ГОЛОЦЕНОВЫХ ОСАДКАХ БЕРИНГОВА МОРЯ

## ПАШКОВА Е. А., ДАНИЛОВА Е. А., ЛЮЦАРЕВ С. В., ЛЕВИТАН М. А.

С использованием нейтронно-активационного анализа исследовано распределение Аи в колонках донных осадков северо-западного шельфа, Алеутской и Командорской впадин Берингова моря. Показано, что в наибольшей степени концентрируют золото осадки с высоким содержанием органического углерода. Накопление золота происходит вследствие его связывания органическим веществом на стадии седиментогенеза. Диагенез приводит к трансформации связей между золотом и органическим веществом, перераспределению золота в толще осадков и концентрированию в зонах сульфидообразования.

Повышенный интерес к терригенно- и кремнисто-углеродистым формациям морского генезиса определяется связью с ними месторождений руд Cu, Mn, W, V, U, а также Au.

Многие авторы указывают на возможность образования золоторудных месторождений подобного типа за счет первично-осадочного хемогенного золота. В основе осадочной гипотезы лежит представление об изначальном (сингенетичном) обогащении золотом морских осадочных толщ с высоким содержанием органического вещества (OB).

Принципиальная возможность обогащения подтверждается результатами лабораторных экспериментов по изучению влияния некоторых отдельных факторов на поведение золота в седиментогенезе. Реальная возможность может быть доказана лишь с учетом многообразия процессов, протекающих в природной морской среде — сложной поликомпоцентной биогеохимической системе. Один из путей решения проблемы установление факта и условий возникновения первичного обогащения тонкодисперсным (хемогенным) золотом морских углеродистых осадочных комплексов на начальных этапах современного морского осадкообразования.

В качестве объекта для подобного рода исследований избраны голоценовые осадки северной половины Берингова моря. Выбор района исследований обусловлен удачным сочетанием благоприятных факторов: расположением в пределах современного образования терригенных и кремнистых морских илов, высокой биопродуктивностью вод, близостью источника сноса золота (мезозойские золотоносные формации Чукотки и Аляски).

Нами изучено распределение золота и органического углерода (С<sub>орг</sub>) в дночерпательных пробах и колонках донных осадков северо-западного шельфа, нижней части прилегающего к нему континентального склона, центральных частей Алеутской и Командорской котловин. Пробы осадков отобраны во время экспедиции 29-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев». Глубина проникновения в толщу донных осадков достигла 520 см.

Содержание  $C_{opr}$  определяли на борту судна экспрессным методом в экспедиционных условиях [8], воспроизводимость метода  $\pm 0.02$  абс. % при содержании  $C_{opr}$  1—2%. Золото определяли методом инструментальной нейтронной активации, чувствительность  $2 \cdot 10^{-10}$  г Au, воспроизводимость  $\pm 7$ —8 отн. %.

Обзор литературы показывает, что систематического исследования золота в морских осадках не проводилось. По данным нейтронно-активационного изучения Au в верхнем (0— 10 см) слое осадков северной части Атлантического океана, Балтийского, Черного, Средиземного, Восточно-Сибирского, Чукотского, Японского морей [2, 9], среднее содержание золота в морских осадках составляет 1,3—6,0 мг/т, т. е. близко к кларку золота в осадочных породах. Согласно нашим данным, содержание золота в исследованных осадках Берингова моря колеблется в широком интервале: от 5 до 170 мг/т, при этом среднее содержание (по 83 пробам) составляет 45,7 мг/т, почти на порядок превышая содержание Au в большинстве приконтинентальных морских осадков и кларк золота в осадочных породах.

Мы попытались оценить в первом приближении взаимосвязь Au и C<sub>орг</sub>, разбив весь массив полученных данных на выборки с возрастающим интервальным содержанием C<sub>орг</sub> (с произвольно выбранным ранговым шагом 0,25% C<sub>орг</sub>). Распределение Au и C<sub>орг</sub> в выборках аппроксимируется нормальным законом. В табл. 1 приведены величины средних содержаний Au и C<sub>орг</sub> и средних квадратичных отклонений S.

Оказалось, что все исследуемые осадки могут быть разделены на две большие группы<sup>1</sup>, различающиеся по содержанию Au и C<sub>орг</sub> соответственно: 1) 26,8—36,2 мг/т и <0,75%; Ацмг/т

2) от 57,0 до 62,5 мг/т и >0,75% (фиг. 1). Таким образом, осадки с наиболее высоким содержанием Аи характеризуются б

повышенным содержанием  $C_{opr}$ . Отметим, что в этом случае, как и во всех аналогичных последующих, гипотезы о равенстве (или неравенстве) выборочных средних проверены с использованием параметрического критерия Стьюдента на уровне доверительной вероятности 0,95.

С целью детального исследования повышенных содержаний Au в связи с повышенными содержаниями Сорг комплексно рассмотрим распределение этих элементов в разных типах осадков шельфовой и глубоководной областей Берингова моря. В боль-



Распределение Аи и Сорг в осадках шельфа. На фиг. 2 показано распределение Аи и Сорг по разрезу осадков шельфа. Станции 2548, 2561 и 2562 (глубина дна соответственно 96, 150 и 118 м) расположены в пределах центральной части северо-западного шельфа Берингова моря, в области преимущественного развития тонких терригенных осадков (обломочно-глинистых и глинисто-обломочных пелитовых и алеврито-пелитовых илов), с которой совпадает область максимального содержания ОВ в осадках шельфа [7].

Таблица 1

.

| Интервал содержаний<br>С <sub>орг</sub> , %                | Число оп-<br>ределений | С <sub>орг</sub> , % | S <sub>Copr</sub> | Аи, мг/т | S <sub>Au</sub> |
|--|------------------------|----------------------|-------------------|----------|-----------------|
| $0,25-0,5 \\ 0,5-0,75 \\ 0,75-1,0 \\ 1,0-1,25 \\ 1,25-1,8$ | 19                     | 0,38                 | 0,06              | 36,2     | 2,24            |
|  | 22                     | 0,61                 | 0,06              | 26,8     | 1,59            |
|  | 19                     | 0,87                 | 0,08              | 60,5     | 3,36            |
|  | 13                     | 1,11                 | 0,09              | 57,0     | 3,23            |
|  | 12                     | 1,54                 | 0,22              | 62,5     | 5,82            |

Среднее содержание Аи и Соорг в осадках Берингова моря

<sup>1</sup> В отдельных выборках внутри этих групп различия в содержании Au статистически незначимы.



Фиг. 1. Зависимость среднего содержания Au от среднего содержания Copr в осадках Берингова моря (в выборках из 83 проб с возрастающим интервальным содержанием Copr)



Фиг. 2. Распределение Ац и Сорг в колонках осадков северо-западного шельфа Берингова моря 1 — пески; 2 — алевриты; 3 — алеврито-пелитовые илы; 4 — пелитовые илы; 5—диатомовые песчанистые алевриты. Сплошной линией показано содержание Ац, пунктирной — Сорг Среднее содержание Au и С<sub>орг</sub> в основных типах осадков северо-западного шельфа Берингова моря

| Тип осадка  | Число оп-<br>ределений | Аи, мг/т | S <sub>Au</sub> | С <sub>орг</sub> , % | s <sub>Copr</sub> |
|---|------------------------|----------|-----------------|----------------------|-------------------|
| Терригенные обломочно-глинистые<br>и глинисто-обломочные пелитовые и<br>алеврито-пелитовые илы центрального<br>шельфа | 17                     | 65,7     | 4,82            | 1,34                 | 0,37              |
| Терригенные обломочные пелитовые и<br>алеврито-пелитовые илы внешнего<br>шельфа                                       | 8                      | 31,0     | 0,73            | 0,62                 | 0,03              |
| Терригенные песчанистые алевриты и<br>пески центрального и внешнего шель-<br>фов                                      | 10                     | 27,3     | 1,77            | 0,60                 | 0,10              |

Таблица З

Среднее содержание Аи и С<sub>орг</sub> в основных типах глубоководных осадков Берингова моря

| Тип осадка   | Число оп-<br>ределений | Аи, мг/т | S <sub>Au</sub> | C <sub>opr</sub> ,<br>% | s <sub>Copr</sub> |
|--|------------------------|----------|-----------------|-------------------------|-------------------|
| Терригенные пелитовые и алеврито-<br>пелитовые илы подножия континенталь-<br>ного склона (Алеутская впадина) | 8                      | 65,0     | 5,79            | 0,81                    | 0,24              |
| Диатомовые илы Алеутской впади-<br>ны  | 16                     | 57,6     | 3,37            | 0,97                    | 0,11              |
| Прослои вулканического материала<br>в центральной части Алеутской впади-<br>ны                               | 7                      | 18,2     | 1,96            | 0,46                    | 0,17              |
| Пелитовые илы и глины Командор-<br>ской впадины  | 14                     | 33,5     | 1,29            | 0,42                    | 0,09              |

Станция 2553 (глубина дна 210 м) находится на внешней части шельфа, вскрытые здесь терригенные отложения отличаются низким содержанием  $C_{opr}$ , что объясняется перемывом и переотложением осадкою в этой области.

Средние содержания Au и C<sub>орг</sub> в основных типах осадков шельфа, критериями для выделения которых служили вещественный состав, содержание C<sub>орг</sub> (см. табл. 1) и приуроченность к определенным фациальным зонам, приведены в табл. 2. Распределение Au и C<sub>орг</sub> внутри выборок аппроксимируется нормальным законом.

Наиболее высоким (65,7 мг/т) содержанием Au обладают терригенные пелитовые и алеврито-пелитовые илы центральной области шельфа с максимальным (1,34%) содержанием Сорг.

В тонких терригенных илах внешнего шельфа, а также в песках и песчанистых алевритах центрального и внешнего шельфов содержание Au и  $C_{opr}$  почти вдвое ниже: 27,3—31,0 мг/т и 0,60—0,62% соответственно.

Итак, в районе северо-западного шельфа Берингова моря области максимальных содержаний Au и C<sub>орг</sub> совпадают и приурочены к зоне преимущественного развития тонких терригенных илов центрального шельфа.

Распределение Аи и Сорг в осадках пелагиали. Распределение Аи и Сорг в осадках показано на фиг. 3. Колонки осадков на станциях 2578 и 2579 (глубина дна соответственно 3250 и 2895 м) отобраны в области больших подводных оползней у подножия континентального склона,



Фиг. 3. Распределение Аи и Сорг в колонках осадков Алеутской и Командорской впадин Берингова моря 1 — алевриты; 2 — алевритопелитовые илы; 3 — пелитовые илы; 4 — кремнисто-глинистые пелитовые илы; 5 — диатомовые илы; 6 — губково-диатомовые илы; 7 — горизонты уплотнения подводной эрозии «hard ground»; 8 — прослои вулканического материала. Сплошной линией показано содержание Аи, пунктирной — Сорг

105
примыкающего к северо-западному шельфу. В основании колонок вскрыты терригенные осадки, представленные обломочно-глинистыми алеврито-пелитовыми и глинистыми пелитовыми илами. Верхняя часть разреза слагается слабокремнисто-глинистыми и диатомовыми пелитовыми илами (по данным механического анализа содержание пелитовой фракции составляет 92—98%).

Колонки осадков станций 2599 и 2600 (глубина дна соответственно 3870 и 3790 м) отобраны в центральной части Алеутской впадины,



Фиг. 4. Зависимость среднего содержания Аш от среднего содержания Сорг в основных типах осадков Берингова моря

в зоне накопления диатомовых илов (в илах встречаются прослои вулканического материала).

Отложения, вскрытые колонкой (ст. 2590) в центральной части Командорской впадины, отобраны с вершины изолированной (островной) подводной горы. По данным диатомового анализа, возраст верхних 40 см осадков плейстоценовый, ниже 40 см — верхнеплиоценовый. Осадки представлены переслаиванием глинистых илов, постепенно уплотняющихся вниз по разрезу, с горизонтами «hard ground», сложенными сухими комковатыми глинами.

Средние содержания Au и C<sub>орг</sub> в основных типах осадков глубоководья приведены в табл. 3. Au и C<sub>орг</sub> в составленных выборках распределены нормально. В осадках глубоководья, как и в осадках шельфа, золотом обогащены осадки с высоким содержанием C<sub>орг</sub>. К ним относятся тонкие терригенные осадки

подножия континентального склона, а также диатомовые илы Алеутской впадины. Содержание Au составляет 57,6—65,0 мг/т, С<sub>орг</sub> 0,81—0,97%. В пелитовых илах и глинах Командорской впадины, а также в прослоях вулканического материала в Алеутской впадине содержание Au падает до 18,2—33,5 мг/т, одновременно С<sub>орг</sub>— до 0,42—0,46%.

На фиг. 4 показана зависимость среднего содержания Au в основных типах осадков Берингова моря от среднего содержания  $C_{opr}$ . В наибольшей степени концентрируют Au осадки с высоким (0,81—1,34%) содержанием  $C_{opr}$ — тонкие терригенные илы центральной части северо-западного шельфа и подножия примыкающего к нему континентального склона, а также диатомовые илы Алеутской впадины. В этой группе осадков содержание Au составляет 57,6—65,7 мг/т. В группе осадков других типов, общим для которых является низкое (0,42—0,62%) содержание  $C_{opr}$ , концентрация Au в 2—3 раза меньше (18,2—33,5 мг/т).

Таким образом, наблюдается общая прямая корреляционная зависимость среднего содержания Au от среднего содержания  $C_{opr}$  по разрезу осадков, отражающая процессы, происходящие на стадии седиментогенеза. Этот вывод согласуется с литературными данными [2, 9], в которых отмечается прямая связь между содержаниями Au и  $C_{opr}$  в верхнем (0—10 см) слое морских осадков.

Однако само по себе накопление OB, происходящее примерно в тех же размерах, что и в Беринговом море, как явствует из этих же литературных источников, не приводит к появлению надфонового содержания Au, происходит лишь увеличение его содержания в пределах кларка. Очевидно, существуют еще и другие причины появления высоких концентраций Au в морских осадках, обогащенных OB. Так как содержание Au даже в «бедных» им осадках Берингова моря превышает его содержание в осадках других морей, одной из главных причин накопления золота является, по-видимому, существование источника поступления повышенных его количеств в область осадконакопления. Наиболее же действенный механизм аккумуляции Au «работает» в зонах максимального обогащения осадков OB. Наш вывод согласуется с мнением H. M. Страхова [13] по аналогичному поводу — о концентрировании Mo, Со, Ni, Cu и других элементов под влиянием сероводородного заражения наддонной воды Черного моря. Так, например, H. M. Страхов считает, что само по себе сероводородное заражение, если нет интенсивного питания бассейна Mo, Co, Ni, Cu и другими элементами, рудообразующим фактором быть не может; как правило, осадочное рудообразование есть процесс, прежде всего сопряженный с интенсивной подачей в бассейн рудных элементов.

По-видимому, сущность механизма накопления Au в осадках, обогащенных OB, заключается в связывании его при седиментации осадков (или еще ранее, на путях миграции) аллохтонным и автохтонным OB.

Результаты исследований последних лет дают серьезные основания для предположения о возможности возникновения прочных связей между Au и природным OB. Так, экспериментально доказана способность природных гумусовых кислот к образованию стабильных комплексных соединений с Au [5, 12]. В результате экспериментов [14] установлено, что гумусовым кислотам принадлежит основная роль в процессе сорбции растворенного золота морскими илами. Золото концентрируется на морских илах вследствие реакции с гумусовыми кислотами, входящими в состав осадков, а также в результате взаимодействия Au и гумусовых кислот в морской воде и последующей сорбции их глинистыми частицами осадков.

В осадках Берингова моря гумусовые кислоты составляют в среднем около 26% С<sub>орг</sub> [3]. Распределение их в осадках тесно связано с распределением С<sub>орг</sub>, зависимость между ними близка к линейной. В соответствии с изложенным именно гумусовые кислоты могли активно участвовать в процессах накопления Au в углеродистых осадках Берингова моря.

Прямым доказательством существования химической связи Au и OB служат результаты изучения форм нахождения Au в верхнем слое осадков центральной части северо-западного шельфа Берингова моря [1]: с выделенной из осадков смесью гуминовых и фульвокислот связано до 40% от общего содержания Au в осадке. Имеются данные о том, что концентрировать Au способна асфальтеновая фракция битумондов [4]. В осадках Берингова моря битумы составляют от 2 до 10% OB. Преобладающим компонентом их группового состава являются асфальтены [3]. Возможно, некоторая часть Au в осадках связана и с ними.

Диагенетическое перераспределение золота. При анализе совместного распределения Au и C<sub>орг</sub> установлено отсутствие корреляционной зависимости между их отдельными содержаниями как по разрезу, так и в выделенных нами основных типах осадков шельфа и глубоководья (за исключением диатомовых илов Алеутской впадины, где отмечено наличие прямой корреляционной зависимости между Au и C<sub>орг</sub>).

Отсутствие корреляции между содержаниями Au и  $C_{opr}$  в терригенных осадках с низким содержанием  $C_{opr}$  закономерно, поскольку преимущественной формой нахождения в них является, по-видимому, кластогенная. Отсутствие же корреляции в тех типах терригенных осадков, которые способны к накоплению хемогенно-осадочного золота, свидетельствует о том, что в диагенезе происходит нарушение сложившихся на стадии седиментации связей между Au и  $C_{opr}$ .

Диагенетические затраты  $C_{opr}$  в осадках Берингова моря составляют от 8 до 46% [3, 8]. При этом устанавливается наличие положительной корреляции между концентрациями остаточного  $C_{opr}$  и диагенетическими потерями его, т. е. интенсивно идущее преобразование осадков с высоким содержанием  $C_{opr}$  и вялый ход диагенеза в осадках с низким его содержанием.

В диатомовых илах Алеутской котловины малая интенсивность диагенеза не соответствует довольно высокому (см. табл. 3) содержанию С<sub>орг</sub>, так как значительная часть ОВ в осадках такого типа является как бы «законсервированной», присутствует в виде единого органоминерального комплекса с биогенным кремневым материалом и мало доступна бактериальной деструкции [10]. Здесь значительного нарушения связи Au с OB в диагенезе не происходит, что и выражается в наличии положительной статистически значимой корреляционной зависимости между Au и C<sub>opr</sub> ( $r_{s\%} = 0,7$  для выборки из 11 проб). Нельзя отрицать и возможность существования качественно иной, более прочной связи Au с автохтонным OB.

Интенсивно идущий в осадках с высоким содержанием Сорг диагенез отражается на характере распределения Au. На фиг. 5 показана четкая зависимость стандарта Au от среднего содержания Сорг в осадке, которая расшифровывается следующим образом: по мере повышения содержания Сорг растет интенсивность диагенеза, что приводит к увеличению степени неравномерности распределения Au в осадке.

Среднее содержание золота в общем массиве данных составляет, как упоминалось выше, 45,7 мг/т (стандарт 3,49 мг/т). При использовании простых критериев для выделения аномальных содержаний: Саном 2



Фиг. 5. Зависимость среднего квадратичного отклонения Au от среднего содержания Сорг в основных типах осадков Берингова моря  $= \overline{X} \pm 2S$ ,  $C_{ahon,3} = \overline{X} \pm 3S$  получается, что аномальные значения Au встречаются лишь в тех типах осадков, в которых накапливается хемогенно-осадочное золото. Отмечается отсутствие аномальных содержаний Au в группе осадков с наиболее низкими средними содержаниями  $C_{opr}$ . Следовательно, интенсивное эдиагенетическое преобразование осадков приводит к перераспределению Au и его концентрированию.

Хорошей иллюстрацией этому является сравнительный характер распределения золота в осадках колонок двух станций (см. фиг. 2). Отложения станции 2548 характеризуются наиболее высокими содержаниями Сорг среди рассматриваемых отложений

и находятся в зоне максимального развития диагенеза, что фиксируется по наличию ярко выраженных пятнистых диагенетических текстур, обусловленных черными примазками гидротроилита и других аутигенных сульфидов железа. В осадках этой станции содержания Аи колеблются в широком интервале значений, оно неравномерно распределено по разрезу, имеются аномально высокие его концентрации. Осадки станции 2553 обладают минимальным содержанием Сорг. Диагенетические текстуры, обусловленные примазками гидротроилита, здесь отсутствуют. Содержания золота располагаются в узком интервале значений, аномальные его концентрации отсутствуют.

Вероятным механизмом концентрирования Au является его активная сорбция на аутигенных сульфидах железа, образующихся в ходе диагенеза. Об этом свидетельствует приуроченность аномальных содержаний золота в толщах осадков, аккумулирующих именно хемогенное золото, к тем слоям, в которых отмечается присутствие значительных количеств пирита или развитие диагенетических текстур, обусловленных массовым развитием гидротроилита, что хорошо иллюстрируется данными по колонке осадков станции 2561 (табл. 4). Вероятно, в процессе диагенеза происходит частичный переход Au из осадка (аллохтонного и автохтон-

Таблица 4

| Тип осадка<br>Среднезернистый песок<br>Глинистый пелитовый ил с 5—6% пирита<br>Слинистый пелитовый ил<br>Алеврито-пелитовый ил с массовым развитием<br>Идротроилита | С <sub>орг</sub> , %         | Аи, мг/т                       |  |  |
|---|------------------------------|--------------------------------|--|--|
| Среднезернистый песок<br>Глинистый пелитовый ил с 5—6% пирита<br>Глинистый пелитовый ил<br>Алеврито-пелитовый ил с массовым развитием<br>гидостовнама               | 0,62<br>0,77<br>0,96<br>0,88 | 25,0<br>134,0<br>43,3<br>100,0 |  |  |

Распределение Аи и Сорг в осадках станции 2561

ного OB) в иловые воды и затем вновь в твердую фазу при соосаждении со свежеобразованными сульфидами железа, выпадающими первоначально в виде коллоидных сгустков моносульфида, обладающего громадной поверхностной активностью и способностью к соосаждению многих металлов, в том числе, как это экспериментально доказано, и Au [11].

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

По данным инструментального нейтронно-активационного анализа, концентрация Аи в современных осадках Берингова моря изменяется в пределах 5—170 мг/т. Среднее содержание золота (45,7 мг/т) почти на порядок превышает содержание его в морских осадках и кларк в осадочных породах.

В наибольшей степени концентрируют Аи осадки с повышенным содержанием Сорг (среднее 0,81-1,34%) - тонкие терригенные илы центральной части северо-западного шельфа и подножия примыкающего к нему континентального склона, а также диатомовые илы Алеутской впадины. В этой группе осадков среднее содержание Аи составляет 57.6-65.7 мг/т. Остальные типы осадков с низким (0.42-0.62%) содержанием Сорг содержат в 2-3 раза меньше Аи (18,2-33,5 мг/т).

По-видимому, главной причиной накопления золота в осадках следует считать существование источника поступления повышенного его количества в бассейн осадконакопления. Однако наиболее действенный механизм накопления Au «работает» в зонах обогащения осадков OB. Очевидно, сущность его заключается в связывании Ац аллохтонным и автохтонным ОВ на стадии седиментации (или еще раньше, на путях миграции).

В диагенезе, при достаточно высокой интенсивности его, происходит трансформация связей Аи с аллохтонным ОВ, что выражается в отсутствии корреляции между отдельными содержаниями Ац и Сопр в тонких терригенных илах, обогащенных последним. Золото перераспределяется в толще осадков и образует аномально высокие концентрации в отдельных слоях, обогащенных аутигенными сульфидами Fe, вероятно, соосаждаясь с ними.

диатомовых илах Алеутской впадины трансформация B связи Au—OB затруднена вследствие малой доступности автохтонного OB бактериальной деструкции (не исключается и возможность качественно иного характера связи Au с автохтонным OB).

Таким образом, на примере осадков северной части Берингова моря показано, что образование обогащенных сингенетичным золотом морских терригенно-углеродистых и кремнисто-углеродистых осадочных толщ происходит на фоне поступления повышенных количеств Аи в бассейн осадконакопления и связано с сингенетичным накоплением ОВ. Наиболее перспективными для накопления крупных масс Au являются, очевидно, естественные отстойники осадочного материала, где накапливаются мощные толщи илов и алевритов с высоким содержанием ОВ. Такими отстойниками, в частности, являются фиорды. Перераспределение золота в осадочной толще может начинаться уже на ранних этапах диагенеза, что приводит к концентрированию его в зонах сульфидообразования.

#### Литература

- 1. Айнемер А. И., Ваганов П. А., Краснов С. Г. и др. Распределение микроэлемен-н. Алемер А. А., Басанов П. А., Краснов С. Г. и ор. Распределение микрозлемен-тов в осадках шельфов Берингова и Японского морей (по данным нейтронно-акти-вационного анализа)//Геология океана и морей (тез. докл. VI Всес. школы Мор-ской геологии). 1984. Т. 1. С. 93—94.
   Аношин Г. Н., Емельянов Е. М., Пережогин Г. А. Золото в современных осадках
- Северной части Атлантического океана//Геохимия. 1969. № 9. С. 1120-1129.
   Бордовский О. К. Органическое вещество морских и океанских осадков в стадню раннего диагенеза. М.: Наука, 1974. 103 с.
   Брагинская Е. М., Развозжаева Э. А., Виленкин В. А., Баранкевич В. Г. Золото-
- содержащие углеродистые вещества в первичных рудах некоторых месторождений Центрального Алдана//Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 2. С. 462.

- 5. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Баранова Н. Н. Комплексообразование золота с фульвокислотами и геохимическая роль этого процесса//Геохимия. 1984. № 3. С. 413-420.
- 6. Волков И. И. О расходе органического вещества на процессы анаэробного диагенеза осадков Мирового океана//Геохимия. 1984. № 4. С. 592—597.
- Лисицын А. П. Процессы современного осадкообразования в Беринговом море. М.: Наука, 1966. 574 с.
   Марина М. М., Левитан М. А., Люцарев С. В. Органический углерод в голоценовых
- Марина М. М., Левитан М. А., Люцарев С. В. Органический углерод в голоценовых отложениях северо-западного шельфа Берингова моря//Океанология. 1984. Т. 24. Вып. 2. С. 285—288.
- Вып. 2. С. 285—288. 9. Нестеренко Г. В., Воротников Б. А. О поведении золота в процессе осадкообразования//Условия образования, принципы прогноза и поисков золоторудных месторождений. Новосибирск: Наука, 1983. С. 195—206.
- 10. Романкевич Е. А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
- Сахарова М. С., Батракова Ю. А., Руяковская С. К. Исследование взаимодействия между сульфидами и золотосодержащими растворами//Геохимия. 1975. № 5. С. 740—746.
   Семьехин Г. Н., Росляков Н. А. Константы образования комплексов золота с гу-
- 12. Семьехин Г. Н., Росляков Н. А. Константы образования комплексов золота с гумусовыми кислотами почв//Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР. 1983. № 533. С. 161—166.
- 13. Страхов Н. М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
- 14. Фишер Э. И., Фишер В. Л. Роль гумусовых кислот в процессе сорбции золота морскими осадками//Литология и полез. ископаемые. 1984. № 5. С. 77—82.

Институт океанологии АН СССР, Москва

4

Поступила в редакцию

7.I.1987

Институт литосферы АН СССР,

Москва

Институт ядерной физики АН УзССР, `

Ташкент

# УДК 551.7.02(470.2)

# РАСЧЛЕНЕНИЕ И КОРРЕЛЯЦИЯ РАЗРЕЗОВ ЛАПЛАНДСКОГО ГРАНУЛИТОВОГО ПОЯСА

## КОЗЛОВ Н. Е.

На основе данных о химическом составе и первичной природе метаморфитов Колвицкой зоны, северо-западной части гранулитового пояса Кольского полуострова и района оз. Инари (Северная Финляндия) предложен новый вариант расчленения разреза гранулитового пояса с выделением нижней, осадочно-вулканогенной серии и верхней — осадочной.

Осевой гранулитовый пояс Беломорского мегаблока в пределах Кольского полуострова протягивается в юго-восточном направлении вдоль возвышенностей от хр. Сериселян-Тунтури через Туадаш и Сальные тундры до Кандалакшских и Колвицких тундр. На сопряженной территории Финляндии он представлен гранулитами района оз. Инари.

Хотя пояс изучен достаточно детально, не существует единой точки зрения на первичную природу слагающих его метаморфитов. Одни исследователи считают эти образования первично-интрузивными [5, 12], другие — осадочно-вулканогенными [1—4, 6]. К последним принадлежит и автор настоящей работы. Не обсуждая подробнее данный вопрос, составляющий предмет самостоятельного рассмотрения, можно отметить лишь, что в пользу этой точки зрения свидетельствует выдержанность по латерали состава наиболее типичных разновидностей пород, что будет показано ниже, наличие среди метаморфитов образований, которые могут интерпретироваться как первично-осадочные, отдельные текстурные и структурные особенности, наиболее полно описанные в [2, 3, 6].

По схеме, предложенной К. Д. Беляевым [2], в строении гранулитового пояса принимают участие лувенгская, кандалакшская, белогубская, колвицкая, плоскотундровская, яурийокская и порьегубская толци. Эта схема с незначительными изменениями была принята многими исследователями в качестве основы для изучения гранулитовых комплексов Кольского региона.

Последующие работы, проведенные в пределах Колвицкого района М. Н. Богдановой и М. М. Ефимовы́м [4], показали отличие его строения от названной схемы. Так, ими были объединены кандалакшская и белогубская толщи, а также исключены из разреза образования колвицкой и яурийокской толщ. Иного мнения придерживается И. П. Щербакова с соавт. [13], включившая яурийокскую толщу в верхи разреза супракрустальных образований колвицкой зоны гранулитового пояса. Данные о строении разреза гранулитов Сальных тундр, приведенные в [1, 6], также во многом не согласуются с названной схемой.

Изложенное определило необходимость поиска путей для разработки новой универсальной схемы для всего гранулитового пояса. К сожалению, прямые геологические наблюдения не позволяют решить этот вопрос, что связано с присутствием в разрезе большего числа петрографических разновидностей в различной степени метаморфизованных образований.

Одним из направлений решения этого вопроса, по нашему мнению, может служить детальное геолого-геохимическое изучение метаморфитов, слагающих гранулитовый пояс, с реконструкцией их первичной природы.

Настоящая работа реализует описанный подход. Исследования базируются на оригинальных материалах по Колвицким и Сальным тундрам, а также на литературных данных о составе и строении этих районов и гранулитовых толщ оз. Инари в Северной Финляндии. Распознавание первичной природы метаморфитов производилось по методике А. А. Предовского [10]. Анализировалась каждая из 152 использованных в работе проб. При этом петрографический и геохимический контроль исключал попадание в выборки пород, в значительной степени затронутых метасоматическими процессами. С учетом имеющегося опыта проведения реконструкции в пределах гранулитового пояса и хорошей сходимости ее результатов [1, 3, 6, 8] полученные выводы могут быть оценены как достоверные при всей сложности и определенной условности этой работы.

Строение разреза Колвицкой зоны гранулитов подробно описано в [8], поэтому здесь приводится в схематичном виде. В основании залегают амфиболиты, интерпретируемые как нормальные по щелочности и глиноземистости базальты. Они перекрывают относимые всеми авторами к более древним лувенгские образования — биотитовые гнейсы (метариодациты и метариолиты). По разрезу амфиболитов фиксируется их переслаивание с амфибол-биотитовыми и биотит-амфиболовыми гнейсами (метаандезиты, метадациты, их туфы, а также метатуффиты и метаграувакки). В верхах амфиболитовой толщи залегают амфиболиты, отвечающие по составу метабазальтам повышенной глиноземистости. Весь комплекс названных пород по приведенной выше стратиграфической схеме отвечает кандалакшской толще. В низах толщи встречены конгломераты [4].

Плоскотундровская толща в нижней части представлена гранат-пироксеновыми кристаллическими сланцами, интерпретируемыми как метабазальты повышенной глиноземистости. Близость этих образований с метабазальтами верхов кандалакшской толщи позволяет рассматривать их как единую пачку, разделенную на части колвицкой интрузией габбро-лабрадоритов. Выше по разрезу залегают кристаллосланцы, по первичной природе соответствующие высокоглиноземистым метабазальтам и метаандезитобазальтам. Описанная выше ассоциация пород рассматривается нами в составе нижней, осадочно-вулканогенной серии.

Верхнюю часть разреза плоскотундровской толщи слагают пироксен-гранат-биотитовые плагиогнейсы и биотит-пироксеновые гнейсы, по первичной природе соответствующие метатуффитам и метаграуваккам и включаемые нами в осадочную серию. Из разреза плоскотундровской толщи исключены гранат-амфибол-пироксеновые кристаллосланцы югозападного побережья губы Западная Порья, которые предположительно имеют интрузивное происхождение.

Порьегубская толща имеет разрез, сходный по первичной природе с описанным выше, а именно, в ее низах наблюдается переслаивание биотит-амфибол-пироксеновых плагиосланцев с прослоями плагиомикроклиновых гнейсов (нормальных по щелочности и глиноземистости метабазальтов с метаандезитами и метадацитами и их туфами и метаграувакками). Выше по разрезу залегают биотит-амфибол-пироксеновые плагиосланцы, интерпретируемые как высокоглиноземистые метабазальты и метаандезитобазальты. Завершают разрез порьегубской толщи гранат-пироксеновые плагиосланцы (метаграувакки). Среди залегающих выше по разрезу метаморфитов яурийокской толщи выделяются кварцполевошпатовые гранулиты с гранатом (метасубграувакки) и силлиманит-биотит-гранат-кварц-плагиоклазовые гранулиты (метапелиты).

На основании сходства состава и протоприроды пород, слагающих разрезы соответственно кандалакшской — плоскотундровской и порьегубской — яурийокской толщ, можно сделать предположение о сдвоенности разреза в пределах Колвицких тундр (фиг. 1) по разлому, зафиксированному геолого-геофизическими наблюдениями [7, 8, 11]. Усредненные характеристики состава наиболее типичных разновидностей пород осадочно-вулканогенной и осадочной серий Колвицкой зоны гранулитов представлены в табл. 1 и на фиг. 2 и 3.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Вслед за М. Н. Богдановой и М. М. Ефимовым мы исключаем из разреза мегалабрадориты колвицкой толщи, являющиеся интрузивными образованиями [9].



Фиг. 1. Расчленение и корреляция разрезов Колвицкой зоны гранулитового пояса I — мощность, км; II — расчленение разреза, по К. Д. Беляеву [2] с дополнениями [3, 13]; III — состав метаморфитов; IV — первичная природа метаморфитов; V — расчленение разреза по первичной природе; VI — предлагаемая стратиграфическая схема. I — биотитовые гнейсы; 2 — гранатовые амфиболиты; 3 — биотит-амфиболовые гнейсы; 4 — биотит-пироксеновые, пироксен-гранат-биотитовые гнейсы; 5 — биотит-амфибол-пироксеновые плагносланцы; 6 — плагиомикроклиновые гнейсы; 7 — гранат-пироксеновые сланцы; 8 — кварц-полевошпатовые гранулиты; 9 — силлиманит-биотит-гранат-кварцплагноклазовые гранулиты; 10 — метагаббро-лабрадориты; 11 — риолиты и риодациты; 12 — андезиты; 13 — глиноземистые андезиты и андезитобазальты; 14 — толеитовые базальты; 15 — глиноземистые базальты; 16 — конгломераты с туфовым цементом; 17 — туффиты; 18 — граувакки; 19 — субграувакки; 20 — пелиты

| Порода   | Район       | Чнсло<br>проб | SiO <sub>2</sub>          | TiO <sub>2</sub>     | Al <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | FeO                   | MnO                  | MgO                  | CaO                   | Na <sub>2</sub> O    | K2O                  | F                    | A                   | к   |
|--|-------------|---------------|---------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---|
| 1. Метабазиты  | К<br>С<br>И | 18<br>11<br>2 | $50,50 \\ 49,55 \\ 51,52$ | 1,02<br>1,09<br>1,30 | 14,46<br>14,63<br>14,00        | 2,48<br>2,49<br>2,89           | 9,96<br>10,27<br>9,29 | 0,18<br>0,22<br>0,23 | 6,84<br>6,74<br>6,45 | 9,91<br>9,99<br>10,12 | 2,57<br>2,57<br>2,36 | 0,72<br>0,64<br>0,51 | 0,39<br>0,45<br>0,36 | -73<br>-88<br>-88   |   |
| 2. Метаандезиты, пересланваю-<br>щиеся с метабазитами                          | Қ<br>С<br>И | 4<br>2<br>1   | 67,79<br>64,19<br>61,08   | 0,54<br>0,67<br>0,51 | 14,88<br>13,86<br>15,10        | 1,68<br>1,29<br>3,71           | 5,19<br>4,27<br>4,36  | 0,07<br>0,08<br>0,14 | 2,13<br>3,18<br>2,69 | 4,95<br>4,62<br>7,29  | 3,91<br>3,24<br>2,69 | 1,16<br>1,76<br>0,68 | 0,13<br>0,14<br>0,15 | $-11 \\ -36 \\ -33$ | -51<br>-60<br>-37   |
| 3. То же и метадациты  | К<br>С<br>И | 16<br>6<br>1  | 67,84<br>68,32<br>67,37   | 0,52<br>0,51<br>0,74 | 12,57<br>13,15<br>13,37        | 1,45<br>1,76<br>1,31           | 4,06<br>3,74<br>2,85  | 0,08<br>0,06<br>0,08 | 2,01<br>1,72<br>1,95 | 3,71<br>4,52<br>6,78  | 3,71<br>2,99<br>4,03 | 1,70<br>2,01<br>0.30 | 0,10<br>0,09<br>0.09 | -17<br>-15<br>-56   | $ -38 \\ -33 \\ -62$  |
| 4. Глиноземистые метабазиты  | K<br>C      | 10<br>10      | 51,52<br>50,96            | 0,67<br>0,56         | 16,86<br>18,64                 | 1,89                           | 6,75<br>6.04          | 0,15                 | 7,59                 | 9,73<br>9,96          | 2,81                 | 0,47                 | 0,35                 | $-59 \\ -34$        | $  -40 \\ -27 \\   -27 $ |
| 5. Метаандезитобазальты повы-<br>шенной глиноземистости                        | К<br>С<br>И | 4<br>5<br>1   | 52,78<br>55,05<br>52,56   | 0,69<br>0,64<br>0,60 | 19,59<br>17,29<br>19,46        | 2,19<br>1,59<br>1,56           | 4,82<br>6,36<br>6,80  | 0,11<br>0,10<br>0,22 | 4,97<br>5,55<br>5,81 | 9,68<br>7,29<br>8,10  | 3,56<br>3,28<br>2,96 | 0,62<br>0,66<br>0,61 | 0,24<br>0,26<br>0,29 | $-50 \\ -37 \\ -7$  | -53<br>-43<br>-42   |
| 6. То же и метаандезиты  | К<br>И      | 3<br>1        | $60,53 \\ 56,97$          | 0,47<br>1,33         | 18,41<br>18,11                 | 1,45<br>2,06                   | 3,71<br>5,01          | 0,07                 | 2,54                 | 6,01<br>7,36          | 4,59                 | 1,16                 | 0,12                 |                     | -63<br>-61  |
| 7. Метасубграувакки, переслан-<br>вающиеся с метаграувакками<br>и метапелитами | К<br>И      | 7<br>8        | 78,62<br>76,75            | 0,38<br>0,31         | 10,27<br>11,87                 | 0,5 <b>2</b><br>0,76           | 3,30<br>2,38          | 0,06<br>0,05         | 1,17<br>0,92         | 1,75<br>1,51          | 2,51<br>2,05         | 1,33<br>2,56         | 0,07<br>0,06         | +17<br>+30          | $-26 \\ -6$   |
| 8. Метаграувакки   | К<br>С<br>И | 17<br>4<br>7  | 66,03<br>67,22<br>65,13   | 0,58<br>0,60<br>0,69 | 14,77<br>14,10<br>10,75        | 1,31<br>1,74<br>1,25           | 5,08<br>5,61<br>4,34  | 0,08<br>0,08<br>0,07 | 2,81<br>2,90<br>2,77 | 2,66<br>1,60<br>3,36  | 2,79<br>1,73<br>2,46 | 3,32<br>2,92<br>2,08 | 0,14<br>0,16<br>0,13 | +30 +53 +42         | -17 + 3 - 17  |
| 9. Метапелиты  | К<br>С<br>И | 5<br>7<br>2   | 58,57<br>63,11<br>65,89   | 0,72<br>0,67<br>0,54 | 18,52<br>17,22<br>17,30        | 2,10<br>1,27<br>1,36           | 7,05<br>6,59<br>4,75  | 0,11<br>0,08<br>0,08 | 3,47<br>2,88<br>2,98 | 1,25<br>1,18<br>1,52  | 1,76<br>1,62<br>1,70 | 4,24<br>2,63<br>2,78 | 0,20<br>0,16<br>0,14 | +93<br>+94<br>+85   | $ ^{+17}_{+2}_{+3}$   |

Состав главных типов пород (в %) Колвицких тундр (К), северо-западной части гранулитового пояса (С) и района оз. Инари (И)

Примечание. Цифры 1—9 указывают на положение пород в общем разрезе. Параметры F, A, K рассчитаны по методике A. A. Предовского [10]:  $F = \frac{\text{Fe}_2O_3 + \text{Fe}O + \text{MgO}}{\text{SIO}_2}$ ;  $A = \text{Al}_2O_3 - (K_2O + \text{Na}_3O + CaO')$ , где CaO' = CaO-CO<sub>2</sub>;  $K = K_3O - N_3O$  (содержание компонентов приведено в молекулярных количествах).

Северо-западная часть гранулитового пояса, исходя из данных о геологическом строении района Сальных тундр и первичной природе слагающих его метаморфитов (см. табл. 1, фиг. 2, 3), а также с учетом данных других авторов [1, 6], в нижней своей части имеет следующий разрез. Начинают его гранат-полевошпатовые амфиболиты, интерпретируемые как нормальные по щелочности и глиноземистости базальты, в отдельных случаях — как базальты повышенной глиноземистости. В переслаивании с амфиболитами находятся амфиболовые и биотит-амфиболовые гнейсы, по первичной природе соответствующие метаандезитам и метадацитам. Завершают разрез метавулканитов («метабазальтовой серии», по А. И. Ивлиеву [6]) пироксеновые плагиосланцы, интерпретируемые как глиноземистые метабазальты.

Фиг. 2. Поля составов метаосадочных образований осадочной серин Колвицкого района (1), северо-западной части гранулитового пояса Кольского региона и района оз. Инари (2) на диаграмме F - A (СГВ субграувакки; ГВ — граувакки; ПЛ пелиты). Цифры на этой и следующей фигурах соответствуют номерам типов пород, приведенным в табл. 1. Параметры F, A расшифрованы в табл. 1



Среди метавулканитов верхней части разреза в пределах Сальных тундр встречаются прослои кварц-гранат-пироксеновых плагиосланцев (метапелитов), являющиеся, вероятно, реликтами вышележащей метаосадочной толщи. Более широко метаосадочные образования развиты к западу от Сальных тундр, где онц слагают, согласно терминологии А. И. Ивлиева [6], «пелитовую серию». Сведения о составе образований Сальных тундр, а также метаосадочных пород пелитовой серии приведены в табл. 1 и на фиг. 2 и 3. Обращает на себя внимание существенное сходство наиболее типичных разновидностей «базитовой» и «пелитовой» серий северо-западной части гранулитового пояса Кольского региона и аналогичных образований метаосадочно-вулканогенной и метаосадочной серий Колвицкой зоны, что позволяет достаточно однозначно коррелировать разрезы названных районов (табл. 2).



Фиг. 3. Поля составов метавулканитов Колвицких (1) и Сальных (2) тундр, а также точки составов отдельных групп метаморфитов района оз. Инари (3) на диаграмме  $F - A_{0.6\,\text{m}} - AlK$ .  $A_{0.6\,\text{m}} = \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $AlK = K_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  (в молекулярных количествах)

8\* 115

|  | Первичная природа  | Состав выделенных серий в пределах отдельных районов гранулитового пояса   |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Серня                                    | пород, слагающих<br>серни  | Колвицкая зона   | Северо-западная часть<br>гранулитового пояса<br>Кольского региона  | Район оз. Инари  |  |  |  |
| Метаоса-<br>дочная                       | Метапелиты, мета-<br>аркозы, метасуб-<br>граувакки и ме-<br>таграувакки  | Метаморфиты вер-<br>хов разреза<br>плоскотундров-<br>ской и порье-<br>губской толщ,<br>гранулиты яурий-<br>окской толщи  | Метаморфиты<br>яурийокского поля<br>кислых гранули-<br>тов и лоттинского<br>гнейсового поля<br>(«пелитовая се-<br>рия», по А. И. Ив-<br>лиеву [6]) | Метаморфиты<br>собственно грану-<br>литового комп-<br>лекса  |  |  |  |
| Метаоса-<br>дочно-<br>вулкано-<br>генная | Высокоглинозе-<br>мистые метаба-<br>зальты и метаан-<br>дезитобазальты,<br>метабазальты нор-<br>мальной глино-<br>земистости и ще-<br>лочности и пере-<br>слаивающиеся с<br>ними метаанде-<br>зиты и метаада-<br>циты (иногда ме-<br>таграувакки и ме-<br>татуффиты) | Кристаллосланцы<br>и амфиболиты ни-<br>зов разреза порье-<br>губской и плоско-<br>тундровской толщ,<br>амфиболиты кан-<br>далакшской толщи<br>с прослоями био-<br>тит-амфиболовых<br>и амфибол-биоти-<br>товых гнейсов | Кристаллосланцы,<br>гнейсы и амфибо-<br>литы «базальтовой<br>серии» (по<br>А. И. Ивлиеву<br>[6])   | Амфиболиты слан-<br>цевой зоны Запад-<br>ного Инари и пе-<br>реслаивающиеся с<br>ними амфибол-<br>биотитовые и био-<br>тит-амфиболовые<br>гнейсы, а также<br>низы разреза соб-<br>ственно гранули-<br>тового пояса |  |  |  |

Гранулиты района оз. Инари развиты в северо-западном продолжении гранулитового пояса Кольского региона. Для характеристики этих образований использовались данные, приведенные в ряде работ [14, 15]. В целом, с учетом сведений о геологическом строении района, приведенных названными авторами, а также данных о первичной природе слагающих его пород, разрез гранулитового комплекса оз. Инари представляется в следующем обобщенном виде. Нижнюю часть разреза слагают амфиболиты сланцевой зоны Западного Инари (метабазальты нормальной щелочности и глиноземистости), переслаивающиеся с амфиболбиотитовыми и амфиболовыми гнейсами (метаандезитами и метаандезитдацитами). В верхней части разреза метавулканитов К. Мериляйненом [15] описаны пироксеновые кристаллосланцы, интерпретируемые как глиноземистые метаандезитобазальты. В целом данная ассоциация пород сходна по составу и первичной природе с осадочно-вулканогенной серией Колвицкой зоны и базитовой серией Сальных тундр (см. табл. 1, фиг. 2, 3).

Залегающие выше по разрезу метаосадочные образования представлены биотитовыми, кварц-полевошпатовыми, гранат-кварц-полевошпатовыми, гранат-кордиеритовыми гнейсами (метапелитами, метаграувакками, метасубграувакками и метааркозами), сходными с метаосадочными образованиями гранулитового пояса Кольского региона (см. табл. 1, фиг. 2, 3).

Приведенные материалы свидетельствуют в пользу предположения о двучленном строении разреза гранулитового пояса и, кроме того, дают возможность достаточно аргументированно коррелировать разрезы гранулитовых комплексов в его пределах. Вариант такой корреляции показан в табл. 2.

## Литература

- 1. Андреев В. П. Геология и петрология метаморфических пород хребта Сальные тундры на Кольском полуострове: Дис... геол.-мин. наук. М.: Изд-во МГУ, 1983. 23 с.
- 2. Беляев К. Д. Новые данные о структуре, геологии и металлогении гранулитовой формации Кольского полуострова//Проблемы магматизма Балтийского щита. Л.: Наука, 1971. С. 218—225.

- 3. Богданова М. Н., Ефимов М. М. Особенности метаморфизма супракрустальных образований Кандалакшско-Колвицкой структурно-фациальной зоны//Метаморфизм докембрийских комплексов. Апатиты: Изд-во Кольск. фил. АН СССР, 1976. C. 56-73.
- 4. Виноградов Л. А., Богданов М. Н., Ефимов М. М. Гранулитовый пояс Кольского полуострова. Л.: Наука, 1980. 208 с.
- 5. Жданов В. В. Метаморфизм и глубинное строение норит-диоритовой (гранулитовой) серин Русской Лапландии. М.: Наука, 1966. 65 с.
- 6. Ивлиев А. И. Геология метаморфических комплексов Лапландского гранулитового пояса (Сальные тундры, Кольский полустров). Дисс... канд. геол.-мин. наук. М.:
- МГУ, 1977. 23 с. 7. Козлов М. Т. Разрывная тектоника северо-восточной части Балтийского щита. Л.: Наука, 1979. 140 с.
- 8. Козлов Н. Е. Новый вариант стратиграфической интерпретации разреза Колвицкой зоны гранулитового пояса//Бассейны седиментации и зоны вулканизма докемб-
- рия Кольского региона. Апатиты: Изд-во Кольск. фил. АН СССР, 1983. С. 69—81. 9. Козлов Н. Е. К вопросу о генезисе металабрадоритов Колвицкого габбро-лабрадоритового массива//Магматические комплексы докембрия северо-восточной части Балтийского щита. Апатиты: Изд-во Кольск. фил. АН ОССР, 1983. 65 с.
- 10. Предовский А. А. Реконструкция условий седиментогенеза и вулканизма раннего докембрия. Л.: Наука, 1980. 152 с.
- 11. Токарев В. А. Главные глубинные разломы Кольского полуострова//Геологическое строение, развитие и рудоносность Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во Кольск. фил. АН СССР, 1968. С. 37-46.
- 12. Шарков Е. В. Анортозитовые ассоциации Кольского полуострова//Анортозиты Земли и Луны. М.: Наука, 1984. С. 5-61.
- 13. Щербакова И. П., Яковлев Е. Б., Сидоренко С. А. Некоторые особенности дешифри-перения докембрийских пород района хребта Сальные тундры и Кандалакшской губы//Региональная геология, металлогения и геофизика. Апатиты: Изд-во Кольск. фил. АН СССР, 1974. С. 45—57.
   14. Hörmann P. K., Raith M., Rasse P. e. a. The granulite complex of Finnish Lapland:
- petrology and metamorphic conditions in the Ivalioki-Inarijarvi area//Bull. Geol. Surv. Finland, 1980. V. 308. 98 p. 15. Meriläinen K. The granulite complex and adjacent rocks in Lapland, northern Fin-
- land//Bull. Geol. Surv. Finland. 1976. V. 281. 129 p.

Геологический институт Кольского филиала АН СССР. Апатиты

Поступила в редакцию I.XII.1986 УДК 552.18:552.8

## о методике изучения тяжелых минералов \*

## БЕРГЕР М.Г.

Статья посвящена обсуждению методов изучения тяжелых минералов в осадочных толщах, выполненных с целью корреляции и реконструкции палеогеографических обстановок. Показано, что рекомендации, данные в статье Н. А. Калмыковой «К вопросу методики изучения тяжелых минералов...», основаны на упрощенном понимании процессов осадкообразования и не могут быть положены в основу литолого-палеогеографических построений.

Принятая в настоящее время различными лабораториями и отдельными исследователями методика изучения тяжелых минералов в корреляционно-стратиграфических, а также палеогеографических и близких к ним целях характеризуется прежде всего отсутствием единообразия в выборе объектов исследования, подготовительных операций, определения содержания минералов и др.

Минералогическому анализу (и суммированию содержаний) в различных случаях подвергаются: 1) все минералы тяжелой фракции независимо от их генетической природы (как терригенные, так и аутигенные); 2) все терригенные минералы тяжелой фракции; 3) только прозрачные терригенные минералы тяжелой фракции; 4) только неслюдистые прозрачные терригенные минералы тяжелой фракции:

В корреляционно-стратиграфических, палеогеографических (и близких к ним по целям) исследованиях наименее оправдан первый из этих подходов, когда при определении относительного содержания минералов суммируются результаты подсчета зерен минералов совершенно различной генетической природы, места и времени образования, времени (стадии) и механизма накопления в составе отложений.

Тем не менее многие опубликованные данные минералогического анализа тяжелой фракции содержат результаты совместного определения содержания терригенных и аутигенных минералов. Именно так поступает, в частности, и Н. А. Калмыкова. В своих подсчетах она суммирует содержания полностью или, в значительной мере, частично, аутигенных зерен лимонита и гематита (их суммарное количество, по данным Н. А. Калмыковой, в некоторых случаях превышает 90% общего количества тяжелых минералов) с содержаниями ильменита, циркона, турмалина, рутила, ставролита, кианита и других, в основном заведомо терригенных минералов. Совместно с этими минералами в проведенных Н. А. Калмыковой анализах посчитывалось содержание недиагностированных выветрелых зерен, количество которых в тяжелой фракции было различным и в отдельных случаях достигало 50%, а также биотита, мусковита и ряда других минералов.

Если не иметь в виду подсчет запасов тех или иных компонентов и тому подобные чисто прикладные цели, совместный подсчет содержания терригенных и аутигенных минералов недопустим. Подсчет содержания терригенных и аутигенных минералов в корреляционно-стратиграфических целях должен проводиться не совместно, как это делает Н. А. Калмыкова, а раздельно, для того, чтобы по возможности исключить влияние различий постседиментационного аутигенеза минералов на состав тяжелой фракции сопоставляемых отложений.

<sup>\*</sup> В связи с работой Н. А. Калмыковой «К вопросу методики изучения тяжелых минералов с целью расчленения и корреляции разрезов осадочных толщ» (Литология и полез. ископаемые, 1985, № 3, с. 134—139).

Н. А. Калмыкова полагает, что, поскольку палеозойские терригенные отложения западной части Архангельской области формировались «в непосредственной близости» от Балтийского щита, то процессы транспортировки существенно не влияли на размеры захоронявшихся тяжелых минералов. Однако, если в отношении дробления и истирания минералов в данном случае нет достаточной ясности как для принятия, так и для отклонения приведенного утверждения, то отрицать влияние гидродинамической минералогической сортировки тяжелых минералов в процессе их транспортировки и накопления, безусловно, нельзя. Впрочем, Н. А. Калмыкова не отрицает этого и даже настаивает на этом в отношении широкоразмерных фракций, но без всяких на то оснований ошибочно предполагает, что к узкоразмерным фракциям это не относится. Ниже данный вопрос будет рассмотрен подробнее.

Несмотря на «малые глубины погружения толщи осадочных пород», не может быть принято без доказательств и утверждение Н. А. Калмыковой об отсутствии проявления в этой толще процессов постседиментационного внутрислойного растворения минералов, поскольку речь идет о весьма древних, палеозойских отложениях.

«Исключив» таким образом действие процессов дробления и истирания при транспортировке обломочного вещества и процессов его постседиментационного внутрислойного растворения, Н. А. Калмыкова отбрасывает заодно и действие процессов дифференциации обломочного вещества в различных фациально-динамических условиях его переноса и накопления. По данному поводу она пишет: «Поскольку каждый минерал имеет предпочтительные размеры, он и оказывается в определенных фракциях независимо от действия процессов дифференциации материала, а тем самым и от типа осадков» (с. 136).

Все это нужно Н. А. Калмыковой для того, чтобы обосновать мнение о возможности и необходимости сопоставления в корреляционно-стратиграфических целях разнофациальных отложений различного типа (гранулометрического состава) на основе сравнения состава именно узкоразмерных фракций тяжелых минералов. Однако приведенные в работе Н. А. Калмыковой и в некоторых других работах различные обоснования этого мнения либо сами нуждаются в доказательстве, либо неверны, либо неубедительны и недостаточны для принятия подобных рекомендаций.

Образование терригенно-минералогических ассоциаций тяжелой фракции отложений Н. А. Калмыкова пытается представить следующим образом. При выносе обломочного материала из области сноса в каждом регионе существует некоторый набор узкоразмерных фракций тяжелых минералов. Каждая из этих фракций характеризуется определенным набором минералов и определенными количественными соотношениями между ними. В процессе транспортировки и в различных фациальных условиях осадконакопления количественный минеральный состав узких фракций почему-то не изменяется. Меняться, по мнению Н. А. Калмыковой, могут лишь количественные соотношения между различными узкими фракциями, и это в силу известных различий их состава ведет к различиям в количественном минеральном составе широких фракций тяжелых минералов. Отсюда следует вывод: широкие фракции, в силу фациальной изменчивости их состава, не могут быть использованы для расчленения разрезов и корреляции разнофациальных отложений одного возраста и района, возникших за счет одних и тех же источников сноса; узкие же фракции в силу предполагаемой Н. А. Калмыковой неизменности их состава в различных фациальных условиях седиментогенеза вполне пригодны для этого.

В данной схеме имеется, однако, один весьма существенный недостаток. Он состоит в том, что дифференцироваться, разделяться в процессе транспортировки и осадконакопления, по Н. А. Калмыковой, «разрешается» только тяжелым минералам различного размера; тяжелым же минералам одного и того же размера, при всех нередко существенных различиях в их плотности, а также в других свойствах, определяющих величину их гидравлической крупности, Н. А. Калмыкова почему-то отказывает в этом.

Подобная схема не соответствует ни теоретическим, ни экспериментально установленным, ни наблюдаемым в природе фактическим данным [1, 2, 5, 7, 9—12 и др.]. Безосновательна в связи с этим и основанная на этой схеме терригенного седиментогенеза рекомендация Н. А. Калмыковой по использованию в корреляционно-стратиграфических целях, в частности при корреляции разнофациальных отложений, узкоразмерных фракций тяжелых минералов.

Разумеется, процессы гидродинамической дифференциации материала не приводят к изменению исходных размеров зерен. Эти размеры, безусловно, остаются неизменными как у тех зерен, которые накапливаются в осадке, так и у тех, которые выносятся и продолжают транспортироваться. Однако фациально-динамические условия осадконакопления и связанные с ними процессы дифференциации материала в соответствии с общеизвестным принципом гидравлической эквивалентности [5 и др.] определяют, «оказывается» ли тот или иной минерал в определенной фракции накапливающихся отложений или нет (в силу выноса либо, наоборот, в силу более ранней фиксации в осадке на путях миграции обломочного вещества), а если оказывается, то в каких именно количественных соотношениях с другими минералами. Гидродинамическая дифференциация (сортировка) обломочного вещества влияет, и весьма существенно, на то, зерна каких минералов данного размера (из числа присутствующих в исходном веществе) и в каком количестве накапливаются в тех или иных фациальных условиях, а каких минералов (при тех же размерах зерен) — выносятся и продолжают транспортировку.

Н. А. Калмыкова не учитывает, что гидродинамическая дифференциация обломочного вещества приводит к разделению минералов не по крупности (размерам) зерен, а по их гидравлической крупности, что, как известно, далеко не одно и то же. Она ведет к совместному накоплению гидравлически эквивалентных, а не равновеликих зерен, и это может радикально трансформировать исходный минеральный состав, исходные количественные соотношения минералов в пределах одной и той же гранулометрической фракции, причем не только широкоразмерной, но и узкоразмерной. При этом, с одной стороны, совместно могут накапливаться различные по размерам, но гидравлически эквивалентные зерна различных минералов, а с другой – могут испытывать селективную сортировку, разделяться, накапливаться раздельно равновеликие зерна с различной плотностью или другими признаками (морфология, поверхностные свойства), обусловливающими различие их гидравлической крупности. При этом процессы гидродинамической минералогической дифференциации исходного материала не заканчиваются, а лишь начинаются «при выносе из области сноса», и в дальнейшем, на путях транспортировки и в пределах различных участков зоны осадконакопления продолжаются с различной (нередко весьма значительной) интенсивностью и глубиной.

Настойчиво проводимая в статье Н. А. Калмыковой рекомендация об изучении в корреляционно-стратиграфических целях именно узкоразмерных фракций основана на ошибке, состоящей в том, что на основании предполагаемой неизменности, унаследованности исходных размеров зерен каждого минерала при транспортировке делается неправомерный, не вытекающий из предыдущего положения и совершенно несостоятельный вывод о неизменности, унаследованности и сходстве количественного минерального состава узкоразмерных фракций отложений, накапливающихся в различных фациальных условиях.

Состав узкоразмерных фракций отложений определяется отнюдь не только исходным размером зерен различных минералов, существовавшим при выносе из области сноса, но и их плотностью, а также морфологией и поверхностными свойствами, определяющими их гидравлическую крупность и соответственно гидродинамическую устойчивость в различных фациально-динамических условиях седиментогенеза, которая может быть и является весьма различной для равновеликих зерен разных минералов. В соответствии с этим количественный минеральный состав узкоразмерных фракций отложений, накапливающихся в тех или иных условиях, отнюдь не независим от действия процессов дифференциации материала, а тем самым и от типа осадков, и может весьма существенным образом трансформироваться под воздействием этих процессов. В результате этого при одном и том же исходном составе обломочного вещества, существующем в областях сноса, при выносе из областей сноса, на путях транспортировки (транзита) и непосредственно при его поступлении в зону осадконакопления, количественный минеральный состав узкоразмерных фракций одновозрастных отложений, накапливающихся в различных фациально-динамических условиях, может быть и, как показывают многочисленные фактические данные [9, 11 и др.] (особенно по современным и молодым ископаемым отложениям), зачастую является существенно различным.

Мнение Н. А. Калмыковой, что в узкой фракции соотношение минералов в основном зависит от их соотношения, существовавшего при выносе материала той же размерности из области сноса, не соответствует многочисленным хорошо известным геологическим фактам. Как показал, в частности, Л. Б. Рухин [11 и др.], состав (количественные соотношения минералов) весьма узкой по размеру фракции (-0,40, +0,37 мм) современного аллювия р. Лабы даже при идентичности состава размываемых пород источников сноса меняется весьма существенно и резко по продольному профилю реки в самой непосредственной близости от источников сноса. И хотя Л. Б. Рухин в значительной мере ошибался, полагая, что эти изменения обусловлены абразивным уничтожением тяжелых минералов, а не изменениями условий осадконакопления (прежде всего скорости и соответственно несущей способности руслового потока). в данном случае важен сам факт значительной изменчивости состава узкоразмерной фракции тяжелых минералов. Многочисленные факты подобного же рода установлены также Н. В. Логвиненко, А. А. Лазаренко, Б. С. Луневым, Б. М. Осовецким, Ю. А. Павлидисом, Дж. Нейхейзелом и многими другими литологами.

Отмеченное мнение Н. А. Калмыковой неправильно и не может быть правильным потому, что, как было подчеркнуто выше, близкие и, тем более, одинаковые по размеру (равновеликие) зерна тяжелых минералов различной плотности, присутствующие в исходном веществе в составе узкоразмерных фракций, как правило, гидравлически неэквивалентны [1, 2, 5 и др.]. В связи с этим особенности динамики среды осадконакопления (русловые, вдольбереговые и другие течения, действие прибойного потока и т. д.) во многих случаях просто не могут не приводить к сортировке, сепарации таких зерен, не могут не трансформировать количественные соотношения между различными минералами в пределах узкоразмерной фракции, не могут не отражаться на ее составе.

Изложенное полностью снимает один из основных аргументов Н. А. Калмыковой в пользу изучения в корреляционно-стратиграфических целях именно узкоразмерных фракций тяжелых минералов.

ских целях именно узкоразмерных фракций тяжелых минералов. Стремление Н. А. Калмыковой и ряда других литологов исключить влияние условий осадконакопления на состав изучаемых ассоциаций тяжелых минералов путем изучения узкоразмерных фракций представляет собой в сущности попытку вернуть терригенную минералогию к состоянию примерно полувековой давности, когда подобные попытки уже предпринимались (и были отвергнуты как несостоятельные). Как отмечает, в частности, Дж. Гриффитс [5], еще в 1936—1937 гг. Р. Рассел пытался снять влияние эффекта сортировки путем изучения зерен, принадлежащих к одному или двум узкоразмерным классам, но эти попытки оказались малоэффективными.

Как показали В. Руби, Г. Риттенхауз и другие исследователи, селективная сортировка обломочного материала обусловливает значительную изменчивость относительных содержаний тяжелых минералов. Изучение узкоразмерных фракций и другие предложенные ранее методические подходы, используемые для получения определенной геологической информации или же для исключения влияния этой сортировки, оказались неэффективными. Именно поэтому терригенная минералогия, в том числе (и даже прежде всего) ее корреляционно-стратиграфическое направление, по мнению Дж. Гриффитса [5], Дж. Хьюберта [14] и ряда других специалистов, испытала около полувека назад значительные трудности, приведшие к не вполне преодоленному и по сей день спаду в ее развитии.

В ряде работ А. Б. Вистелиуса, Дж. Гриффитса, А. Г. Коссовской, автора данной статьи и других литологов [3, 5, 7 и др.] намечены определенные пути преодоления этих трудностей. Рассмотрение этого круга вопросов, однако, выходит далеко за рамки настоящей статьи. Здесь важно лишь подчеркнуть, что предложение Н. А. Калмыковой и некоторых других авторов изучать в корреляционно-стратиграфических целях лишь ту или иную узкоразмерную фракцию тяжелых минералов не является решением этой «трудной проблемы в исследованиях по корреляции, источникам и распространению компонентов» [14], не позволяет учесть и исключить влияние условий осадконакопления на состав исследуемых терригенно-минералогических ассоциаций и соответственно затрудняет надежное и обоснованное сопоставление ассоциаций тяжелых терригенных минералов различных отложений в целях расчленения и корреляции разрезов.

Отметим также, что любая, даже самая «эффективная», «информативная», «оптимальная», «представительная» (все эти термины использует в своей статье Н. А. Калмыкова) узкоразмерная фракция, даже при абсолютно точном количественном определении содержания в ней каждого минерала, ничего, собственно, не представляет, кроме самой себя. В силу значительных различий в распределении различных минералов одной и той же породы источников сноса и одних и тех же отложений по гранулометрическому спектру количественные соотношения между минералами в любой узкоразмерной фракции, как правило, не соответствуют их соотношениям в тяжелой фракции и породе в целом. В этом плане В. И. Балтакис [1] справедливо подчеркивает, что никогда, ни для каких отложений в узкой гранулометрической фракции мы не получим истинного соотношения минералов, характерного для породы в целом. В связи с получившими значительное распространение в литологии и особенно океанологии рекомендациями изучать тяжелые минералы в относительно узкоразмерной крупноалевритовой (-0,1+0,05 мм) фракции В. П. Васильев [4] справедливо заметил, что процентное содержание минералов в тяжелой фракции этого размера часто существенно отличается от содержания этих же минералов в осадке. В результате, при изучении крупноалевритовой фракции «может создаться ложное впечатление о преобладании одних минеральных видов и недооценка других. Ошибка будет возрастать при изучении осадков, содержащих крупноалевритовую фракцию в незначительном количестве» [4, с. 27-28]. Сказанное, безусловно, в полной мере относится и к рекомендуемой Н. А. Калмыковой несколько более крупной (-0,125+0,1 мм) фракции и к любой другой узкоразмерной фракции тяжелых минералов осадков и пород практически любого типа, развитых в пределах даже небольших районов и частей разреза, а тем более крупных территорий и стратиграфических интервалов. В еще большей мере сказанное относится к вопросу о представительности любой одной узкоразмерной фракции по отношению к различным типам пород, сопоставление которых нередко приходится проводить при расчленении и корреляции разрезов по тяжелым минералам. Принципиально такие же оценки представительности узкоразмерных фракций, собственно говоря, давно даны К. Синдовским и рядом других литологов.

Как отмечалось выше, один из основных мотивов, по которым Н. А. Калмыкова отдает предпочтение изучению именно узкоразмерной фракции тяжелых минералов, состоит в стремлении в максимально воз-

можной степени исключить влияние условий осадконакопления на состав изучаемой ассоциации тяжелых минералов. Однако, как указывают Ф. Петтиджон, П. Поттер и Р. Сивер [10], если для легких минералов (обладающих близкой плотностью) главными факторами (параметрами), влияющими на скорость их осаждения, являются размеры и форма зерен, то для тяжелых минералов важна главным образом плотность. В соответствии с этим, если следовать логике Н. А. Калмыковой, при корреляционно-стратиграфических построениях по тяжелым минералам изучаемая фракция должна быть не только узкоразмерной, но и, что еще важнее, узкоплотностной.

Не исключено, что использование и такой фракции в некоторых случаях окажется в той или иной степени эффективным при расчленении и корреляции разрезов осадочных толщ. Совершенно ясно, однако, что такая фракция никоим образом не представляет ни состав тяжелой фракции отложений в целом, ни состав исходных, материнских пород источников сноса (питающих провинций). И вполне естественно в связи с этим, что при осуществлении корреляционно-стратиграфических построений по тяжелым минералам изучение подобных, узкоплотностных, фракций в настоящее время не практикуется.

Полезно напомнить в этой связи, что около полувека назад (в 30-х -40-х годах) высказывались рекомендации и предпринимались попытки изучать не одну тяжелую фракцию, а целый ряд (до 40) фракций, узких по интервалам значений плотности (С. Г. Вишняков, Н. А. Ремизов, Л. И. Карякин и др.). В эти же годы существовали и тенденции к минералогическому изучению узкоразмерных фракций (С. Г. Вишняков, Р. Д. Рассел и др.). Однако, как показано в работах В. Б. Татарского и Н. В. Логвиненко (конец 40-х — начало 50-х годов), дробное деление тяжелой фракции по плотности не столько содействует, сколько препятствует решению различных геологических вопросов по тяжелым минералам. С тех пор прошло всего несколько десятилетий. Изучение узкоплотностных тяжелых фракций в корреляционно-стратиграфических и палеогеографических целях давно уже никем не проводится, а многие литологи, очевидно, даже не знают или забыли, что такое изучение ранее проводилось. Думается, что такая же судьба ожидает и распространенные в настоящее время рекомендации подвергать в корреляционностратиграфических и некоторых других целях минералогическому ана-• лизу узкоразмерные фракции тяжелых минералов — только одну фракцию (типа использованной Н. А. Калмыковой фракции -0,125+0,1 мм) или целый ряд подобных фракций.

С учетом изложенного вполне понятно, почему очень многие исследователи в нашей стране и подавляющее большинство зарубежных (американских, французских, итальянских, голландских, индийских, японских, египетских и др.) геологов работали и работают именно с широкоразмерной тяжелой фракцией, в качестве которой обычно принимаются близкие по размерам фракции менее 0,25; -0,25+0,01; -0,25+0,05 мм и, особенно часто, -0,25+0,062 мм, а нередко еще более широкоразмерные, например фракции -0.5+0.03; -0.5+0.05; -0.5+0.062 мм и близкие к ним (а иногда и еще более широкие), как это принято, в частности, в работах и специальных методических рекомендациях Т. Ван Андела, Д. Пула. Р. Сивера, Дж. Гэйлхауза, Дж. Мартенса, М. Померанцблюм, К. Рао, А. Ватана, Д. Росса, П. Поттера, Ф. Петтиджона, П. Райзбоса, Дж. Хьюберта, Л. Куреля, П. Фейе, А. Дрейманиса, Г. Ривели, Д. Лоринга и многих других литологов, среди которых — крупнейшие специалисты в области терригенной минералогии и ее приложений. Причем позиция многих из них отражает не только их личные представления, но и методику изучения тяжелых минералов, принятую крупными современными лабораториями, в том числе занимающимися расчленением и корреляцией разрезов осадочных толщ по тяжелым минералам.

Иногда, впрочем, зарубежные литологи подвергают минералогическому анализу более узкоразмерные фракции тяжелых минералов. Наиболее часто это фракции —0,125+0,062 мм или, несколько реже, —0,25+0,125 мм. Мотивировка выбора такой более узкоразмерной фракции либо вообще не приводится, либо же состоит главным образом в отсутствии или незначительности содержания в тех или иных отложениях тяжелых минералов иного размера. По Дж. Хьюберту [14], изложившему в специальном методическом руководстве вопросы современной методики минералогического анализа ассоциаций тяжелых минералов, узкие размерные фракции должны использоваться только при проведении специальных исследований по определению гидравлических отношений между минералами, а также если в распоряжении исследователя почему-либо нет широкоразмерного материала для минералогического анализа с целью сопоставления отложений.

В обоснование необходимости изучения именно узкоразмерной фракции Н. А. Калмыкова приводит также некоторые соображения о точности минералогического анализа. Данный вопрос уже освещался в литературе и вновь возвращаться к нему нет никакой необходимости. Вызывает, однако, удивление то, что Н. А. Калмыкова ограничивается при этом повторением принадлежащих другим авторам высказываний по данному вопросу, полностью игнорируя в то же время оценки этих высказываний, принадлежащие, в частности, автору данной статьи [7 и др.].

Отметим в этой связи также тот вполне показательный факт, что А. Б. Вистелиус, крупный специалист и в области математики, и в области изучения тяжелых минералов, один из основоположников математической геологии, подвергший специальному исследованию вопрос о точности минералогического анализа, опирался в своих построениях по тяжелым минералам на результаты изучения именно широкоразмерной тяжелой фракции —0,25+0,01 мм. Такую же или близкую методику использовали М. А. Романова, А. В. Петухов и другие специалисты в области математической геологии, которых трудно заподозрить в возможных элементарных и весьма значительных (десятки тысяч раз) просчетах в точности проведенных или использованных ими анализов.

Необходимо иметь в виду, что существуют различные виды количественного минералогического анализа тяжелой фракции и разные методики его проведения, используемые в разнообразных целях и даже для одной и той же цели. Н. А. Калмыкова, очевидно, полагает, что в корреляционно-стратиграфических целях может быть использован лишь объемный минералогический анализ тяжелой фракции, проводимый путем подсчета зерен различных минералов под бинокуляром. Такая методика, однако, не является ни лучшей в целях расчленения и корреляции разрезов, ни, тем более, единственной.

Одними из основных методов минералогического анализа, используемых при расчленении и корреляции разрезов по тяжелым минералам и в некоторых других целях, являются, как известно, численный (знаковый) анализ, направленный на определение относительного содержания зерен (численного или знакового процентного содержания) каждого минерала в изучаемой фракции, и точечный, линейный или другие модификации анализа, направленного на определение относительного объемного содержания минералов. Эти методы могут быть использованы и практически используются при изучении фракций различного размера (широкои узкоразмерных).

Само собой разумеется, что численные (определяемые по числу зерен), объемные и весовые процентные содержания минералов в одной и той же фракции не совпадают по величине в силу расхождений в размерах и плотности различных минералов. Но они и не должны совпадать; следовательно, сожаления по этому поводу неуместны. Совершенно необоснованны и неправильны (в том числе и в работе Н. А. Калмыковой) попытки на основе отмеченного естественного несовпадения признать только одни чроцентные содержания (например, объемные или весовые) «истинными» и соответственно считать на этом основании только одни виды минералогического анализа точными, правильными, правомерными и отказать в этом другим видам анализа. Э. Янг [16], экспериментально сопоставив точность различных видов минералогического анализа, пришел к выводу, что требующий наименьших затрат труда и времени метод, при котором количественное содержание каждого минерала определяется в процентах от общего (суммарного) числа подсчитанных зерен всех минералов изучаемой фракции (именуемый им методом численных процентов), является одним из наиболее точных методов минералогического анализа, используемого для сравнения комплексов тяжелых минералов. Мнение о высокой точности и правильности знакового (численного) и точечного объемного минералогических анализов как узко-, так и широкоразмерных фракций тяжелых минералов в различные годы было высказано и экспериментально подтверждено также А. Л. Драйденом, А. Б. Вистелиусом, П. Газзи, Дж. Гэйлхаузом, В. Крамбейном, В. Расмуссеном, Дж. Гриффитсом, Дж. Хьюбертом и др.

Пытаясь показать якобы крайне низкую точность минералогического анализа фракции —0,25+0,01 мм и тем самым обосновать необходимость изучения именно узкоразмерной фракции, Н. А. Калмыкова опирается на получившие широкое распространение в геологических работах расчеты величины возможного максимального различия объемных размеров зерен широкоразмерной фракции (25<sup>3</sup>). Эти расчеты, однако, не имеют никакого отношения к оценке точности обычного знакового (численного) и точечного или линейного объемного минералогических анализов фракции —0,25+0,01 мм и к обоснованию необходимости изучения только узкоразмерной фракции.

В связи с этим следует отметить, что еще более четверти века назад В. А. Гроссгейм [6] также привел подобные расчеты. Однако, в отличие от других авторов, В. А. Гроссгейм на основании этих расчетов отнюдь не отрицал и даже не ставил под сомнение высокую точность и полную правомерность знакового, т. е. основанного на подсчете числа (знаков) зерен каждого минерала, минералогического анализа широкоразмерных фракций, а лишь справедливо указал на недопустимость (и без того, казалось бы, очевидную) отождествления знаковых (численных) процентных содержаний минералов с весовыми или объемными процентами, на возможные, действительно огромные ошибки при таком отождествлении.

Впрочем, при минералогическом анализе по методике Р. Хантера [15], предложенной им для быстрого определения весового процентного содержания нерасситованных тяжелых минералов, можно (с учетом средних размеров зерен различных минералов и их плотности) довольно легко перейти от знаковых содержаний к объемным и весовым процентам.

Существует, однако, мнение [13 и др.], что с учетом необходимости статистической обработки результатов количественного минералогического анализа тяжелой фракции в корреляционно-стратиграфических и других целях определение знакового (численного) содержания минералов предпочтительнее, чем определение их объемного и весового процентного содержания.

В настоящее время сопоставление терригенно-минералогических ассоциаций тяжелой фракции различных отложений при корреляционностратиграфических и других геологических построениях зачастую осуществляется все еще на чисто интуитивном, субъективном уровне, без использования методов математической статистики, хотя еще в 30—40-е годы А. Б. Вистелиус, С. Г. Вишняков, А. Драйден, В. Крамбейн, Д. Кэррол, Г. Отто, Г. Риттенхауз, Ф. Чейз, К. Эйзенхарт и ряд других авторов указали на возможность и необходимость использования в данных целях математико-статистических методов и показали на конкретных примерах возможности такого подхода.

Разумеется, «почти подсознательные впечатления», «интуитивное чутье» и подобные им категории, о которых писал один из крупнейших специалистов в данной области Г. Б. Мильнер [8, с. 408, 420], могут помогать исследователю в работе, однако они не могут являться основой для объективных и доказательных научных заключений. Совершенно ясно, что подобные «теоретические основы» и методические рекомендации по расчленению и корреляции разрезов осадочных толщ по тяжелым минералам в настоящее время уже вряд ли могут удовлетворить коголибо, поскольку они не соответствуют высоким современным требованиям науки и практики к объективности, доказательности, воспроизводимости и проверяемости результатов. Практически так же обстоит дело с существующими методами решения и других геологических вопросов с использованием данных о терригенных минералах тяжелой фракции. В этом плане вполне понятен и естествен наблюдающийся в последние десятилетия у нефтяников и других геологов спад интереса к терригенноминералогическим методам, отмеченный А. Б. Вистелиусом, Т. Ван Анделом и др.

Данный весьма существенный элемент методики изучения и сопоставления ассоциаций тяжелых минералов в целях расчленения и корреляции разрезов осадочных толщ в статье Н. А. Калмыковой, однако, вообще, не рассматривается.

Далеко не все просто и однозначно и с использованием типоморфных особенностей тяжелых минералов в целях расчленения и корреляции разрезов осадочных толщ. По Н. А. Калмыковой, «при достаточном количестве собранного материала ясно, что и по типоморфным особенностям некоторых минералов можно стратифицировать отложения» (с. 138). Все это, однако, не столь уж ясно и требует достаточно глубокого изучения и обоснования, отнюдь не сводимого к приведенным в статье Н. А. Калмыковой нескольким строчкам словесного изложения одного примера по «отложениям турмалина» в стратиграфических горизонтах различного возраста.

Во всяком случае общеизвестно и подтверждено многочисленными фактическими и теоретическими, расчетными и экспериментальными данными, приведенными в работах Н. А. Шило, Ю.В. Шумилова, Дж. Гриффитса, С. И. Рыбалко и многих других авторов, что одинаковые или близкие по размерам зерна одного и того же минерала, характеризующиеся различными особенностями морфологии, обладают нередко существенно различной по величине гидравлической крупностью.

На этом основании С. И. Рыбалко, например, считает «непредставительными любые подсчеты количеств морфологических типов кристаллов алмаза в осадочном чехле, которые никогда не будут постоянными, а будут зависеть от условий транспортировки алмазов больше, чем от их состава в коренных породах». В связи с этим, как полагает С. И. Рыбалко, «любые генетические построения, сопоставления или сравнения, проведенные на этой основе, обречены на провал» [12, с. 123].

В заключении своей работы Н. А. Калмыкова высказывает совершенно необоснованное мнение о якобы недостаточной качественности изучения тяжелых минералов в иммерсии под микроскопом.

В этом плане необходимо подчеркнуть, что диагностика обычно изучаемых прозрачных тяжелых минералов размером менее 0,25 мм (и особенно менее 0,1 мм) в иммерсии является в целом, как правило, более достоверной, чем под бинокуляром. Именно этим, собственно, и была вызвана необходимость введения иммерсионного метода исследования, основоположниками которого в нашей стране были О. М. Аншелес, В. Б. Татарский, В. П. Батурин, П. П. Авдусин, С. Г. Вишняков. Косвенно это признает, собственно, и Н. А. Калмыкова, рекомендующая проверять в иммерсии под микроскопом правильность диагностики минералов под бинокуляром. Однако изучение тяжелых минералов под бинокуляром с проверкой в иммерсии правильности их диагностики — отнюдь не самый удобный и достоверный способ изучения и определения содержания минералов как в целях расчленения и корреляции разрезов, так и в любых других целях. В соответствии с изложенным необходимо подчеркнуть безусловную предпочтительность изучения мелкопесчаных и алевритовых зерен минералов (прежде всего прозрачных терригенных минералов тяжелой фракции, наиболее часто используемых в корреляционностратиграфических целях) в иммерсии под микроскопом, по сравнению с их изучением под бинокуляром. Сказанное в полной мере относится как к широкоразмерной фракции —0,25+0,01 мм, так и к любой узкоразмерной ее части.

#### Литература

- 1. Балтакис В. И. Ограниченность статистических выводов, получаемых на основе минералогического анализа узких гранулометрических фракций//Достижения и задачи исследований по геологии Литовской ССР (матер. VI науч. конф. геологов Литвы. Вильнюс, ноябрь 1981 г.). Вильнюс: Мокслас, 1981. С. 70—71.
- Бергер М. Г. Терригенная минералогия. М.: Недра, 1986. 227 с.
   Бергер М. Г., Саркисян С. Г., Корж М. В. О совершенствовании методов палео-географических исследований по терригенным минералам//Палеогеографические исследования в нефтяной геологии. М.: Наука, 1979. С. 7—23. 4. Васильев В. П. Терригенные легкие минералы в современных осадках некоторых
- морей и климатическая зональность//Литология и полез. ископаемые. 1980. № 1. C. 26-39.
- 5. Гриффитс Дж. Научные методы исследования осадочных пород. М.: Мир, 1971. 421 c.
- 6. Гроссгейм В. А. К вопросу о методике петрографических исследований (иммерсионный метод)//Тр. Краснодар. фил. ВНИИНефть. Вып. 2. 1959. С. 42-49. 7. Канский Н. Е., Бергер М. Г. Терригенные минералы и вопросы их изучения. М.:
- Недра, 1973. 65 с. 8. Мильнер Г. Б. Петрография осадочных пород. Т. II. М.: Недра, 1968. 666 с. 9. Павлидис Ю. А. Некоторые особенности образования современных прибрежных от-
- ложений в пределах вулканического архипелага (на примере Курильских островов). М.: Наука, 1968. 112 с. 10. Петиджон Ф., Поттер П., Сивер Р. Пески и песчаники. М.: Мир, 1976. 535 с. 11. Рухин Л. Б. Основы литологии. Л.: Недра, 1969. 703 с. 12. Рыбалко С. И. Динамика транспорта терригенных алмазов в осадочном цикле эво-

- люционных преобразований минерального вещества//Осадочные породы и руды.
- люционных преобразований минерального вещества//Осадочные породы и руды. Киев: Наук. думка, 1984. С. 119—129. 13. Galehouse J. S. Counting grain mounts: number percentage vs. number frequency// J. Sediment. Petrol. 1969. V. 39. № 2. Р. 812—815. 14. Hubert J. F. Analysis of heavy-mineral assemblages//Procedures in Sedimentary Pet-rology. N. Y.; London; Sydney; Toronto, 1971. P. 453—478. 15. Hunter R. E. A rapid method for determining weight percentages of unsieved heavy minerals//J. Sediment. Petrol. 1967. V. 37. № 2. P. 521—529.

- Young E. J. A critique of methods for comparing heavy mineral suites//J. Sediment. Petrol. 1966. V. 36. № 1. P. 57-65.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Орджоникидзе

Поступила в редакцию 2.VI.1986

# КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.4:552.56

## ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКЕАНСКИХ МАССИВНЫХ Сульфидных руд

#### НОВИК Г. Я., АПЛОНОВ В. С., КРАСНОВ С. Г., ЧЕРКАШОВ Г. А., БУРОВ И. Ю., ИВАНОВ А. С., ХЕЛМИЦКИЙ Н. Н.; РОВЕНСКИЙ К. П.

Массивные сульфидные руды, впервые открытые в океане менее десятилетия тому назад в районе 21° с. ш., в осевой части Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) [11], являются в настоящее время предметом пристального внимания исследователей. Рудные залежи, обнаруженные в последние годы на других участках ВТП вблизи 13° с. ш. [6] и в ряде районов южной части структуры, а также на хр. Хуан-де-Фука, Галапагосском рифте, характеризуются в общем сходными чертами геологического строения и вещественного состава [10]. Руды, локализующиеся в осевых частях океанских рифтов, реже — по краям рифтовых долин и на отдельных подводных горах вблизи осей рифтов, слагают холмообразные (высотой до 30 м) постройки, иногда плащеобразные или более крупные пластовые залежи. В настоящей работе приводятся результаты изучения некоторых плотностных, акустических, прочностных и теплофизических свойств массивных сульфидных руд района 13° с. ш. ВТП.

Ранее данные о плотностных и прочностных свойствах были получены лишь для отдельных образцов руд района 21° с. ш. ВТП [5]. Изучены образцы массивных сульфидных руд двух разновидностей — существенно цинковых (обр. 1 и 2) и медноколчеданных (обр. 3). Цинковые руды представлены одним образцом размером  $6 \times 4 \times 3$  см и двумя образцами размером около  $1 \times 1 \times 1$  см. Все образцы взяты в одной точке опробования и сходны по составу и структурно-текстурным особенностям. Это облом-ки неправильной формы крупнопористой (с пустотами размером до 0,5 см) руды, сложенной агрегатом сфалерита, марказита и пирита. Соотношения содержаний основных компонентов и нерудного вещества, присутствующего в количестве до 10%, различны в разных участках образцов. Пустоты окаймляются, как правило, почти чистым мелкозеринстым сфалеритом и пиритом в примерно равных соотношениях. Сфалерит образцов сложена сфалеритом и пиритом в примерно равных соотношениях. Сфалерит образцов сложена сфалеритом и пиритом в примерно равных соотношениях. Сфалерит образцов сложена сфалеритом и пиритом в примерно равных соотношениях. Сфалерит образцов сложена сфалеритом и пиритом в примерно равных соотношениях. Сфалерит образцов сложена сфалеритом и пиритом в примерно равных соотношениях. Сфалерит образует дендритоподобные выделения, окруженные тонкой каймой нерудного вещест-



Зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$  и удельной теплоемкости с от температуры также обломки брекчированных маломощных (до 0,8 см) прослоев сульфидов железа с очень небольшим количеством сфалерита. Преобладает марказит в сферолитах 0,1 мм; пирит размером порядка встречается в кристаллах несколько меньших размеров и в плотчатых выделениях. Судя по описаниям, при-веденным в работах [7, 9], подобные руды достаточно типичны для «черных курильщиков» районов 21 и 13° с. ш. ВТП. Медноколчеданная руда представлена образцом неправильной формы размером около  $3{ imes}2{ imes}$ ×2 см. Руда сложена плотным агрегатом разнозернистого пирита с отдельными пустотами размером ло 1 см, со следами грубой слоистости, выраженными неровными полосчатыми обособлениями кристаллов пирита различной крупности. Размер порфиробластов. выделяющихся B основной мелкозернистой массе, достигает 2 мм. Халькопирит, резко ксеноморфный по отношению к пириту, развит неравномерно, обогащая отдельные микроучастки образца, но общее его содержание в образце не превышает 10%. Руды такого типа характерны, по-видимому, для крупных залежей подводных гор вблизи оси ВТП [7].

| Экспериментальные | данные | лаборат | орных  | исследований | физико-технических |
|-------------------|--------|---------|--------|--------------|--------------------|
|                   | пар    | аметров | сульфі | ідных руд    | -                  |

| _   | Образцы сульфидных руд                   |                              |                  |  |  |  |  |
|---|--|------------------------------|------------------|--|--|--|--|
| Параметр  | 1<br>(6×4×3 см)                          | (1×1×1 см)                   | 3<br>(3×2×2 см)  |  |  |  |  |
| Объемная масса ρ, кг/м <sup>3</sup><br>Плотность ρ <sub>0</sub> , кг/м <sup>3</sup><br>Пористость <i>P</i> , %<br>Скорость упругой волны υ <sub>p</sub> , м/с | 2650—2880<br>—<br>34,5—39,8<br>3180—3800 | 2830<br>4400<br>35,7<br>3580 | 3490<br><br>4200 |  |  |  |  |
| Предел прочности при одноосном сжатии $\sigma_{cw}$ , МПа   | 1,5—3,2                                  | 0,54,2                       | -                |  |  |  |  |
| Предел прочности при растяже-<br>нии σ <sub>n</sub> , МПа   | 0,5-2,8                                  | 0,35                         | -                |  |  |  |  |
| Коэффициент теплопроводности $\lambda$ ,  | _  | 0,96                         | -                |  |  |  |  |
| Удельная теплоемкость с, Дж/<br>/(кг⋅К)   |  | 726—757                      | _                |  |  |  |  |

Объемную массу  $\rho$  образцов определяли методом гидростатического взвешивания, при этом образец покрывали гидроизолирующей пленкой (парафином) [4]. Результаты измерений приведены в таблице. Значения  $\rho$ , полученные для всех образцов, оказались значительно выше тех, которые получены для цинковых руд «курильщиков» из зоны ALVIN Восточно-Тихоокеанского поднятия вблизи 21° с. ш. [5]. Это, очевидно, обусловлено тем, что в строении отдельных образцов, отобранных у 13° ВТП существует сильная неоднородность. Неоднородность объемной массы, вероятно, характерна в целом для верхних частей сульфидных построек на различных макроуровнях, что связано, в частности, с их зональным строением [5].

Плотность  $\rho_0$  определялась по навеске из образца размером 6×4×3 см по ГОСТУ 5180-84. Значение плотности (4.40 г/см<sup>3</sup>) несколько выше полученных ранее для руд аналогичного минерального состава из района 21° с. ш. ВТП (3,5—3,6 г/см<sup>3</sup>) [5], но в целом согласуется со значениями плотностей основных минералов, входящих в состав руд, г/см<sup>3</sup>: сфалерит 3,5—4,2, марказит — 4,6—4,9, пирит 4,9—5,2.

[5], но в целом согласуется со значениями плотностей основных минералов, входящих в состав руд, г/см<sup>3</sup>: сфалерит 3,5—4,2, марказит — 4,6—4,9, пирит 4,9—5,2. Пористость *P* образца цинковой руды (34,5—39,8%) ниже, чем у образцов с 21° с. ш. ВТП (44—66%), инкрустированных трубками червей. Сильные колебания значений пористости в пределах одного образца, определенной палеточным методом, характерны для поверхностных рудопроявлений.

Скорость распространения продольных упругих волн  $v_p$  в ультразвуковом диапазоне измерялась приборами УКБ-1М и «Бетон-12». Точность определения времени хода импульса составила 0,5 мкс. Большие расхождения со значениями скоростей в чистых минералах (пирит, сфалерит) свидетельствуют о том, что  $v_p$ •зависит в основном не от минерального состава, а от характера межзерновых связей.

Сведения об определении акустических свойств океанских полиметаллических сульфидных руд другими исследователями в литературе отсутствуют.

Пределы прочности при сжатии  $\sigma_{cm}$  и растяжении  $\sigma_p$  цинковых руд определились на лабораторном гидравлическом прессе с плоскими и клиньевыми насадками по ГОСТ 21153.2-84 и ГОСТ 21153.3-85 с несоблюдением размеров образцов (см. таблицу). Диапазон полученных значений  $\sigma_{cm}$  в целом согласуется со значениями (2—5 МПа), вычисленными для образцов руд района ALVIN (21° с. ш. ВТП) по корреляционным взаимосвязям прочности с твердостью, определенной склероскопическим методом А. Крауфордом и др. [5], и другим характеристикам. Следует отметить, что непосредственные измерения  $\sigma_{cm}$ , выполненные указанными исследователями по тем же образцам, дали несколько большие величины (от 2,5 до 9,2 МПа). Низкие значения  $\sigma_{cm}$  и  $\sigma_p$  предположительно могут быть связаны со снижением прочности из-за разгрузки образцов при подъеме на поверхность и разрыва газовожидких

Коэффициент хрупкости K<sub>хр</sub> рассчитывался по прочностным параметрам в двух вариантах [1, 8]:

$$K'_{\mathbf{x}\mathbf{p}} = \sigma_{\mathbf{c}\mathbf{w}}/\sigma_{\mathbf{p}} + K''_{\mathbf{x}\mathbf{p}} = (\sigma_{\mathbf{c}\mathbf{w}} - \sigma_{\mathbf{p}})/(\sigma_{\mathbf{c}\mathbf{w}} + \sigma_{\mathbf{p}}).$$

Породы считаются хрупкими при  $K'_{xp} > 6$  и  $K''_{xp} > 0,7$ . Полученные для образцов цинковых руд значения  $K'_{xp} = 1,5-3,0$  и  $K''_{xp} < 0,5$  свидетельствуют о том, что руды обладают пластическими свойствами [2].

Удельная теплоемкость с и коэффициент теплопроводности  $\lambda$  измерялись на аппаратуре ИТ-С-400 и ИТ- $\lambda$ -400 [3]. Результаты приведены в таблице. Рассчитанные величины для цинковой руды почти совпадают с наиболее вероятными значениями с и  $\lambda$  для глубоководных осадочных отложений [11]. С ростом температуры значения удельной теплоемкости имеют тенденцию к увеличению (фигура).

Приведенные выше данные следует рассматривать как приближенную оценку физических свойств сульфидных руд района 13° с. ш. ВТП. Полученные результаты свидетельствуют о существенной неоднородности образцов по некоторым характеристикам, отражающим неоднородность вещественного состава и строения руд, поэтому целесообразно провести исследование океанских сульфидных руд на большем числе образцов.

#### Литература

- 1. Любимов Н. Н., Носенко Л. И. Справочник по физико-механическим параметрам горных пород рудных районов. М.: Недра, 1978. 285 с.
- 2. Ржевский В. В., Новик Г. Я. Основы физики горных пород. М.: Недра, 1984. 359 с. Ржевскии Б. Б., Повик Г. Л. Основы физики горных пород. М.: Педра, 1964. 559 С.
   Технические описания и инструкция по эксплуатации измерителя теплоемкости ИТ-С-400. Актюбинск: Изд-во Госстандарт СССР, 1979. 42 с.
   Физические свойства горных пород. Справочник геофизика/Под ред. Н. Б. Дорт-мана. М.: Недра, 1976. 525 с.
   Crawford A., Hollingshead St., Scott S. Geotechnical engineering properties of deep-used comparative cultides complete and the sector of the sector
- ocean polimetallic sulfides from 21°N East Pacific Rise//Marine Mining. 1984. V. 4. № 4. P. 337-353.
- 6. Intense hydrothermal activity at the axis of the East Pacific Rise near 13° N: Submersible withnesses of growth of sulfide chimhey//Marine Geophys. Res. 1983. V. 6. № 1. P. 1-14.
- 7. Hekinian R. Volcanism and metallogenesis of axial and off axial structures on the East Pacific Rise near 13° N//Econ. Geol. 1985. V. 80. № 2. P. 221-249.
- B. Huska V., Das B. Brittlenes determination of rock by different methods//Inter. J. Rock. Mech. and Mining Geotech. Abstrs. 1974. V. 11. № 10. P. 389-392.
   9. Oudin E. Hidrothermal sulfide deposits on the East Pacific Rise (21° N). Pt I//Ma-
- rine Mining. 1983. V. 4. № 1. P. 39-72.
- 10. Sea-floor massive sulfide deposits from 21°N East Pacific Rise. Juan-de-Fuca Ridge and Galapagos Rift: bulk chemical composition and economic implications//Econ. Geol. 1983. V. 78. № 8. P. 1711-1726.
  11. Sulfide deposits from the East Pacific Rise near 21° N//Science. 1980. V. 207. № 4438.
- P. 1433—1444.

Мингео СССР, Москва

Поступила в редакцию 28.X.1987

УДК 552.14(262.8)

## ЗОНА РЕГИОНАЛЬНОГО РАЗУПЛОТНЕНИЯ В ОСАДОЧНОМ ЧЕХЛЕ ЮЖНО-КАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

#### ГУЛИЕВ И. С., ПАВЛЕНКОВА Н. И., РАДЖАБОВ М. М.

Южно-Каспийская впадина (ЮКВ) в геологическом отношении представляет со-бой геосинклинальную область, характеризуемую большой мощностью осадочных обрезований [1, 3] и значительными отрицательными аномалиями силы тяжести [8]. На акватории ЮКВ в течение многих лет проводились и проводятся комплексные морские геофизические, главным образом сейсморазведочные, поисковые работы на нефть и газ. Кроме того, проводились региональные исследования: гравиметрические, аэромагнитные и сейсмические, при этом в последнем случае использовались методы КМПВ (корреляционный метод преломленных волн) и ГСЗ (глубинное сейсмическое зондирование). Основной целью региональных сейсмических исследований являлось изучение общей мощности осадочных отложений и получение сведений о структуре земной коры акватории, представляющих интерес как для понимания геодинамических процес-

сов, так и для выяснения физической природы гравитационных и магнитных аномалий. Региональные сейсмические исследования на акватории ЮКВ были начаты в 1956 г. постановкой работ ГСЗ [1]. Применялась методика передвижных пунктов возбуждения упругих колебаний с получением встречных и нагоняющих систем годографов преломленных волн, регистрируемых в первых вступлениях. Обработка полученных сейсмических материалов первых волн базировалась на модели среды, представленной в виде небольшого числа однородных толстых слоев, разделенных различными типами границ первого рода, скорость в которых увеличивается с глубиной скачкообразно от слоя к слою. В модели такой среды, как известно, формируются головные (предомленные) волны, скользящие вдоль сейсмических границ. Эта же модель составила основу обработки волн, регистрируемых на профилях КМПВ, проведенных поз-же в различных частях акватории ЮКВ. Особенность интерпретации материалов волн в трактовке их природы как волн головного типа состоит в том, что из разреза выпадают либо слон с относительно пониженными скоростями, либо слон, скорость в которых увеличивается постепенно (градиентные слой). Существование таких слоев в условиях огромной мощности осадочного бассейна с сравнительно высокими скоростями осадконакопления не исключается. Поэтому представляет известный интерес пересмотр старых материалов уже отработанных профилей КМПВ и ГСЗ и обработка их



Фиг. 1. Схема расположения обработанных профилей ГСЗ и КМПВ в Южном Каспии 1 — пункт взрыва; 2—3 — регистрирующие станции (2 — морские, 3 — сухопутные)



Фиг. 2. Модель газо- ѝ нефтеобразования в глубоко погруженных отложениях ЮКВ 1 — палеоглубины залегания отложений; 2—3 — зоны (2 — нефтеобразования, 3 — газообразования); 4 — теоретическая кривая зависимости изотопного состава углерода метана от глубин и температуры; 5 — интервал глубин интенсивной генерации УВ и инверсии скоростей сейсмических волн; 6 — обобщенная скоростная модель. ПК, МК, АК — стадии катагенеза

с современных позиций с использованием новых машинных методов. Такая обработка была выполнена на материалах профилей 1-К (КМПВ), 1—2 ГСЗ и 9 ГСЗ, расположенных соответственно в крайней западной (профили 1-К и 1 ГСЗ) и восточной (профиль 9 ГСЗ) частях акватории (фиг. 1). Были применены следующие два метода: 1) преобразования слаборегулярного поля отраженных волн прерывистой корреляции, выделяемых по материалам профилей КМПВ и ГСЗ, в двухмерные скоростные модели [7] и 2) редуцированных годографов [6] с последующим математическим моделированием.

Первый метод применялся на материалах профиля 1-К длиной 60 км, отработанного методикой продольного профилирования. Система наблюдения была задана из четырех пунктов взрыва, расположенных на расстоянии 10 км друг от друга. Возбуждение упругих волн проводилось зарядами на глубинах 35—50 м. На полученных сейсмограммах наряду с протяженными осями синфазности выделялись также короткие оси синфазности, являющиеся в своей основной части отраженными волнами. Поля этих вслн рассматривались совместно и преобразовывались в двухмерное поле лучевых скоростей с последующей его трансформацией в поле распределения интервальных (пластовых) скоростей. По их распределению тонкослоистый разрез аппроксимируется слоисто-блоковой или двухмерной скоростной моделью, выражающей вертикальную и латеральную изменчивость скоростных неоднородностей разреза. Совокупность их с преобладающими близкими значениями интервальных (пластовых) скоростей позволяет выделить в разрезе следующие скоростные комплексы, км/с: I — (3,1—3,3); II — (3,6— 4,2); III — (3,3—3,7); IV — (3,6—4,8); V — 3,6. Кровли этих комплексов связываются с границами структурно-литологического типа, поскольку они разграничивают толщу определенного скоростного состава. На основе сопоставления полученных результатов с данными ранее проведенных геолого-геофизических исследований следует, что комплекс II (с глубинами залегания 4—5,1 км) находится в пределах продуктивной тол-щи, комплекс III (6,7—8,5 км), выделяемый как слой с пониженной скоростью, по-видимому, относится к подстилающим продуктивную толщу отложениям. Комплекс IV (8,4-11 км) на основании общих геолого-геофизических соображений можно отнести к поверхности мезозоя, а комплекс V (11-12,5 км) - к внутримезозойским отложениям. Сравнительно низкие значения интервальных скоростей комплексов III и IV дают основание предполагать, что они являются высокопористыми.

Обобщенная скоростная модель района профиля 1-К с учетом среднепластовых скоростей приведена на фиг. 2. Распределение интервальных скоростей до глубины 5 км дано на основании данных, полученных методом отраженных волн (МОВ), а глубин от 2,5 до 15 км — на основе полученных результатов по указанной методике. Анализ приведенного на фиг. 2 скоростного графика позволяет выделить две, резко отли-чающиеся по характеру, части разреза. Первая, охватывающая верхнюю часть разреза до глубины 7 км, характеризуется закономерной тенденцией увеличения с глубиной интервальных скоростей, что отражает процесс уплотнения пород по мере их погружения; вторая (ниже 7 км) — характеризуется нарушением закономерного процесса увеличения интервальных скоростей с глубиной в результате появления в разрезе комп-лексов с пониженными скоростями. Отклонения закономерного процесса увеличения с глубиной интервальных скоростей и появления в разрезе глубже 7 км комплексов пород с пониженными их значениями свидетельствует о нарушении нормального процесса уплотнения пород и появлении здесь разуплотненной зоны. На возможность существования такой зоны указывают также результаты, полученные с помощью метода редуцированных годографов. На фиг. З приведены наблюденные годографы по профилям 1—2 ГСЗ в обычном виде и редуцированном (скорость редукции принята рав-ной 8 км/с). Мощность земной коры и ее внутренняя структура, оцениваемые временами огибающей редуцированных годографов, существенно изменяются вдоль профиля (см. фиг. 3). Наибольшие изменения касаются мощности осадочного чехла. В пределах акватории ЮКВ волны от осадков со скоростями 3,5-4,5 км/с прослеживаются на расстоянии до 50-80 км и сразу сменяются волнами от границы М (Мохоровичича). Вместе с тем для волн от осадочной толщи наблюдается специфическая особен-ность их распространения. Так, для станций М<sub>1</sub> и Ж на профиле 1 ГСЗ видно, что первые волны с кажущимися скоростями 4-4,1 км/с затухают на расстоянии до ~50 км, а затем в видимых первых вступлениях прослеживается волна примерно с такой же кажущейся скоростью, но со скачком, равным 2—3 с. Такая волновая карти-на типична для сред, в которых существует инверсия скоростей, т. е. когда скорость на некотором интервале не увеличивается с глубиной, а уменьшается. Сейсмическая задача по преломленным волнам в таком случае, как известно, не решается однозначно (необходимо знать скорость в зоне инверсии, чтобы определить мощность этой зоны или наоборот). Однако, если принять, что ветви годографов, выделенные со скачком во времени в видимых первых вступлениях, т. е. волны от подошвы зоны инверсии, являются в начальной части отраженными, то по ним можно определить скорость в зоне инверсии и тем самым исключить неоднозначность. На основе полученных данных по наблюденному полю составлена модель земной коры со слоями пониженной скорости внутри осадочной толщи. Разрез получен в результате математического моделирования: по первому варианту разреза рассчитывали все типы волн (рефрагированные, от-раженные), их годографы и относительную интенсивность. Полученные значения со-поставляли с наблюденными. В случае несовпадения модель исправляли, пока не получали совпадение наблюденных и расчетных годографов с точностью 0,1-0,2 с (расчетные годографы для окончательной модели приведены на фиг. 3). Аналогичный подход применяли к материалам профиля 9 ГСЗ, расположенного в крайне восточной части акваторни ЮКВ (фиг. 4). Из полученных разрезов следует, что максимальная толщи-на осадочного чехла в ЮКВ достигает 30 км. Чехол характеризуется очень низкими (до 4,8 км/с) сейсмическими скоростями. Отметим, что для других осадочных бассейнов\_с глубины 5—7 км уже наблюдаются обычно скорости более 5,5 км/с. На глубине 7-12 км и затем от 15 км и глубже отмечаются слои с пониженными скоростями (зоны инверсии скоростей). По глубоким горизонтам структура ЮКВ обычна: мощность земной коры под впадиной сокращена до 10 км и скорость в ней высокая (6,7 км/с), типичная для «субокеанической» коры. Граница М поднимается от 40-45



Фиг. 3. Годографы волн на профилях 1—2 ГСЗ в обычном (а), редуцированном (б) виде и скоростная модель (в) 1, 2— годографы (1 наблюденные, со значениями кажущихся скоростей, 2— расчетные, для полученной модели); 3— границы I рода с соответствующим скачком скорости; 4— поверхность фундамента; 5 граница M; 6— высокоскоростные пласты, буквы на горизонтальных осях — положения регистрирующих станций





1 — изолинии скорости. Остальные обозначения см. на фиг. 3

до 30—35 км. К северу в сторону платформы разрез земной коры также становится типичным: мощность слоев со скоростями 5,8—6,9 км/с увеличивается до 25—30 км. Зона инверсии скоростей, выделенная методом редуцированных годографов на глу-

бине 7—12 км, достаточно уверенно согласуется с результатами профиля 1-К, полученными методом преобразования поля отраженных волн в скоростную модель.

Таким образом, на основе новых данных сейсмических исследований, полученных по материалам ранее отработанных профилей КМПВ и ГСЗ, представляется возможность отметить главные особенности структуры земной коры ЮКВ. Они заключаются в огромной мощности осадочного чехла, оцениваемой в 30 км, низких значениях сейсмических скоростей, не превышающих 4,8—4,9 км/с, и наличии слоев с пониженными скоростями во всех рассмотренных профилях. Выделение этих слоев и их распределение по разрезу приводит к выводу о существовании обширной зоны разуплотнений в осадочном чехле ЮКВ.

На присутствие разуплотненной зоны в осадочном бассейне ЮКВ указывают также результаты анализа накопленного значительного количества данных об истории развития, процессах осадконакопления и нефтегазонакопления. Согласно этим данным, ЮКВ характеризуется аномально высокими скоростями погружения осадков (до 1,3 км/млн. лет), низкими температурами (на глубине 5—8 км 100—160° С) и сверхвысокими давлениями (со средним коэффициентом аномальности 1,8). При таких условиях формируются осадочные толщи, для которых характерно механически нерелаксированное состояние, проявляющееся, в частности, в недоуплотнении глинистых разностей разреза.

Развитие таких систем характерно для бассейнов с очень интенсивным прогибанием, в которых оттеснение поровой воды из нижних горизонтов отстает от темпа накопления осадков. В итоге поровая вода принимает на себя часть геостатической нагрузки, что и обусловливает увеличение градиента порового давления в этой части разреза и асимптотический выход его на геостатическое давление.

Как показывают проведенные исследования [2], глины и глинистые породы в центральных частях бассейна составляют от 50 до 95% разреза. В соответствии с результатами моделирования на ЭВМ пористость глин на глубинах порядка 9—10 км может достигать 10%. Наличие недоуплотненных глин в большей части разреза наиболее погруженных областей ЮКВ, по-видимому, и является одной из основных причин аномально пониженных скоростей сейсмических волн, не превышающих 4,8 км/с. Дополнительным фактором, имеющим, возможно, решающее значение в разуплотнении глинистых толщ, является интенсивное углеводородообразование и специфические изменения глинистых пород. Особенностью ЮКВ является сохранение высокой интенсивности этих процессов на очень больших глубинах.

Этот вывод базируется на данных математического моделирования, изучения органического вещества керна сверхглубоких скважин и выбросов грязевых вулканов, изотопного состава углерода метана. На основе метода суммарного импульса тепла (СИТ) разработана математическая модель процесса газо- и нефтеобразования. В модели использован сводный разрез ЮКВ (ось ординат). Ось абсцисс образует шкала абсолютного возраста. Из диаграммы (см. фиг. 2) видно, что зона интенсивной генерации УВ (МК<sub>1</sub>—АК<sub>2</sub>) в кайнозойских отложениях сохраняется до глубины 15 км. Изучение углерода метана газов нефтегазовых и газоконденсатных месторождений показывает, что значения  $\delta^{13}$ С лежат в интервале — $35 \div 50\%_0$ , что соответствует генерации метана из ОВ стадии мезокатагенеза. Ориентировочная оценка глубины генерации метана на основе кривых зависимости  $\delta^{13}$ С от температуры и отражательной способности витринита дает величину 6—13 км (см. фиг. 2).

Указанный интервал глубин генерации основной массы УВ подтверждается данными по отражательной способности коллоальтинита, а также по отсутствию каких-либо изменений до глубины 6—8 км углеводородного потенциала керна и выбросов грязевых вулканов, битумного коэффициента и т. д. [4].

По данным рентгеноструктурных растрово-электронно-микроскопических исследований установлено, что породы в исследованном глубинном интервале находятся на стадии раннего катагенеза.

Основные преобразования ОВ и пород, очевидно, происходят ниже разбуренных глубин, вероятно, в интервале 5—13 км.

Именно на этих глубинах происходит образование огромных объемов углеводородов, переход связанной воды в свободную. В результате таких процессов глинистые породы оказываются более проницаемыми, пористыми и менее плотными, чем такие же породы, залегающие выше или ниже этого интервала.

Интенсивное разуплотнение связано с формированием газовых тел и вытеснением поровой жидкости газом. При полном оттеснении поровых растворов скорость истечения газов скачкообразно возрастает. При этом могут быть достигнуты скорости, когда все вещество зоны перейдет во взвешенное, псевдоожиженное состояние [5]. Процесс разуплотнения может быть вызван также гидроразрывом, растрескиванием пород и т. д.

Существенно, однако, что этот процесс реализуется на стадиях мезокатагенеза, которые в рассматриваемом случае приурочены к глубинам более 5—6 км. Именно начиная с этих глубин нарушается закономерная тенденция увеличения с глубиной скоростей сейсмических волн и в скоростном разрезе появляются интервалы пониженных скоростей, отвечающих разуплотненным (недоуплотненным) образованиям.

Таким образом, впервые обнаружена обширная региональная зона разуплотнения (P3P) в осадочном бассейне ЮКВ в интервале глубин 7—13 км, совпадающая с (и, возможно, обусловленная) интенсивной генерацией УВ и катагенетическими преобразованиями пород. Существование такой зоны подтверждается повсеместным проявлением в ее пределах грязевого вулканизма, выносящего колоссальные количества разуплотненной глинистой массы (брекчин) и газов, глинистым диапиризмом и структурными формами, характерными для зон с развитием инверсии плотностей (повторение в разрезе одних и тех же стратиграфических интервалов, покровная тектоника, изоклинально-чешуйчатая складчатость и др.). Эта зона, имеющая, по-видимому, региональное распространение и на прилежащие участки суши Нижнекуринской и Западно-Туркменской впадин, является генератором особенностей механизма и энергетики геодинамических процессов, протекающих в осадочном бассейне общирной зоны прогибания земной коры, постирающейся от Западной Туркмении до Восточной Грузии.

Можно априори предположить исключительную роль РЗР в формировании нефтегазовых залежей. Учет высокой миграционной способности разуплотненных глинистых толщ, перенасыщенных УВ в вертикальном и латеральном направлениях, многообразня фазовых переходов, пульсационного режима и других особенностей будет способствовать решению многих спорных вопросов формирования нефтегазовых залежей. В этой связи очевидна необходимость постановки на базе новейших технических достижений (системы многократных перекрытий, цифровая регистрация и обработка сейсмической информации на ЭВМ) региональных сейсмических исследований методами ОГТ (общая глубинная точка), КМПВ и ГСЗ с целью дальнейшего изучения и пространственного картирования выявленной зоны разуплотнения.

#### Литература

<sup>1.</sup> Аксенович Г. И., Аронов Л. Е., Гагельганц А. А. и др. Глубинное сейсмическое зондирование в центральной части Каспийского моря. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 146 с.

- 2. Буряковский Л. А., Гулиев И. С., Джеваншир Р. Д. Прогнозирование нефтеносности больших глубин в кайнозойских осадочно-породных бассейнах: Тез. докл. V Всес. семинара «Нефтегазообразование на больших глубинах». М., 1986.
- 3. Губкин И. М. Тектоника юго-восточной части Кавказа в связи с нефтегазоносностью
- этой области. М.: Горно-геолого-нефтяное изд-во, 1934. 51 с. 4. Дадашев Ф. Г., Гулиев И. С., Дадашев А. А. Геолого-геохимические предпосылки поисков газовых залежей в ЮКВ: Резюме докладов XI Междунар. конф. «Петрольгеохем» ПНР. Висла, 1985.
- 5. Иванов В. В., Гулиев И. С. Опыт физико-химического моделирования грязевого вулканизма//Бюл. МОИП. Отд. геол. 1986. Т. 61. Вып. 1. С. 72-79.
- 6. Павленкова Н. И. Волновые поля и модели земной коры. Киев: Наук. думка, 1979. 218 c.
- 7. Раджабов М. М. Построение скоростной модели земной коры на примере Куринской впадины//Изв. АН СССР. Физика Земли. 1977. № 7. С. 42-55.
- 8. Федынский В. В. Гравитационная характеристика предгорных и межгорных впадин в геосинклиналях. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 409 с.
- 9. Шапировский Н. И., Раджабов М. М. О сейсмических исследованиях на море//Сейсмические методы исследования. М.: Наука, 1966. С. 53-63.

Институт геологии АН АзербССР, Баку

Поступила в редакцию 10.VII.1987

УДК 550.4

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ СЕРНЫХ РУД КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

#### ЛЕИН А. Ю., РИВКИНА Е. М., САМАРКИН В. А.

Соотношение стабильных изотопов серы и углерода в минералах серных месторож-дений изучается более 30 лет [1-3, 5, 11, 12, 14, 15, 17 и др.]. Установленные закономерности однозначно указывают на биогенное происхождение экзогенных серных месторождений. Так, самородная сера в рудах обычно обогащена легким изотопом <sup>82</sup>S, а сульфатные минералы утяжелены относительно сульфатной серы вмещающих эвапоритов. Значения б<sup>13</sup>С парагенного сере кальцита близки изотопному составу углерода органического вещества морских осадков, нефти или газа. Вариации изотопного состава серы и углерода в минералах серных руд указывают на определяющую роль в их образовании процессов бактериальной сульфатредукции.

На большинстве изученных месторождений изотопный состав углерода кальцита д варьирует в интервале от —22 до —31 ‰ [7] и существенно отличается от значений руд варьирует в интервале от -22 до -01 до [1] в существение (писсарский известняк Гаурдака, δ<sup>18</sup>С углерода известняков, не связанных с осернением (писсарский известняк Гаурдака, бухарский Шор-Су, доломитизированные известняки казанского яруса Водино). Величина δ<sup>13</sup>С в них изменяется в узком интервале (от -5 до +5%) и хорошо согласуется с минералого-петрографическими особенностями, подтверждающими их нормально-осадочное происхожение.

Вместе с тем обогащение карбонатных минералов серных руд легким изотопом углерода указывает лишь на бактериальную природу углекислоты, но не решает однозначно генетическую проблему, т. е. являются ли изученные залежи гипергенными или седиментационно-диагенетическими, поскольку характер вариаций в этих двух биогенных месторождений может быть близок [14]. типах

Значительные трудности при интерпретации данных по изотопному составу углерода карбонатных минералов обнаружились при исследовании предкарпатских месторождений. Они связаны с тем, что на Предкарпатье не только сероносные, но и бессерные надрудные (ратинские) известняки, являющиеся, по мнению большинства иссле-дователей [5, 8], осадочными образованиями, характеризуются низкими значениями величины  $\delta^{13}$ С [6, 9]. В отдельных случаях бессерные известняки обогащены легким изотопом <sup>12</sup>С до экстремальных значений (—54‰)  $\delta^{13}$ С [9].

При реконструкции условий образования карбонатных минералов значительный вклад может внести знание изотопного состава кислорода карбонатов. Значения δ<sup>18</sup>О природных карбонатов варьируют в широком диапазоне (фиг. 1). Наиболее изотопнолегкий кислород встречен в карбонатитах, а наиболее тяжелый — в морских карбонатах и в некоторых континентальных эвапоритовых образованиях (известковые выцве-ты). В карбонатах первичные значения  $\delta^{13}$ С могут понизиться в результате взаимодействия карбонатных минералов с проникающими поверхностными водами. В ряде работ [16] показано, что перекристаллизованные известняки и эпигенетические кальциты отличаются более легким изотопным составом кислорода по сравнению с известняками, не затронутыми процессами перекристаллизации.

Впервые анализ изотопного состава кислорода сероносных известняков был проведен при изучении сицилийских серных месторождений [10, 13]. Авторами было показано, что значения  $\delta^{18}O$  в этих известняках существенно отличаются от  $\delta^{18}O$  карбонатов, образовавшихся при участии пресных метеорных вод, и близки к карбонатам эва-



Фиг. 1

Фиг. 2

Фиг. 1. Распределение изотопов кислорода в карбонатах и ассоциирующих с ними породах и растворах [4]

1 — известковые выцветы; 2 — морские карбонаты (сингенетические); 3 — карбонаты в метеоритах; 4 — морские карбонаты (перекристаллизованные); 5 — пресноводные карбонаты; 6 — гидротермально измененные известняки; 7 — гидротермальные жилы; 8 — карбонаты; 9 — морская вода; 10 — пресные воды

Фиг. 2. Значения б<sup>13</sup>С и б<sup>18</sup>О в карбонатных минералах серных руд 1, 2 — Средняя Волга: 1 — доломитизированный известняк казанского яруса, 2 — кальцит серных руд; 3, 4 — Гаурдак: 3 — гиссарский известняк, 4 — кальцит серных руд; 5, 6 — кастильская формация (США, Техас): 5 — прослои известняка в гипсоангидрите, 6 — сернокальцитовая минерализация [11, 12]; 7 — Челленджер Кнолл (Мексиканский залив), сернокальцитовый известняк [11, 12]; 8, 9 — Предкарпатье: 8 — пелитоморфные сероносные и бессерные известняки, 9 — перекристаллизованные известняки и вторичные кальциты; 10, 11 — Сицилия (усредненные данные по месторождениям) [10, 13]: 10 — бессерные известняки, 11 — сероносные известняки

поритового происхождения (фиг. 2). Несколько значений изотопного состава кислорода карбонатов серных руд из месторождения Далаверского бассейна приведено в работе [11]. Полученные значения подтверждают гипергенное происхождение серосодержащих карбонатных пород.

С другой стороны, значения изотопного состава кислорода карбонатов эпигенетических серных руд кепрока соляного купола Челленджер Кнолл близки к величинам δ<sup>18</sup>О морских карбонатов [12] (см. фиг. 2). Этот факт легко объясняется тем, что данное месторождение расположено в акватории Мексиканского залива и карбонатообразование, сопровождающее процесс редукции сульфатов, происходило при участии проникающей в кепрок морской воды.

На ряде серных месторождений нами был изучен изотопный состав углерода и кислорода карбонатов в сероносных и бессерных известняках, характеризующихся различными минералого-петрографическими особенностями. Результаты анализов представлены в таблице и на фиг. 2.

Из приведенных данных следует, то доломитизированные известняки казанского яруса серных месторождений Среднего Поволжья и гиссарские известняки Гаурдака обогащены тяжелыми изотопами <sup>13</sup>С и <sup>18</sup>О, что подтверждает их нормально-осадочное (хемогенное) происхождение.

Изотопный состав кислорода вторичного кальцита сероносных известняков месторождений Поволжья и Гаурдака варьирует от +10,7 до +22,8% и свидетельствует о том, что в образовании карбонатных минералов существенную роль играли инфильтрационные воды, обогащенные легким изотопом кислорода.

Вторичные кальциты, перекристаллизованные карбонатные и сульфатно-карбонатные породы предкарпатских серных месторождений также обогащены легким изотопом <sup>16</sup>O (см. таблицу, фиг. 2). В то же время надрудные (ратинские) и малоизмененные сероносные известняки характеризуются более высокими значениями δ<sup>18</sup>O. Особого внимания заслуживают некоторые образцы сероносных и бессерных известняков с экстремально низкими значениями δ<sup>13</sup>C и нормально-морским изотопным составом кислорода (см. таблицу, фиг. 2). Такое сочетание изотопного состава углерода и кислорода карбонатов можно рассматривать как указание, с одной стороны, на их образование в морских условиях, а с другой — на активное участие в их формировании изотопнолегкой метаболической углекислоты, выделявшейся при микробиологическом окислении органического вещества и метана в водной толще и донных осадках верхнетортонской лагуны [9].

Таким образом, комплексный подход к изучению карбонатных минералов, серных руд, включающий предварительный литологический и минералого-петрографический анализ и последующее определение изотопного состава углерода и кислорода, в ряде случаев позволяет решить проблему генезиса сероносных и бессерных известняков.

# Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов из известняков и сульфатно-карбонатных пород экзогенных серных месторождений \*

| Месторождение   | Краткая характеристика образца   | δ13C, •/80 | 818O, 0/00 |
|---|--|------------|------------|
| Сырейско-Каменно-<br>дольское (Средняя Вол-<br>га)      | Включения доломитизированного из-<br>вестняка в гипсе  | +0,6       | +27,4      |
| То же   | Включения доломитизированного из-<br>вестняка в руде I горизонта                               | —1,9       | +26,1      |
| »   | Кальцит мелкокристаллический из<br>руды I горизонта  | —29,5 ´    | +18,7      |
| *   | Кальцит крупнокристаллический из<br>руды I горизонта   | -26,9      | +18,6      |
| >   | Включения доломитизированного из-<br>вестняка в гипсе  | +2,2       | +32,2      |
| »   | Включения доломитизированного из-<br>вестняка в руде II горизонта                              | +1,3       | +31,1      |
| ×   | Кальцит мелкокристаллический би-<br>туминозный из руды II горизонта                            | 23,2       | +16,7      |
| »   | Кальцит к <u>р</u> упнокристаллический чис-<br>тый из руды II горизонта                        | —19,8      | +15,6      |
| Водинское (Средняя<br>Волга)                            | Включения доломитизированного из-<br>вестняка в гипсе  | +2,8       | +31,9      |
| То же   | Включения доломитизированного из-<br>вестняка в руде III горизонта                             | +3,0       | +32,7      |
| *   | Кальцит мелкозернистый битуминоз-<br>ный из руды III горизонта                                 | 31,7       | +15,0      |
| »   | Кальцит крупнокристаллический чис-<br>тый из руды III горизонта                                | 25,3       | +10,7      |
| »   | Доломит из слоистой гипс-доломи-<br>товой породы   | +2,0       | +27,7      |
| »   | Доломит из руды IV горизонта типа<br>«слоеный пирог»   | +1,1       | +27,7      |
| »   | Кальцит из руды IV горизонта типа<br>«слоеный пирог»   | 25,2       | +19,9      |
| Тургеневское (Сред-<br>няя Волга)                       | Доломит из гипса над рудой IX го-<br>ризонта   | +3,2       | +34,9      |
| То же   | Доломит из руды IX горизонта   | —1,3       | +24,9      |
| >   | Кальцит из руды IX горизонта   |            | +15,1      |
| »   | Доломит из оолитовых доломитов<br>с гипсовым цементом  | +5,0       | +28,9      |
| »   | Доломит из оолитовых доломитов<br>с серно-кальцитовым цементом, руда<br>Х горизонта            | +5,9       | +24,1      |
| *   | Кальцит из оолитовых доломитов<br>с серно-кальцитовым цементом, руда<br>Х горизонта            | 25,4       | 13,8       |
| Гаурдак (Средняя<br>Азия)                               | Тонкокристаллический известняк, гис-<br>сарский  | —5,7       | +26,1      |
| То же   | Вторичный кальцит с контакта сер-<br>ных руд и гипсов  |            | +22,8      |
| *   | Типичная «метасоматическая» серная<br>руда   | 13,2       | +14,6      |
| Немировское (Пред-<br>карпатье)                         | Литотамниевый известняк, подстилаю-<br>щий гипсы   | 13,7       | +24,7      |
| То же   | Серная руда с текстурой замещения по крупнокристаллическому гипсу                              | 50,1       | +17,1      |
| Залежи Заболотов-<br>ской структуры (Пред-<br>карпатье) | Пелитоморфный темно-коричневый<br>известняк (афанитовый) из кровли се-<br>роносных известняков | 25,2       | +29,6      |

| Месторождение   | Краткая характеристика образца  | \$18C, `0/00  | δ18O,0/00     |
|---|---|---------------|---------------|
| Залежи Заболотов-<br>ской структуры (Пред-<br>карпатье) | Известняк с преобладанием пелито-<br>морфного кальцита, надрудный                             | —15,4         | +24,2         |
| Тоже  | Известняк тонкокристаллический над-<br>рудный   | 54,1          | +27,1         |
| >   | Известняк с преобладанием пелито-<br>морфного кальцита, надрудный                             | 17,9          | <b>+26</b> ,0 |
| >   | Глинистый известняк, надрудный  | -4,8          | +24,5         |
| »   | Известняк с преобладанием мелко-<br>кристаллического кальцита, надрудный                      | 36,5          | +23,7         |
| »   | Известняк с преобладанием кристал-<br>лического кальцита, сероносный                          | 40,8          | +22,5         |
| »   | Известняк кристаллический с явно-<br>кристаллической серой                                    | —37,9         | +23,3         |
| »   | Вторичный кальцит из трещин в се-<br>роносном известняке                                      | 37,8          | +22,4         |
| »   | Равномерно раскристаллизованный из-<br>вестняк с кристаллической серой                        | —33,3         | +18,3         |
| »   | Известняк с преобладанием пелито-<br>морфной структуры, сероносный                            | —36,6         | +24,4         |
| »   | Пелитоморфный кальцит из расслан-<br>цованных гипсов  | -6,5          | +28,2         |
| *   | Неосерненная сульфатно-карбонатная порода   | +3,1          | +25,8         |
| *   | Слабоосерненная сульфатно-карбо-<br>натная порода   | <b>—14</b> ,4 | +23,5         |
| >   | Пелитоморфный неосерненный извест-<br>няк с включением гипса                                  | 51,6          | +26,8         |
| »   | Неосерненная сульфатно-карбонат-<br>ная порода  | _3,9          | +23,5         |
| • »   | Сероносная сульфатно-карбонатная порода   | 40,8          | +20,6         |
| Пясечно (Предкар-<br>патье)                             | Карбонат перламутрового слоя рако-<br>вин в сероносном известняке                             | -6,2          | +24,9         |
| Подорожное (Пред-<br>карпатье)                          | Мраморовидный пелитоморфный из-<br>вестняк со скрытокристаллической се-<br>рой в виде бобовин | -45,7         | +25,4         |
| То же   | Слабоосерненный литотамниевый из-<br>вестняк на контакте с сероносными из-<br>вестняками      | -32,9         | +27,1         |
|   | 1   | 1             | l             |

•Анализы изотопного состава углерода и кислорода выполнены в Лаборатории масс-спектрометрии ИБФМ АН СССР В. А. Бондарем на масс-спектрометре CH-7 («Varian») с точностью ±0,2%.

## Литература

- 1. Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Происхождение серных место-рождений по изотопному составу <sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S и <sup>42</sup>C/<sup>13</sup>C//Геохимия. 1961. № 10. С. 827— **\$36**.
- 2. Галимов Э. М., Мамчур Г. П., Кузнецов Н. Г. <sup>13</sup>С/<sup>12</sup>С углерода рассеянных битумов илимов О. М., Мижир Г. П., Кузнецов П. Г. №С/№С углерода рассеянных онтумов из осадочных пород месторождений самородной серы Предкарпатья//Геохимия. 1968. № 6. С. 736—739.
   Гриненко В. А., Гриненко Л. Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.
   Дегенс Э. Т. Распространение устойчивых изотопов в карбонатах//Карбонатные по-роды. М.: Мир, 1971. С. 141—153.
   Кудрин Л. Н. Стратиграфия, фации и экологический анализ фауны палеогеновых и неогеновых отложений правизиратья. Пьвов: Изв. род. 1966. 174 с.

- и неогеновых отложений Предкарпатья. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1966. 174 с.

- 6. Леин А. Ю., Иванов М. В. Минералого-геохимические особенности формирования экзогенных серных месторождений//Литология, минералогия и геохимия месторождений самородной серы. Киев: Наук. думка, 1980. С. 16-34.
- 7. Мамчир Г. П. Особенности распространения изотопов углерода в карбонатах экзогенных серных месторождений и возможности их использования для практических
- целей//Геохимия и минералогия серы. М.: Наука, 1972. С. 240—251. 8. Полкунов В. Ф., Герасимов Л. С., Костровская А. И., Лазаренко П. Г. Основные черты геологического строения бассейна. Стратиграфия//Строение и закономерно-
- черты геологического строения одссеина. Стратиграфия//Строение и закономерно-сти размещения серных месторождений СССР. Киев: Наук. думка, 1979. С. 22—29. 9. Ривкина Е. М., Леин А. Ю., Бондарь В. А., Иванов М. В. Литолого-геохимические условия формирования серных залежей северного борта Заболотовской впадины// Литология и полез. ископаемые. 1985. № 4. С. 47—51.
- 10. Cortecci G., Orlandi P. Analisi isotopca di minerali solfatici associati a zolfo, solfuri e calcare//Italiana di Mineralogia e Petrologia - RENDICONTI. 1975. V. XXXI (2). P. 379-398.
- Davis J. B., Kikrland D. M. Native sulfur deposition in the Castile Formation, Coulber von Country, Texas//Econ. Geol. 1970. V. 65. P. 107-121.
   Davis J. B., Kirkland D. W. Bioepigenetic sulfur deposits//Econ. Geol. 1979. V. 74.
- № 2. P. 462-468.
- 13. Dessau G., Confiantini R., Tongiorgi E. L'origine des giacinenti solfiferi Italiani alla lace delle indagini isotopiche sai carbonati della Serie gessaso-sulfifera dela Sicilia// Boll. Serv. Geol. Ital. 1959. V. 81. P. 313-348.
  14. Dessau G., Jensen M. L., Nakai N. Geology and Isotopic studies of Sicillian sulfur deposits//Econ. Geol. 1962. V. 57. P. 410-438.
- Feely H. W., Kulp G. L. Origin of Gulf-Coast salt-dome sulfur deposits//Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 1957. V. 41. № 8. P. 1802-1853.
- Goleman M. L., Raiswell R. Carbon, oxygen and sulphur isotope variations in con-cretions from the Upper Lias of N. E. England//Geochim. et cosmochim. acta. 1981. V. 45. No 3. P. 329-340. 17. Thode H. G., Wanless R. K., Wallouch R. The origin of native sulfur deposits from
- isotope fractionation studies//Geochim. et cosmochim. acta. 1954. V. 5. P. 286-298.

Институт почвоведения и фотосинтеза АН СССР, Пущино

Поступила в редакцию 10.II.1987



## К 70-ЛЕТИЮ П. П. ТИМОФЕЕВА

Директор Геологического института АН СССР, член-корреспондент АН СССР, профессор П. П. Тимофеев родился 14 ноября 1918 г. в городе Вязьма Смоленской области. В 1943 г. П. П. Тимофеев закончил геолого-почвенный факультет Московского государственного университета. С этого времени вся его научная деятельность была посвящена развитию генетического направления в литологии и угольной геологии, лидером которого он является до настоящего времени.

сина посвящени развитию теляется до настоящего времени. С 1947 по 1950 г. П. П. Тимофеев учился в аспирантуре Института геологических наук (ныне Геологический институт АН СССР). Его научным руководителем был ученый с мировым именем — чл.-кор. АН СССР Ю. А. Жемчужников, который являлся одним из основоположников угольной геологии и петрологии углей. Вместе с другими сотрудниками кабинета геологии и петрографии угля, руководимого В. С. Яблоковым, П. П. Тимофеев разрабатывал метод фациально-циклического анализа, явившегося позднее ключом теоретических построений в учении о геологических формациях, содержащих полезные ископаемые.

Работая с большим энтузиазмом, проявляя творческую инициативу и самостоятельность исследователя, П. П. Тимофеев выявил условия осадконакопления и генезис углей верхней части среднего карбона на юго-западе Донбасса. В содружестве с углепетрографами он впервые раскрыл и объяснил связь генетических типов углей с палеогеографическими и палеотектоническими обстановками осадко- и торфонакопления в карбоновое время и заложил основы геологической генетической классификации углей.

В 1951 г. П. П. Тимофеев успешно защитил кандидатскую диссертацию. Дальнейшая его научная деятельность была связана с изучением угленосных формаций Донбасса, Урала, Тувы, Крыма, Кавказа, Украины, Средней Азии, Южной Сибири и Южной Якутии. Результаты работ этого периода изложены более чем в 200 публикациях. Именно на этом большом фактическом материале П. П. Тимофеев существенно развил фациально-циклические исследования и обосновал методы детального комплексного литолого-фациального изучения и формационного анализа осадочных толщ, которые в 80-х годах стали основой изучения всех осадочных образований стратисферы.

Наиболее важные творческие достижения почти 25 лет жизни Петр Петрович суммировал в докторской диссертации, которая посвящена исследованию юрских угленосных толщ Южной Сибири, включающих два крупнейших угольных бассейна
СССР — Иркутский и Канско-Ачинский. Эти исследования опубликованы в 2-томной монографии в 1969 и 1970 гг., удостоенной Государственной премии СССР в 1972 г.

В монографии четко сформулирована сущность формационного анализа угленосных отложений как метода их историко-геологического познания. Эти представления по существу являются развитием идей основоположников учения о формациях — Н. С. Шатского и Н. М. Страхова, а в угольной геологии — Ю. А. Жемчужникова.

П. П. Тимофеев предложил новую корреляционную стратиграфическую схему юрских отложений Южной Сибири, которая отражает этапность развития и особенности строения угленосной формации отдельных регионов. Принципиально важным моментом является установление четырех типов торфонакопления (побережный, долинно-речной, дельтовый, озерный), имеющих как научное, так и практическое значение при планировании поисковых работ на уголь на территории СССР.

По широте и кругу проработанных вопросов это исследование уникально. Оно известно широкому кругу геологов не только в нашей стране, но и за рубежом и является настольной книгой каждого геолога нашей страны.

Как профессионал-литолог П. П. Тимофеев пристальное внимание уделяет проблемам химического состава, строения и происхождения органического вещества, которое, как это впервые показал В. И. Вернадский, является производным биосферы и играет определяющую роль во многих химических реакциях осадочного чехла. Разработанная Петром Петровичем при участии Л. И. Боголюбовой геологическая

Разработанная Петром Петровичем при участии Л. И. Боголюбовой геологическая генетическая классификация гумусовых углей СССР представляет собой стройную систему, в которой закономерно связаны между собой палеогеографические и палеотектовические обстановки осадконакопления, с одной стороны, а также генетические типы углей независимо от стадии их углефикации — с другой. Предложенная авторами классификация была принята Международным комитетом по петрологии углей как «Система Геологического института Академии наук СССР» (Москва) наряду с существующими «Западно-Европейской» и «Американской» системами.

Не менее оригинальны проводимые под руководством П. П. Тимофеева исследовання по геохимии и углепетрографни рассеянного органического вещества. В серии журнальных статей при его участии была раскрыта связь между интенсивностью углефикации рассеянной органики и литолого-фациальным составом тех осадков, в которых оно было захоронено. Это внесло существенные коррективы в прогноз стадий осадочного породообразования по органическому веществу как наиболее чуткому индикатору вторичных процессов, что широко используется в нефтяной и угольной геологии.

В 1976 г. за крупные научные достижения П. П. Тимофеев был избран членом-корреспондентом АН СССР.

Возглавив советскую литологию, П. П. Тимофеев особое внимание уделил развитию генетического направления; при этом под его руководством исследования развиваются в пяти важнейших аспектах.

Первое направление охватывает литолого-фациальное и формационное изучение фанерозойских, а в последнее время и докембрийских осадочных и вулканогенно-осадочных отложений континентального блока. Главной его целью является реконструкция фациально-палеогеографических обстановок, существовавших в седиментационных бассейнах прошлого. Особое внимание при этом уделяется условиям образования и закономерностям размещения самых разнообразных полезных ископаемых, таких, как угли, нефть, бокситы, железные и марганцевые руды и др.

Второе направление — это разработка учения об осадочных геологических формациях и формационном анализе. Базируясь на детальном комплексном литолого-фациальном анализе, П. П. Тимофеев пришел к выводу, что геологические осадочные формации являются первичными генетическими телами, которые возникают в тех или иных палеоструктурах (отвечающих времени накопления осадков) при определенном геотектоническом режиме и палеогеографических условиях. Важное значение при описании и выделении формаций является климат и слагающее их вещество. И что очень важно — формации есть не начальный этап исследования, а их конечный результат.

Третье направление включает сравнительное литолого-фациальное и формационное изучение осадочного чехла Мирового океана и континентального блока земной коры в целом. Путем детального комплексного исследования кернов более 150 скважин глубоководного бурения (DSDP) в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах, обобщенных многочисленных результатов опробования морских и океанских осадков различными исследовательскими судами нашей страны, в том числе э/с «Академик Николай Страхов», а также анализа опубликованных материалов была выявлена природа и история развития морских и океанских бассейнов седиментации.

Принципиально новым в геологии вообще, и в генетической литологии в частности, является создание основ теории эволющии бассейнов осадкообразования, которое П. П. Тимофеев выполнил совместно с В. Н. Холодовым. Анализ палеотеографических обстановок осадкообразования приводит к выводу, что в истории планеты Земля бассейны седиментации в течение более 4 млрд. лет развивались от неглубоких и малых по размеру озероподобных водоемов в начальную стадию к озерно-морским и морским межконтинентальным в последующие эпохи и вплоть до возникновения океанских бассейнов на границе позднего мезозоя — раннего кайнозоя, т. е. тех бассейнов, которые существуют в настоящее время. Конечным результатом этих исследований явилось открытие принципиально нового представления о том, что океаны в древности не существовали, а современные океаны представляют собою высшую стадию развития бассейнов осадкообразования. Четвертым очень важным аспектом научной деятельности П. П. Тимофеева является попытка рассмотреть геологическую историю Земли с позиций взаимодействия свободной гидросферы (озера, моря, океаны) и континентов. Исследования, проведенные П. П. Тимофеевым совместно с В. Н. Холодовым, В. П. Зверевым, позволили установить, что осадочная оболочка Земли и связанная с нею гидросфера развивались однонаправленно, определяя эволюцию типов осадочного процесса. Показано, что свободная гидросфера (вода морей и океанов) увеличивалась неравномерно по восходящим синусоидальным кривым, причем наиболее бурный рост произошел в конце мезозоя начале кайнозоя и закончялось формированием современных океанических бассейнов. Этот процесс продолжается и в настоящее время.

Пятым звеном исследований, проводящихся при участии и под руководством П. П. Тимофеева, являются проблемы теоэнергетики. В серии журнальных статей, написанных совместно с В. А. Щербаковым и В. А. Ильиным, были проанализированы проблемы потенциальных источников тепловой энергии, энергетики процессов выветривания, седиментации и литогенеза. Особенно большое внимание уделялось термодинамическому анализу явлений метаморфизма; была показана тесная генетическая связьмежду процессами метаморфизма и формированием «гранитной» оболочки.

На основании больших знаний и опыта в области генетической литологии и угольной геологии П. П. Тимофеевым сформулированы и обоснованы два фундаментальных приоритетных направления на ближайшую пятилетку и на перспективу до 2000 г. по созданию глобальной теории осадочного процесса в истории Земли. Первое — «Эволюция типов осадочного процесса, бассейнов осадко- и породообразования, формирование и размещение полезных ископаемых в истории Земли». Второе связано с познанием процессов углей, сланце- и торфообразования и входит в общее направление «Природные углеводороды, угли и горючие сланцы».

П. П. Тимофеевым опубликовано более 330 научных работ, среди которых 10 монографий.

Наряду с плодотворной научно-исследовательской деятельностью, П. П. Тимофеев проводит огромную научно-организационную работу. В 1960 г. он был приглашен акад. Н. С. Шатским на должность заместителя директора института, в декабре 1985 г. был назначен исполняющим обязанности директора, а с марта 1986 г.— директором Геологического института АН СССР. Одновременно П. П. Тимофеев возглавляет секцию литологии института, объединяющую 10 структурных лабораторий; в этой же секции он заведует структурной лабораторией «Осадочные геологические формации».

он заведует структурной лабораторией «Осадочные геологические формации». П. П. Тимофеев большое внимание уделяет подготовке научных кадров. Под его непосредственным руководством защищено 19 докторских и около 30 кандидатских диссертаций; готовится к защите 8 докторских и 12 кандидатских диссертаций.

П. П. Тимофеев возглавляет организованную им в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова кафедру «Литология и морская геология»; здесь под его руководством подготовлено 10 курсов по различным специальностям осадочного направления. Кафедра под его руководством проводит большую научно-исследовательскую работу и ежегодно выпускает до 20 дипломников и аспирантов.

вательскую работу и ежегодно выпускает до 20 дипломников и аспирантов. П. П. Тимофеев является председателем Междуведомственного литологического комитета, который координирует соответствующие работы АН СССР, академий союзных республик и пяти союзных министерств — Мингео СССР, Минугля СССР, Миннефти СССР, Мингаза СССР, Министерства среднего и высшего образования СССР.

Комитет регулярно проводит заседания бюро, пленумы, всесоюзные литологические совещания, всесоюзные семинары, школы и печатает их труды.

П. П. Тимофеев осуществляет контакты с Международным обществом седиментологов и является членом Совета этой организации, входит в состав редколлегии международного журнала «Уголь». П. П. Тимофеев хорошо известен в широких международных научных кругах. Он

П. П. Тимофеев хорошо известен в широких международных научных кругах. Он избирался вице-президентом Международного комитета по летрологии углей, является членом двух международных комиссий по изучению углей, членом постоянного Международного комитета карбоновых конгрессов. В 1975 г., будучи президентом, П. П. Тимофеев провел Международный конгресс по стратиграфии и геологии карбона (г. Москва).

П. П. Тимофеев около 70 раз выезжал за границу в составе делегаций на международных конгрессах, симпозиумах, коллоквиумах; нередко он возглавлял представительные делегации ученых СССР и всегда пользуется большим авторитетом у зарубежных коллег.

С 1975 по 1980 г., когда Советский Союз участвовал в проекте Глубоководного океанского бурения, П. П. Тимофеев представлял нашу страну в качестве альтернативного члена в Исполкоме ДЖОИДЕС, а также участвовал в работе двух рабочих комитетов — «Осадочная петрология и физические свойства пород» и «Древние обстановки осадкообразования». Обладая большой эрудицией, чертами настоящего коммуниста и патриота, П. П. Тимофеев — ученый, достойно представляющий советскую геологическую науку за рубежом.

Много энергии и сил отдает П. П. Тимофеев организации науки в должности председателя Экспертного совета наук о Земле ВАК при Совете Министров СССР.

Одновременно П. П. Тимофеев является председателем Специализированного докторского ученого совета ВАКа при Геологическом институте АН СССР (литология, осадочная геохимия, геология океанов и морей), членом Специализированных докторских советов при МГУ и МГРИ, членом Междуведомственного, научного совета ГКНТ Совета Министров СССР по проблеме «Изучение недр Земли и глубокое бурение». П. П. Тимофеев представляет советскую литологию также в других организациях как в СССР (председатель секции литологии-седиментологии Национального комитета геологов СССР, заместитель главного редактора журнала «Литология и полезные ископаемые»), так и за рубежом (член Совета Международной ассоциации седиментологов, член бюро международной комиссии «Глобальная осадочная геология» и член Номенативного комитета по выбору руководящих органов Международного союза геологова геологих и наук и др.).

П. П. Тимофеев принимал и принимает активное участие в общественной жизни института; он избирался секретарем и членом партбюро; в настоящее время — руководитель общеинститутского методологического семинара. Большие заслуги П. П. Тимофеева перед наукой были неоднократно отмечены пар-

Большие заслуги П. П. Тимофеева перед наукой были неоднократно отмечены партией и правительством: он награжден орденом Октябрьской Революции, орденом Трудового Красного Знамени и шестью медалями СССР.

Свой 70-летний юбилей Петр Петрович Тимофеев встречает в расцвете сил, полный творческой энергии и широких научных замыслов. От души желаем ему новых успехов в его творчестве — многогранном и плодотворном!

Редакционная коллегия журнала «Литология и полезные ископаемые» Междуведомственный литологический комитет

Геологический институт АН СССР

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

ХОЛОДОВ В. Н. (главный редактор), МИХАЙЛОВ Б. М. (зам. главного редактора), БУТУЗОВА Г. Ю. (ответственный секретарь), ВОЛКОВ И. И., ДМИТРИЕВСКИЙ А. Н., ИЛЬИН А. В., КОНОНОВ В. И., КОНЮХОВ А. И., МИГДИСОВ А. А., МУРДМАА И. О., СЕДЛЕЦКИЙ В. И., СИДОРЕНКО С. А., ШМАРИОВИЧ Е. М., ШНЮКОВ Е. Ф., ЯПАСКУРТ О. В.

# EDITORIAL BOARD:

KHOLODOV V. N. (editor), MICHAILOV B. M. (deputy chief editor), BUTUZOVA G. Ju. (secretary in charge), VOLKOV I. I., DMITRIEVSKY A. N., ILYIN A. V., KONONOV V. I., KONYUKHOV A. I., MIGDISOV A. A., MURDMAA I. O., SEDLETSKY V. I., SIDORENKO S. A., SHMARIOVICH E. M., SHNYUKOV E. F., YAPASKURT O. V.

## Адрес редакции:

109017, Москва, Ж-17, Пыжевский пер., 7, ГИН АН СССР

#### телефон 230-81-77

Зав. редакцией Т. А. Шелепина

#### Технический редактор Л. В. Кожина

Сдано в набор 29.07.88 Подписано к печати 23.09.88 Т-01970 Формат бумаги 70×108<sup>1</sup>/16 Высокая печать Усл. печ. л. 12,6 Усл. кр.-отт. 12,4 тыс. Уч.-изд. л. 15,1 Бум. л. 4,5 Тираж 966 экз. Зак. 4656

> Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука», 103717, ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21 2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Цена 1 р. 80 к. Индекс 70493

# ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

готовит к выпуску в 1989 г.

ОБСТАНОВКИ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ И ФАЦИИ. В 2-х т. Пер. с англ. Под ред. Х. Рединга. 76 л., ил. 15 р. 50 к. (За комплект).

В книге приводятся результаты фундаментальных исследований и обширный новейший материал по главным типам глобальных осадочных обстановок верхней оболочки Земли. Рассматриваются соотношения различных фациальных типов осадков в разрезе и на площади, контакты и переходы между фациями, комплексы фаций и объединение фаций в группы и серии, а также факторы, контролирующие природу и распространение фаций. Анализируется взаимосвязь между осадкообразованием и тектоникой. В 1-ом томе освещены осадочные обстановки, свойственные им фации и процессы аллювиальных отложений, дельт, озер, пустынь, прибрежных мелководных морских образований. Во 2-м томе освещены осадочные обстановки и свойственные им фации морских мелководных карбонатных образований, глубоководных пелагических и кластогенных отложений, а также обстановки современного и древнего ледового литогенеза. Для всех разделов книги даны прекрасные иллюстративные схемы, рисунки и фотографии, делающие ее особенно доступной для конкретного применения при полевых исследованиях.

Издание предназначено для литологов и геологов, занимающихся изучением осадочных пород, а также для студентов геологических специальностей.

Предварительные заказы на книгу принимаются всеми магазинами, распространяющими научно-техническую литературу, в том числе магазинами — опорными пунктами издательства «Мир».