

Часть 2. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ УСЛОВИЙ И МОДЕЛИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А. В. Чугаев

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН, г. Москва
chug@igem.ru*

Современные методы изотопного анализа Pb в горных породах и рудах: возможности и ограничения

В изотопной геологии изучение содержаний изотопов различных элементов базируется на применении широкого комплекса методов, которые известны как методы масс-спектрометрии. Они основываются на разделении ионизированных атомов и молекул вещества по их массам (точнее по отношению массы иона к его заряду) в магнитном поле и получении масс-спектров, позволяющих определять относительное содержание изотопов анализируемого элемента. В настоящей работе рассматриваются современные методы анализа изотопного состава Pb, их возможности и ограничения при решении задач Pb-Pb изотопной геохимии. Кроме того, обсуждаются главные факторы, влияющие на точность и правильность измерения изотопных отношений Pb, а также методические подходы, позволяющие их учесть при обработке и интерпретации полученных Pb-Pb данных.

Изучение вариаций изотопного состава Pb в магматических породах и рудах относится к одному из важнейших направлений современных изотопно-геохимических исследований, ориентированных на решение вопросов генезиса магматических расплавов и на идентификацию источников рудных компонентов гидротермальных растворов. Для анализа изотопного состава Pb в различных геологических объектах наиболее широкое применение получили два метода – метод термоионизационной масс-спектрометрии (TIMS) и метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (MC-ICP-MS).

Термоионизационная масс-спектрометрия появилась более полувека назад и принадлежит к числу старейших методов изотопной геологии. Благодаря постоянному развитию приборостроения, внедрению новых технических решений, а также совершенствованию методик изотопного анализа метод TIMS в настоящее время занял лидирующие позиции как в геохронологических, так и в изотопно-геохимических исследованиях, обеспечивая высокую точность измерения распространенностей изотопов целого ряда химических элементов (например, Sr и Nd). В методе TIMS ионизация вещества осуществляется в результате его испарения в виде ионов с металлической подложки (ленты-испарителя), либо при взаимодействии испарившихся молекул с нагретой лентой-ионизатором. До недавнего времени метод TIMS преобладал при выполнении Pb-Pb изотопно-геохимических исследований.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, развитие которого началось в 90-е годы прошлого столетия, основывается на использовании принципиально нового типа источника ионов. В этом методе ионизация вещества осуществляется в высокотемпературной (~ 8000 °С) плазме, что позволяет добиться высокой (близкой к 100 %) эффективности ионизации атомов большинства химических элементов, включая и элементы с потенциалом ионизации более 7 эВ [Пупышев, Сермягин, 2006]. Метод MC-ICP-MS оказал существенное влияние на развитие изотопной геохимии благодаря вовлечению в сферу исследований целого ряда элементов, изучение изотопного состава которых ранее не проводилось или велось ограничено (например, Fe, Cu, Zn, Ag, B, Hf и др.). Применение метода в сфере Pb-Pb исследований позволило выйти на принципиально новый уровень точности в изотопном анализе обыкновенного свинца, что повысило достоверность и надежность геохимической интерпретации получаемых Pb-Pb данных [Чернышев и др., 2007]. Многократное увеличение за последнее десятилетие числа публикаций, в которых представлены результаты изучения изотопного состава свинца методом MC-ICP-MS, свидетельствует о возрастающей роли этого метода в современных Pb-Pb изотопно-геохимических исследованиях и постепенном вытеснении из этой области метода TIMS.

Изотопный анализ свинца относится к одному из наиболее сложных видов масс-спектрометрических измерений по причине высокого потенциала ионизации этого элемента (7.41 эВ) и низкого (~1.4 %) содержания изотопа ^{204}Pb , по отношению к которому принято выражать содержание радиогенных изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb . Точность и правильность получаемых результатов измерения изотопных отношений Pb зависят от целого ряда факторов. Влияние некоторых из них может быть минимизировано за счет оптимизации условий измерений или при проведении соответствующих калибровочных процедур. Напротив, такие факторы как эффект масс-дискриминации (МД), интерференционное наложение пиков изотопов с одинаковой атомной массой, эффект памяти источника ионов и изотопическая чувствительность трудно преодолимы и требуют учета при окончательной обработке аналитических данных. В современных масс-спектрометрах наиболее существенным фактором, влияющим на погрешность изотопного анализа, является МД. Это явление проявляется в том, что отношение регистрируемых ионных токов не отвечает соотношению распространенностей изотопов в анализируемом веществе. Наличие МД обусловлено сложным сочетанием различных физических процессов, протекающих при ионизации вещества, прохождении ионного луча через ионно-оптическую систему и масс-анализатор прибора. Следует отметить, что этот параметр не постоянен и меняется не только от опыта к опыту, но и в ходе отдельного измерения, что затрудняет его учет.

В масс-спектрометрах TIMS фракционирование изотопов по массе происходит, главным образом, при испарении вещества пробы с поверхности разогретой ленты (испарителя). При прочих равных условиях, атомы с меньшим массовым числом испаряются быстрее, чем более тяжелые. Это приводит к обогащению испаряемого с ленты вещества более легкими изотопами и постепенному (по мере истощения пробы) обогащению пробы тяжелыми изотопами. Как следствие, измеряемый изотопный состав пробы в течение большей части времени анализа является «облегченным» по отношению к истинному. Основной вклад в эффект МД на MC-ICP-MS вносят процессы, протекающие в ICP-интерфейсе. Изотопный состав, измеряемый на

ICP-масс-спектрометрах, является «утяжеленным» по отношению к истинному изотопному составу элемента, т.е. эффект МД в приборах этого типа имеет обратный знак по сравнению с TIMS. В количественном выражении суммарный эффект МД в приборах MC-ICP-MS составляет около 1 % на единицу разности масс изотопов для тяжелых элементов и, таким образом, является весьма значительным, тогда как в TIMS при анализе свинца он составляет величину порядка 0.1 % [Чернышев и др., 2007].

Таким образом, коррекция результатов изотопного анализа свинца на эффект МД является обязательной процедурой при обработке Pb-Pb данных. Правильная оценка и учет эффекта масс-дискриминации во многом определяет точность и правильность результатов изотопного анализа свинца. В современной масс-спектрометрии применяются три основных подхода для учета влияния эффекта МД, которые основываются на использовании эмпирических законов изотопного фракционирования [Russell et al., 1978]. В основе этих законов лежит теоретическая модель Рэлея-Ленгмюра, которая может быть применена для описания процессов диффузии и испарения атомов вещества в камере ионного источника TIMS [Habfast, 1998]. Согласно этой модели существует зависимость между степенью фракционирования и разницей масс изотопов измеряемого отношения.

Один из таких подходов – «внутреннее» нормирование, которое может быть реализовано в тех случаях, когда изучаемый элемент, наряду с изотопом с варьирующей распространенностью (радиогенный изотоп), содержит два или более двух изотопов, отношение распространенностей которых является постоянным и может быть использовано в качестве опорного. Корректирование результатов измерений на эффект МД осуществляется путем коррекции (нормирования) текущих измеряемых изотопных отношений по опорному отношению. Этот подход позволяет при работе на современных приборах типа TIMS практически полностью элиминировать эффект МД и измерять изотопные отношения, например, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ с погрешностями вплоть до 0.001–0.0005 %. Однако «внутреннее» нормирование не применимо для свинца. Из четырех стабильных изотопов свинца три (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb), являясь радиогенными, имеют в той или иной степени варьирующие содержания, так что ни одно из возможных отношений в природном свинце нельзя принимать как постоянное. Поэтому при анализе свинца методом TIMS в подавляющей части изотопно-геохимических исследований применяется «внешнее» нормирование, которое основывается на определении суммарного эффекта МД по результатам независимых анализов стандартных образцов, проводимых в тех же условиях, что и анализы изучаемых образцов. По целому ряду причин «внешнее» нормирование не позволяет полностью учесть варьирующий от анализа к анализу эффект МД и существенно ограничивает точность изотопного анализа методом TIMS. В случае обыкновенного свинца полная погрешность измерения изотопных отношений методом TIMS в оптимальных условиях составляет 0.1, 0.15 и 0.2 % для $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ соответственно [Чернышев и др., 1983].

В методе MC-ICP-MS при анализе изотопного состава Pb может быть реализован принципиально новый подход к учету эффекта МД. Он заключается в том, что нормирование измеряемого изотопного отношения одного элемента осуществляется по опорному изотопному отношению другого элемента, атомная масса которого близка к атомной массе изучаемого элемента. В случае масс-спектрометрического

анализа свинца учет фракционирования изотопов свинца в ходе анализа проводится по результатам измерения опорного отношения $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$. Нормирование по отношению $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ является «внешним» в том смысле, что измеряемые изотопные отношения одного элемента корректируются по стандартному изотопному отношению другого элемента. С другой стороны, такое нормирование можно считать «внутренним», поскольку: а) все измеряемые изотопы обоих элементов находятся в одном анализируемом растворе; б) измерение корректируемых и корректирующего изотопных отношений происходит строго синхронно в рамках одного анализа; в) данная процедура нормирования учитывает любые изменения условий анализа, влияющие на величину эффекта МД. Точность изотопного анализа Pb в методе MC-ICP-MS почти на порядок превосходит точность метода TIMS и составляет 0.016–0.018 % для изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ [Чернышев и др., 2007].

По своей точности метод MC-ICP-MS анализа растворов Pb, трассированных Tl, сопоставим с методом двойного изотопного разбавления [Woodhead, Hergt, 2000; Чугаев и др., 2013]. Хотя метод двойного изотопного разбавления разработан давно, он не получил широкого распространения в области Pb-Pb изотопно-геохимических исследований. Основные причины этого – сложность приготовления трасера, высокая себестоимость и трудоемкость анализа.

В противоположность описанному выше варианту анализа Pb из растворов, в котором реализуется максимальная точность метода MC-ICP-MS, вариант анализа с использованием лазерной абляции (метод LA-MC-ICP-MS) обладает точностью измерения изотопных отношений Pb на 1.5–2 порядка хуже, что обусловлено целым рядом факторов, эффект которых не может быть полностью или хотя бы частично скорректирован [Meffre et al., 2008]. По этой причине метод LA-MC-ICP-MS практически не пригоден в изотопной геохимии свинца за исключением отдельных редких случаев, когда требуется локальность изотопного анализа при невысокой (оценочной) точности конечных результатов измерений.

В заключение отметим, что методы MC-ICP-MS и TIMS взаимно дополняют друг друга при решении различных задач Pb-Pb изотопной геохимии. Так, в случае изучения малых (менее 0.2 %) вариаций изотопного состава Pb в рудах и магматических породах метод MC-ICP-MS имеет очевидные преимущества, тогда как для геологических объектов, характеризующихся значительным масштабом вариаций при низком (менее 5 мкг/г) содержании свинца, метод TIMS оказывается более предпочтительным.

Литература

Пупышев А. А., Сермягин Б. А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург, 2006. 132 с.

Чернышев И. В., Троицкий В. А., Агапова А. А. и др. Изотопный анализ субмикrogramмовых проб свинца / В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983. С. 16–29.

Чернышев И. В., Чугаев А. В., Шатагин К. Н. Высокоточный MC-ICP-MS изотопный анализ свинца с нормированием по отношению $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$: калибровка метода и применение к изучению изотопного состава рудного свинца // Геохимия. 2007. № 11. С. 1155–1168.

Чугаев А. В., Чернышев И. В., Лебедев В. А., Еремينا А. В. Изотопный состав свинца и происхождение четвертичных лав вулкана Эльбрус (Большой Кавказ, Россия): данные высокоточного метода MC-ICP-MS // Петрология. 2013. Т. 21. № 1. С. 20–33.

Habfast K. Fractionation correction and multiple collectors in thermal ionization isotope ratio mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry*. 1998. Vol. 176. P. 133–143.

Meffre S., Large R. R., Scott R. et al. Age and pyrite Pb-isotopic composition of the giant Sukhoi Log sediment-hosted gold deposit, Russia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72. P. 2377–2391.

Russell W. A., Papanastassiou D. A., Tombrello T. A. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1978. Vol. 42. P. 1075–1090.

Woodhead J. D., Hergt J. M. Pb-isotope analyses of USGS reference materials // *Geostandards Newsletter*. 2000. Vol. 24. № 1. P. 33–38.

Е. В. Белогуб^{1,2}, Р. Матур³, С.А.Садыков¹, К. А. Новоселов¹

¹ – *Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс
bel@mineralogy.ru*

² – *Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе*

³ – *Джуната колледж, г. Хантингдон, США*

Первые данные об изотопном составе меди и серы в минералах из руд Удоканского месторождения медистых песчаников (Забайкалье)

Крупнейшее в Евразии Удоканское месторождение медистых песчаников расположено в Забайкальском крае, в центральной части Кодаро-Удоканской структурно-формационной зоны среди карбонатно-терригенных метаморфизованных отложений нижнего протерозоя. Группы согласных линзообразных рудных тел тяготеют к четырем рудоносным уровням. Меденосные осадки представлены комплексом фаций подводной дельты, чередующихся с заливно-лагунными и прибрежно-морскими фациями. Сульфидные руды преимущественно слоистые, вкрапленные и гнездово-вкрапленные, борнит-халькозиновые, реже встречаются линзы пирит-халькопиритового состава. Развитые локально прожилковые руды приурочены к разломам и контакту с дайкой габбро. Зона окисления достигает глубины более 300 м от поверхности. Распространение окисленных руд на глубину контролируется разломами и зонами трещиноватости [Чечеткин и др., 1995].

На генезис Удоканского месторождения существует несколько точек зрения [Чечеткин и др., 1995]. На основании распространения в районе изверженных пород, которые прорывают и метаморфизуют меденосные отложения, присутствия «гидротермальных» минералов и жил И. П. Резников, Ф. И. Вольфсон и В. В. Архангельская считали, что руды месторождения имеют гидротермально-метаморфогенное происхождение. А. В. Сочава предполагал, что медь была привнесена грунтовыми водами из глубинных или экзогенных источников. П. П. Петровский обосновал метасоматическую модель рудообразования и генетическую связь с Чинейским массивом габбро на основании зонального размещения медных проявлений и тектономагматической активности региона. Э. Г. Конников предложил гидротермально-метасоматический механизм образования руд в связи с гипотетическим погребенным базитовым масси-

вом. Б. И. Гонгальский рассматривает проявления меди в магматических (Чинейское) и осадочных (Удоканское) породах как генетически родственные на основании взаимоотношений Чинейского плутона с вмещающими толщами и моделирования фракционной кристаллизации базитовых расплавов. Источником меди в обоих случаях мог быть располагающийся на небольшой глубине базит-гипербазитовый массив. Однако большинство исследователей, детально изучавших Удоканское месторождение, придерживаются первично-осадочной гипотезы его образования с седиментационно-диагенетическим формированием основных руд и признаками регионального и контактового метаморфизма (Н. Н. Бакун, Ю. В. Богданов, Р. Н. Володин, Э. Ф. Гринвальд, Ф. П. Кренделев, Л. Ф. Наркелюн, А. И. Трубачев, В. С. Четкин и др.).

В предлагаемой работе источник вещества при формировании Удоканского месторождения оценивается с помощью изотопный состав меди.

В природе существует два стабильных изотопа ^{63}Cu и ^{65}Cu с распространенностью 69.1 и 30.9 ат. %, соответственно. Величина, характеризующая отклонения изотопного состава образца от международного стандарта (NIST 976, 0.4456) вычисляется по формуле: $\delta^{65}\text{Cu} = ((^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}_{\text{образец}}) / (^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}_{\text{стандарт}}) - 1) \times 1000$.

Первые попытки оценки изотопных соотношений меди в природных объектах проводились с использованием термо-ионизационных масс-спектрометров (TIMS) [Walker et al., 1958; Shields et al., 1965] и не давали достаточной точности и воспроизводимости из-за неполного перехода меди в плазму [Shields et al., 1965]. К концу XX столетия количественное определение изотопов ряда металлов, включая медь, стало возможно благодаря внедрению мультиколлекторных масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой (MC-ISP-MS).

В ранних работах показано, что $\delta^{65}\text{Cu}$ в магматических породах варьирует в пределах $-0.4...+0.5$ ‰ [Magéchal, 1998], а в халькопирите магматогенных месторождений – от -0.10 до -0.20 , что расценивается как свидетельство изотопной однородности источника [Zhu et al., 2000; Larsen et al., 2003]. Для сульфидов гидротермальных месторождений характерны более широкие вариации $\delta^{65}\text{Cu}$ [Larsen et al., 2003; Maher et al., 2003; Mason et al., 2005 и др.], связанные с многократной ремобилизацией меди в ходе гидротермальных процессов. Значения $\delta^{65}\text{Cu}$ халькопирита из активных труб современных «черных курильщиков» отличаются от такового из более древних построек, что позволило предположить возможность изотопного обмена между отложившимися сульфидами и раствором [Zhu et al., 2000].

Наиболее широкие вариации $\delta^{65}\text{Cu}$ связывают с гипергенезом и сопровождающими его окислительно-восстановительными реакциями [Larsen et al., 2003 и др.]. Более того, возможность «облегчения» меди в реликтовых сульфидах из окисленных руд, по сравнению с первичными, была установлена на примере гидротермальных жил Шварцвальда [Markl et al., 2006].

Картина распределения изотопов меди может усложняться также влиянием бактерий, сорбционных процессов и другими факторами. Экспериментально доказано, что в абиогенных условиях изотопные соотношения меди в растворе соответствуют таковым в растворяемом сульфиде, а в присутствии *Thiobacillus ferrooxidans* медь в растворе более легкая, а тяжелый изотоп концентрируется в аморфных гидроксидах, образующих оболочки вокруг бактериальных клеток [Mathur et al., 2005].

Таким образом, однозначно судить об источнике вещества, опираясь только на изотопный состав меди, нельзя. Традиционно для этой цели используют изотопный состав серы. Разделение изотопов серы в геологических процессах происходит, главным образом, в результате равновесного термодинамического (реакции изотопного фракционирования при высоких температурах, в результате которых сера сульфатов всегда тяжелее серы сульфидов) и кинетического изотопного эффектов (направленные химические реакции при нормальных температурах). Процессы биогенной сульфат-редукции приводят к наиболее значительному изотопному облегчению серы [Фор, 1989].

Т а б л и ц а

Изотопный состав меди и серы в минералах руд Удоканского месторождения

№ п/п	Способ отбора	Минерал	$\delta^{65}\text{Cu} \text{‰}$, NBS	$\delta^{34}\text{S} \text{‰}$, CDT
1	1	сру	-6.00	-8.9
2	1	сс	-0.32	-19.8
3	1	сс	-0.04	-4.2
4	1	brn	-3.30	-10.96
5	1	сру	-2.31	-12.3
6	2	bn-сс	0.82	-4.6
7	2	сру	-1.02	-14.2
8	2	сс-bn	0.40	-16.6
9	2	bn-сс	-0.34	-10.0
10	2	bn-сс	-1.33	-23.9
11	2	сру	1.86	-21.3
12	2	сс-bn	-0.61	2.0
13	1	ant	-0.70	+1.7
14	1	brn	0.90	+3.8
15	1	ma	-0.36	Н.о.
16	1	ma	-1.06	Н.о.
17	1	ant	0.98	-7.3
18	1	brn	1.73	-1.8
19	1	ant	1.12	-0.05
20	1	сс	1.46	-8.9
21	1	ma	-0.56	Н.о.
22	1	brn	-0.27	Н.о.
23	1	brn	-0.27	+1.7

П р и м е ч а н и е . 1 – штучной образец, 2 – концентрат усредненной пробы. Минералы: сс – халькозин, сру – халькопирит, bn – борнит, ant – антлерит, brn – брошантит, ma – малахит. Н.о. – не определялось. Все сульфиды штучных образцов, за исключением ан. 3, отобраны из прослоев, согласных с напластованием пород. $\delta^{65}\text{Cu}$ определены в Джуниата колледже Р. Матуром, ошибка измерений $\sim 0.06 \text{‰}$, $\delta^{34}\text{S}$ – в Институте минералогии С. А. Садыковым, ошибка измерений 0.35‰ .

Полученные нами первые данные об изотопном составе меди Удоканского месторождения показывают его значительные вариации как в выборке сульфидов, так и кислородных солей меди при общей тенденции утяжеления меди в последних (табл.).

Обращает на себя аномально низкое значение $\delta^{65}\text{Cu}$ халькопирита (ан. 1, табл.). Значения $\delta^{34}\text{S}$ для всех образцов, за исключением ан. 9, отрицательные с большим разбросом. И медь, и сера в кислородных солях преимущественно более тяжелая, чем в сульфидах. Четкой корреляции между $\delta^{65}\text{Cu}$ и $\delta^{34}\text{S}$ нет.

Легкий изотопный состав серы сульфидов позволяет связать их образование с деятельностью сульфат-редуцирующих бактерий, а значительные вариации $\delta^{65}\text{Cu}$ указывают на неоднократные процессы ремобилизации меди с варьирующими значениями Eh–pH среды, что соответствует гипотезе первично-осадочного накопления металла с последующей концентрацией и перераспределением при диагенезе и метаморфизме.

Авторы благодарят ОАО «Байкальская горная компания» за возможность работы на месторождении.

Литература

- Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
- Четчин В. С., Володин Р. Н., Наркелю Л. Ф. и др. Удоканское месторождение медистых песчаников // В кн.: Месторождения Забайкалья М: Геоинформмарк, 1995. Т. 1.
- Larson P., Maher K., Ramos F.C. et al. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming processes // Chemical Geology. 2003. Vol. 201. P. 337–350.
- Maréchal C., Telouk P., Albarède F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry // Chemical Geology. 1999. Vol. 156. P. 251–273.
- Markl G., Lahaye Y., Schwinn G. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006. Vol. 70. P. 4215–4228.
- Maher K., Ramos F., Larson P. Copper isotope characteristics of the Cu (+Au, Ag) skarn at Corocochuayco, Peru // Geological Society of America, Annual Meeting, 2003. Paper 211–4.
- Mason T. F. D., Weiss D. J., Chapman J. B. et al. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia // Chemical Geology. 2005. Vol. 221. P. 170–187.
- Mathur R., Ruiz J., Titley S. et al. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. Vol. 69. P. 55233–5246.
- Zhu X.K., O’Nions R.K., Gu Y. et al. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers // Chemical Geology. 2000. Vol. 163. P. 139–149.

И. А. Вишневецкая^{1,2}, Е. Ф. Летникова^{1,2}, С. И. Школьник³, Т. Ю. Черкашина³

¹ – *Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск*

vishia@igm.nsc.ru

² – *Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*

³ – *Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск*

**Изотопный состав Sm и Nd фосфоритов Тувино-Монгольского
и Слюдянского блоков Центрально-Азиатского складчатого пояса:
источники поступления вещества**

В настоящий момент в современных океанах наблюдаются существенные вариации значений ϵ_{Nd} [Piepgras, Wasserburg, 1980]. Это обусловлено более коротким периодом пребывания неодима в водах океана, чем глобальный цикл водообмена между океанами. Вследствие этого уравнивание его изотопного состава в океанских водах не происходит. Как известно, аэральное и аквальное разрушение пород континентов и дна морей и океанов, вулканическая деятельность, проявляемая как в виде отложений пирокластического материала, так и в виде гидротермальной активности на дне морей, формируют изотопный состав океанической воды. Поэтому для водных масс каждого отдельного бассейна характерны индивидуальные изотопные характеристики Nd в зависимости от преобладающего вклада корового или мантийного вещества, которые наследуются хемоорганическими осадками [Fanton et al., 2002]. Так, среднее значение ϵ_{Nd} пород древней континентальной коры варьирует в интервале от -10 до -30 , активной континентальной окраины – от -9 до -6 , образования океанической коры характеризуются более радиогенным изотопным составом Nd, которое изменяется в диапазоне положительных значений. Соответственно, изотопный состав Nd подводных гидротерм задуговых бассейнов активной континентальной окраины и внутриплитных океанических гидротермальных полей должен быть разным: более радиогенный для гидротермальных полей как, например, в Тихом океане ($\epsilon_{Nd} = -3.6...+7.9$ [Piepgras, Wasserburg, 1985]) и более литогенный для задуговых бассейнов [Fanton et al., 2002].

К глобальным флюидным системам в верхней коре можно отнести подводные гидротермальные поля в пределах Мирового океана, где с гидротермами в морскую воду поступает огромное количество вещества. Оно в дальнейшем, в зависимости от миграционных способностей и наличия геохимических барьеров, осаждается на различном удалении от источника поступления, образуя либо металлоносные осадки, либо концентрируя один или несколько элементов, рудопроявления или месторождения. Для рудоносных осадков в зонах современной гидротермальной активности на дне океанов характерны присутствие или отсутствие положительной аномалии Eu, вариации в поведении Ce, специфичный набор редких и рассеянных элементов, а также положительные или близкие к нулю отрицательные значения ϵ_{Nd} [Piepgras, Wasserburg, 1985].

В рамках исследования источников поступления рудного вещества в осадочные бассейны Палеоазиатского океана нами изучены венд-кембрийские фосфориты Хара-Нурского, Хубсугульского и Буренхэнского месторождений Тувино-Монгольского блока и Слюдянского рудопроявления в пределах одноименного блока.

В составе фундамента Тувино-Монгольского блока присутствуют образования архейской Гарганской глыбы, ее неопротерозойская активная континентальная

окраина, породы мезопротерозойской офиолитовой ассоциации дунжугурского комплекса. Этот коллаж перекрыт карбонатными и терригенно-карбонатными отложениями венда и кембрия. Нижняя часть венд-кембрийского разреза отличается повышенной фосфатноносностью и присутствием крупных месторождений (Хара-Нурское, Уха-Гольское, Буренхэнское и Хубсугульское). Возрастной интервал накопления этих толщ оценивается методом изотопной стратиграфии как 530–540 млн лет [Вишневская, Летникова, 2013].

Анализ геохимических характеристик фосфоритов Хара-Нурского, Хубсугульского и Буренхэнского месторождений позволил установить, что все руды имеют однотипный характер распределения рассеянных и редкоземельных элементов, что является следствием их накопления в пределах шельфа Тувино-Монгольского микроконтинента при пассивном тектоническом режиме [Черкашина, Летникова, 2012]. Для фосфоритов характерно отсутствие Eu аномалии и хорошо выраженная отрицательная Ce аномалия. В плане поставки фосфора в бассейн седиментации модель апвеллинга является более приемлемой, чем размыв коры выветривания. На это указывают значения ϵ_{Nd} в изученных фосфоритах – от –1.8 до –4.3. При этом разновозрастные бокситы Боксонского месторождения в пределах микроконтинента характеризуются вариациями ϵ_{Nd} от –5.4 до –12.7.

Слюдянский кристаллический комплекс является частью Хамардабанского композитного метаморфического террейна. В строении первого можно выделить две фосфатноносные свиты – култукскую и перевальную. В обоих случаях фосфатные руды представлены кварц-диопсид-апатитовыми породами. Общий геохимический облик фосфоритов всех типов руд изученных свит имеет однотипный характер, что свидетельствует о накоплении в едином осадочном бассейне этих отложений. Для них характерна выраженная отрицательная Eu аномалия ($Eu/Eu^* = 0.71–0.82$) и отсутствие Ce аномалии или, в редких случаях, присутствие незначительной отрицательной Ce аномалии ($Ce/Ce^* = 0.93$). Обстановки седиментогенеза отложений слюдянской серии восстанавливаются как задуговые бассейны, для которых характерны базитовый вулканизм, поствулканические гидротермы и привнос пирокластиков [Школьник и др., 2011]. Вероятнее всего, ϵ_{Nd} значения для этих фосфоритов вполне закономерно имеют узкий интервал вариаций (–7.1...–7.4) и отражают изотопный состав вулканических образований активной континентальной окраины.

Комплексное изучение геохимии и изотопии близких по возрасту формирования фосфоритов показало, что они имеют разные источники поступления рудного материала: фосфатные руды Тувино-Монгольского блока образовались за счет апвеллинга в краевых частях шельфа микроконтинента, в то время как фосфатноносные осадки Слюдянского комплекса являются результатом отложения материала гидротерм в пределах задугового бассейна.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №№ 15-05-04344, ОФМ-11-05-1200.

Литература

Вишневская И. А., Летникова Е. Ф. Хемостратиграфия венд-кембрийских карбонатных отложений осадочного чехла Тувино-Монгольского микроконтинента // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 6. С. 741–763.

Черкашина Т. Ю., Летникова Е. Ф. Применение аналитических методов для геохимических исследований фосфоритов Севера Монголии // Вестник ИрГТУ. 2012. №. 6. С. 59–65.

Школьник С. И., Резницкий Л. З., Бараи И. Г. Возможность диагностики задуговых палеобассейнов по высокоградным ортометаморфитам (на примере основных кристаллосланцев Слюдянского кристаллического комплекса, Южное Прибайкалье) // Геохимия. 2011. № 12. С. 1253–1270.

Fanton K. C., Holmden C., Nowlan G. S., Haidl F. M. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and Sm/Nd stratigraphy of Upper Ordovician epeiric sea carbonates // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2002. Vol. 66. № 2. P. 241–255/

Piegras D. J., Wasserburg G. J. Neodymium isotopic variations in seawater // *Earth and Planetary Science Letters*. 1980. Vol. 50. P. 128–138.

Piegras D. J., Wasserburg G. J. Strontium and neodymium isotopes in hot springs on the East Pacific Rise and Guaymas Basin // *Earth and Planetary Science Letters*. 1985. Vol. 72. P. 341–356.

М. В. Чарыкова, В. Г. Кривовичев

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург
v.krivovichev@spbu.ru*

Термодинамическое моделирование поведения селена в приповерхностных условиях

Общее число известных в природе минералов селена составляет 109 и включает самородный селен, один оксид селена, 73 селенида, 33 селенита, один селенит-селенат и два селената [Кривовичев, Чарыкова, 2006; Pasero, 2014]. Из приведенных цифр видно, что по числу минеральных видов основное значение принадлежит селенидам, которые во многом подобны сульфидам и образуют с ними соединения переменного состава. Поведение селена в природных процессах во многом определяется поведением серы, чьим геохимическим аналогом он является. При этом наибольшие черты сходства между ними проявляются при повышенных температурах и в восстановительных условиях эндогенного минералообразования, а наибольшие отличия – в низкотемпературных и окислительных условиях экзогенных процессов. В эндогенных условиях сера и селен встречаются, в основном, в виде сульфидов и селенидов, причем из-за различия их кларков в земной коре сульфиды более распространены (около 470 минеральных видов), а все селениды представляют собой редкие и очень редкие минералы. В экзогенных обстановках минералы селена и серы ведут себя по-разному. Сера встречается в самородном состоянии либо в виде сульфатов (около 300 минералов) и очень редко в виде сульфитов (три минеральных вида). Для селена в этих условиях также возможно самородное состояние, но в более окислительной обстановке преобладающей формой его нахождения являются селениты (33 минеральных вида), а селенат-ион установлен только в трех редких минералах.

По условиям образования природные селениты отчетливо разделяются на две группы [Кривовичев, Деммайер, 2005]. К первой группе относятся безводные селениты с добавочными анионами (аллохалькоселит, бернсит, георгбокиит, парагеоргбокиит, ильинскит и др.), которые являются продуктами вулканических возгонов (Толбачинское извержение, Камчатка). Условия образования этих минералов специфичны и существенно отличаются от условий формирования остальных селенитов и селенатов. Ко второй группе относятся вторичные селениты и селенаты, которые образуют-

ся при активном участии водных растворов в приповерхностных обстановках. Здесь можно особо выделить уранил-селениты, установленные в зоне окисления Cu-Co-Mn-U месторождения Музони, Заир (гйменит, дерриксит, демесмэкерит, мартосит и пиретит) и в ураноносных песчаниках месторождения Репит, штат Юта, США (хайнесит и ларисит), а также единственный йодат-селенит (карлосруицит), обнаруженный в месторождении Сапига (Чили). Наконец, в зоне окисления сульфид- и селенидсодержащих руд образуются селениты меди, свинца, кобальта, никеля и железа: так, на месторождении Драгон (Боливия) установлены альфельдит, халькоменит, клинохалькоменит, кобальтоменит, мандариноит, молибдоменит, олзахерит и шмайдерит, на месторождении Пахакаке (Боливия) – альфельдит, халькоменит, кобальтоменит, молибдоменит, олзахерит и мандариноит. В некоторых месторождениях селениты не являются продуктами изменения первичных селенидов, а образуются при окислении селенсодержащих сульфидов, например, в зоне окисления месторождения Бакку Лочи (Сардиния, Италия) установлены халькоменит, орландит, франсисит, мандариноит, олзахерит и шмайдерит.

Именно минералы последней группы, образующиеся в зоне окисления сульфид- и селенидсодержащих руд, являются предметом нашего исследования. Эти минералы образуются в экзогенных условиях при атмосферном давлении и температурах, изменения которых незначительны, поскольку определяются сезонными колебаниями. Поэтому в данном случае для моделирования особенностей поведения селена могут быть использованы термодинамические характеристики твердых фаз и компонентов раствора при стандартных условиях – температуре 25 °С и давлении 1 бар.

Термодинамическое моделирование в экзогенных системах обладает существенной спецификой по сравнению с моделированием геологических процессов в эндогенных условиях. С одной стороны, возможности построения количественных моделей расширяются, поскольку в ходе многолетних физико-химических исследований в литературе накоплены стандартные термодинамические функции образования большого числа минералов и частиц в водных растворах. С другой стороны, в рассматриваемых системах наблюдаются широкие вариации химического состава минералообразующих сред (вплоть до концентрированных растворов), что требует привлечения более сложного аппарата для описания термодинамических свойств растворов. В связи с этим применяемые подходы можно условно разделить на две группы. Первая – это расчеты в многокомпонентных системах, описывающих условия образования большого числа относительно малорастворимых минералов. Отличительной чертой здесь является большое разнообразие компонентов и фаз, но при этом относительно простой аппарат для описания термодинамических свойств разбавленных растворов. Второй подход представляет собой пример исследования систем с относительно небольшим числом компонентов, но отличающихся чрезвычайно высокими их концентрациями в растворах (например, образование эвапоритовых минералов или сульфатов в зоне окисления сульфидных руд). Здесь традиционно используют уравнения Питцера, позволяющие с высокой точностью описывать свойства концентрированных растворов.

Для зон окисления рудных месторождений с селенсодержащей медной, свинцово-цинковой и кобальт-никелевой минерализацией характерны, главным образом, компоненты модельной системы Fe-Cu-Zn-Pb-Co-Ni-Se-S-H₂O. В рамках этой системы в зоне окисления установлено около 70 сульфатов (термодинамические данные есть для 32 из них) и семь селенитов и селенатов (термодинамические данные есть для пяти). Эти данные были систематизированы и использованы для проведения

термодинамических расчетов двух типов: в случае малорастворимых селенитов анализ областей устойчивости минералов выполнен с помощью диаграмм в координатах Iga компонентов или $Eh-pH$ с расчетом коэффициентов активности компонентов раствора по уравнению Дебая-Хюккеля [Кривовичев и др., 2010]; для расчета параметров образования хорошо растворимых сульфатных минералов использованы диаграммы растворимости с расчетом коэффициентов активности компонентов растворов по уравнениям Питцера [Чарыкова и др., 2010].

Анализ литературных данных по термодинамическому моделированию показал, что они являются, во-первых, неполными, а, во-вторых, зачастую нуждаются в уточнении. Экспериментальное определение термодинамических констант веществ обычно проводится на основе изучения их растворимости или калориметрических измерений. В случае редких минералов, каковыми являются селениты, такие измерения практически невозможно выполнить на природных образцах из-за отсутствия необходимого количества вещества и неизбежного различия в химическом составе конкретных минеральных индивидов. Таким образом, следующей задачей наших исследований стало получение синтетических соединений, по химическому составу и структуре соответствующих минералов селена, которые образуются (или могут образоваться) в приповерхностных условиях, и экспериментальное исследование их термодинамических характеристик и областей устойчивости. Поэтому для синтетических аналогов халькоменита, альфельдита и кобальтоменита были уточнены (а в ряде случаев определены впервые) произведения растворимости [Чарыкова и др., 2012, 2015], энтальпия образования и теплоемкость [Charukova et al., 2014] и области термодинамической устойчивости и особенности дегидратации [Фокина и др., 2013].

Наряду с задачей количественного описания процессов с участием уже известных экзогенных минералов селена, существует «обратный» аспект физико-химического моделирования. В результате расчета фазовых равновесий в модельной системе мы получаем области устойчивости всех химических соединений, чьи термодинамические потенциалы входят в базу данных моделирования. С этой точки зрения полезной представляется предложенная недавно классификация минералов, в основу которой положено соответствие каждому минералу термодинамической системы, число компонентов которой равна числу видообразующих химических элементов [Кривовичев, Чарыкова, 2013]. Таким образом, мы можем прогнозировать физико-химические условия образования всех твердых фаз, образование которых возможно в данной системе, в том числе и тех, которые в природе пока не найдены, но, по всей вероятности, могут быть обнаружены в качестве новых минералов. Подобный расчет и последующие экспериментальные исследования были выполнены нами для селенита цинка, который в природе пока обнаружен только в виде минералов софиита и цинкоменита в продуктах фумарол на вулкане Толбачик, однако, с нашей точки зрения, может формироваться и в зонах окисления цинк- и селенсодержащих сульфидных руд. В результате были установлены параметры образования селенита цинка (pH , Eh , активности компонентов) и показано, что он может присутствовать в этих условиях в двух формах – стабильной ($ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$) и метастабильной, но устойчивой к внешним воздействиям ($ZnSeO_3 \cdot H_2O$) [Чарыкова и др., 2013, 2015]. В этой связи следует отметить, что оценка возможности образования в природе водосодержащих минералов с различным количеством кристаллизационной воды представляет собой отдельную и очень интересную проблему, в том числе и для термодинамического моделирования. Так, например, в природе найдены лишь двухводные селениты Su ,

Co и Ni (халькоменит, кобальтоменит и альфельдит), хотя в лабораторных условиях могут быть получены также кристаллогидраты, содержащие 1 и 1/3 молекулы воды.

Таким образом, в ходе проведенных исследований (1) систематизированы имеющиеся в литературе термодинамические параметры, необходимые для моделирования поведения селена; (2) рассчитаны области устойчивости минеральных фаз для систем, содержащих Se, S, Co, Ni, Fe, Zn, Cu, Pb; (3) синтезированы и исследованы аналоги ряда редких минералов-селенитов, что позволило расширить и уточнить базу моделирования; (4) найдены физико-химические условия образования некоторых селенитов, образование которых возможно в природных условиях в качестве не известных на сегодняшний день минералов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ (проект 3.38.286.2015). При выполнении работы использовалось оборудование Ресурсных центров СПбГУ «Геомодель» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

Литература

Кривовичев В. Г., Денмайер В. Селениты и селенаты: системы Se–S–H₂O, Pb–Se–S–H₂O, U–Se–H₂O и U–Se–I–H₂O – термодинамический анализ и геологические приложения // Записки ВМО. 2005. Т. 134. № 4. С. 1–14.

Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В. Термодинамика минеральных равновесий в системах с токсичными компонентами. 1. Селен. СПб: СПбГУ, 2006. 122 с.

Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В. Число минералов различных химических элементов: новый подход к старой проблеме // Записки РМО. 2013. Т. 142. № 4. С. 47–56.

Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В., Яковенко О. С., Денмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IV. Диаграммы Eh–pH для систем Me–Se–H₂O (Me = Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) при 25 °C // Записки РМО. 2010. Т. 139. № 4. С. 1–15.

Фокина Е. Л., Климова Е. В., Чарыкова М. В. и др. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. VIII. Область термической устойчивости синтетического аналога халькоменита и особенности его дегидратации и диссоциации // Записки РМО. 2013. Т. 142. № 3. С. 52–64.

Чарыкова М. В., Кривовичев В. Г., Денмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. II. Системы M₁, M₂ // SO₄²⁻ – H₂O (M₁, M₂ = Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, H⁺) при 298 К // Записки РМО. 2010. Т. 139. № 1. С. 3–18.

Чарыкова М. В., Кривовичев В. Г., Яковенко О. С. и др. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. VI. Растворимость синтетических аналогов природных селенитов никеля и кобальта (альфельдита и кобальтоменита) при 25 °C // Записки РМО. 2012. Т. 141. № 1.

Чарыкова М. В., Фокина Е. Л., Климова Е. В. и др. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IX. Физико-химические условия образования и термическая устойчивость селенитов цинка // Записки РМО. 2013. Т. 142. № 5. С. 11–20.

Чарыкова М. В., Кривовичев В. Г., Иванова Н. М., Семенова В. В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. XI. Растворимость синтетического аналога халькоменита и селенита цинка при 25 °C // Записки РМО. 2015. Т. 144. № 1. С. 70–80.

Charykova M. V., Krivovichev V. G., Lelet M. I. et al. A calorimetric and thermodynamic investigation of the synthetic analogues of cobaltomenite, CoSeO₃•2H₂O, and ahlfeldite, NiSeO₃•2H₂O // American Mineralogist. 2014. Vol. 99. P. 742–748.

С. С. Абрамов

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва
westabra@yandex.ru*

Оценка условий минералообразования: термобарогеохимия versus расчетная термодинамика

Гидротермальные процессы приводят к изменению исходного состава пород. Изучение условий такого преобразования является ключом к пониманию механизмов формирования гидротермальных месторождений. Оценка условий образования (температура, давление, состав раствора) основана на комплексе методов термобарометрии и термодинамического моделирования.

Изучение флюидных включений в гидротермальных минералах дает прямую информацию о составе флюида, захваченного при образовании минерала. Поэтому состав флюида может служить для оценки P–T условий образования. Оценка P–T условий образования основана на расчетах плотности методом термометрии. Методы разрушающего химического анализа (хроматография водных вытяжек) и неразрушающего анализа (Рамановская спектроскопия) позволяют изучить химический состав флюида во включениях. Однако оценка P–T–X параметров флюидных включений возможна лишь при выполнении условий сохранности первичного состава захваченного раствора. Часто размеры включений в минералах малы, что не позволяет изучать их методом термометрии. В таких случаях используют методы расчетной термодинамики.

Для оценок P–T условий формирования гидротермальных изменений используются минеральные геотермобарометры. Ограничим наш обзор «типично» гидротермальными минералами: амфиболом, биотитом, мусковитом и хлоритом.

Амфибол. Амфибол-плагиоклазовый термометр [Holland, Blundy, 1994] основан на распределении Na, Ca и Al между Pl и Amph. Для оценки температур этим методом необходимо иметь независимые оценки давления. Диапазон оцениваемых температур – 400–1000 °C. Изучение метаморфических и магматических амфиболов показывает закономерное изменение состава амфиболов с ростом давления [Anderson, 1996]. Это породило серию мономинеральных амфиболовых геобарометров, основанных на эмпирических и экспериментальных калибровках содержаний Al в роговой обманке [Johnson, Rutherford, 1989; Anderson, 1996]. Дж. Л. Андерсон создал электронную таблицу с набором амфиболовых геобарометров, XLS файл можно найти по ссылке https://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&ved=0CFIQFjAH&url=http%3A%2F%2Fwww.minsocam.org%2Fmsa%2Frim%2FRiMG069%2FRiMG069_Ch04_hbld_plag_thermo-jla.xls&ei=GwbjVO_6E-T4ywPg3oJQ&usq=AFQjCNF-zQUH2CDPuOVDLrAckXstpSVuWA&sig2=aKehmBoRixh5KAsnYyEZSA&bvm=bv.85970519,d.bGQ&cad=rjt.

Ф. Ридолфи с соавторами опубликовал работу, посвященную использованию амфибола в качестве термобарометра [Ridolfi et al., 2009]. Используя массив экспериментальных данных по устойчивости амфибола паргасит-эденитового ряда в гидротермальных и расплавных экспериментах, разработана версия амфиболового геотермобарометра, использующего главные компоненты (Si, Al, Mg, Fe, Ca, Na) и

позволяющего определить такие параметры как T , P , летучесть кислорода, давление воды в расплаве, равновесном с Hbl.

Биотит. Составы биотита в равновесии $Vt+Mt+Kfs$ используются в качестве сенсоров окислительного потенциала [Wones, Eugster, 1965], а соотношение фтора и хлора в гидроксильной группе в составе биотита позволяет судить об активности галогенидов во флюиде [Munoz, 1984] и их концентрациях в растворе [Аксюк, 2002]. Мономинеральный биотитовый термометр [Henry et al., 2005] основан на эмпирических калибровках содержания титана от температуры. Термометр имеет ограниченный диапазон применения: он пригоден для графитсодержащих метапелитов, содержащих ильменит или рутил в диапазоне давлений 4–6 кбар.

Мусковит в гидротермальных условиях обладает очень широким диапазоном составов, что является заманчивой перспективой использовать состав серицита для оценок условий образования метасоматитов. Тем не менее, известно не очень много версий геобаротермометров для состава серицитов. Геобарометр «Si in mica» X. Массоне и В. Шрайера [Massone, Schreyer, 1987] применяется для двуслюдяных пород с КПШ. При отсутствии КПШ в породе оценки давления дают его нижний предел. М. Каддик и А. Томпсон [Caddick, Thompson, 2008] предложили вариант мономинерального серицитового барометра для всего диапазона серицитсодержащих пород. Термометр основан на интерполяции данных по численному моделированию равновесий в системах KMASH KFASH для модельных составов пород. Данный барометр использует для оценки давления параметры $\#Mg$ и $\#Si$ (кристаллохимические единицы) в сериците.

Хлорит – один из наиболее распространенных минералов в гидротермально-измененных породах. Существует несколько вариантов мономинерального термометра, основанного на содержании Al в хлорите [Kranidiotis, McLean, 1987; Cathelineau, Neiva, 1985; Cathelineau, 1988]. Калибровки термометра основаны на обобщении эмпирических данных. Существует большая практика использования этого термометра, выявившая его ограничения. Ксай с соавторами [Xie et al., 1997] установили, что точность термометра снижается (в сравнении с классическими полиминеральными геотермометрами) при использовании различных по железистости хлоритсодержащих пород и предложили ввести в состав геотермометра параметр, учитывающий поправку вариации железистости пород. Аналогичный вывод сделан в [Zimtak, 1999]. О. Видал с соавторами [Vidal et al., 2001] показал, что область применения мономинерального термометра ограничена интервалом небольших давлений (<1–2 кбар), поскольку в этом диапазоне содержания судоитовой молекулы невелики и вариации составов хлорита могут быть описаны в терминах клинохлор-амезитового обмена (т.е. через параметр Al^{VI}/Al^{IV}). Поэтому область применения монохлоритового термометра может быть ограничена задачами определения температур в породах близкого валового состава и в области небольших давлений.

А.Р. Котельников с соавторами [2012] недавно экспериментально откалибровали мономинеральный хлоритовый термометр. Эксперименты были выполнены для давления 500 бар и $T = 150–300$ °C. Показано, что экспериментальные данные близки к данным работы [Cathelineau, Neiva, 1985].

А. Иноэ с соавторами [Inoue et al., 2009] предложил мономинеральный хлоритовый термометр, основанный на обменной реакции клинохлор + судоит = Mg-амезит + Qtz + H₂O. Они показали, что существенные ошибки при определении температур вносит недооценка содержания Fe^{3+} в составе хлорита. Дальнейшим развитием термодинамического подхода к оценке температур образования хлоритов является

метод разработанный О. Видалом [Vidal et al., 2001; Lanary et al., 2013]. Здесь расчет идет методом итераций, и равновесная температура определяется для данного состава хлорита, исходя из набора обменных реакций между конечными миналами хлорита. Расчет температур по данному методу реализован в виде исполняемых модулей в MatLab и находится в доступе по ссылке <http://archive-fr.com/page/1443341/2013-02-19/http://isterre.fr/annuaire/pages-web-du-personnel/pierre-lanari/Softwares>.

Т. Парра с соавторами разработали метод оценки температуры и давления, исходя из составов сосуществующих серицита и хлорита [Parra et al., 2002]. Расчет равновесных значений P и T осуществляется путем итераций для набора восьми обменных реакций между конечными миналами серицита и хлорита. Расчет P–T параметров по данному методу реализован в виде исполняемых модулей в MatLab и находится в доступе по выше приведенной ссылке.

Классическим методом оценки условий образования гидротермальных пород является использование **петрогенетических сеток метаморфизма** для метапелитов и метабазитов [Кориковский, 1979; Liou, 1985]. Смена парагенезисов минералов метасоматитов от абиссофобных (цеолиты, пренит) к парагенезисам с эпидотом и пумпелиитом свидетельствует о росте давления. Смена набора темноцветных минералов от Mu-Chl ассоциации к Amph-Bt говорит о росте температур и т.д.

Методами термодинамического моделирования процессов гидротермального изменения являются **методы моделирования равновесий флюид–порода методом псевдосечений**. Этот метод основан на расчете топологии реакций в химическом континууме определяемой составом изучаемой породы. В результате для данного химического состава породы и модельного флюида рассчитываются наборы равновесных минералов. Для минералов переменного состава определяются изоплеты составов, используя модели твердых растворов. Температуры, давления и другие интенсивные параметры определяются путем достижения соответствия набора природных минералов и их составов и модельных составов, т.е. решается обратная задача моделирования. Наиболее известные и употребительные в петрологической практике программы моделирования фазовых диаграмм включают Thermocalc [Powell, Holland, 1998], Perplex [Connolly, 1990], Theriak-Domino [De Capitani, Petrakakis, 2010]. Сравнительный анализ этих программ можно найти по ссылке: http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/perplex_vs_tc.html.

А. Уайт с соавторами использовал моделирование методом псевдосечений для P–T–X(CO₂) для оценки формирования гидротермальных изменений на золоторудных месторождениях [White et al., 2013]. Принималось, что гидротермальные изменения связаны с взаимодействием пород с водно-углекислым флюидом, и массоперенос петрокомпонентов отсутствовал. В модели не учитывалось влияние серы на равновесия флюид–порода.

В работе [Goncalves et al., 2012] определены P–T–X_{component} условия формирования метасоматитов зон смятия методом псевдосечений. Показано, что при формировании этих метасоматитов значительно изменялся валовый состав пород. Массоперенос (изменение состава пород в колонке) моделировался на диаграммах T–химический потенциал компонента. Использование таких диаграмм показывает, как в процессе метасоматоза меняются составы минералов. Такие изменения без учета фактора привноса-выноса компонентов можно было трактовать как декомпрессию при образовании метасоматитов.

В целом, оптимальная стратегия моделирования процессов гидротермальных изменений основывается на критическом отношении к полевым материалам (необхо-

дима доскональная документация зон метасоматических изменений), тщательном аналитическом изучении минерального состава и совмещением разнообразных методов моделирования (данные термобарогеохимии, термодинамического моделирования и т.д.).

Литература

- Аксюк А. М.* Экспериментально-обоснованные геотермометры и режим фтора в гранитных флюидах // *Петрология*. 2002. Т. 10. № 6. С. 628–642.
- Котельников А. Р., Сук Н. И., Котельникова З. А. и др.* Минеральные геотермометры для низкотемпературных парагенезисов // *Вестник ОНЗ РАН*. 2012. Т. 4. NZ9001. doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.
- Кориковский С. П.* Фации метаморфизма метапелитов. М.: Наука, 1979. 263 с.
- Anderson J. L.* Status of thermobarometry in granitic batholiths // *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. 1996. Vol. 87. P. 125–138.
- Caddick M. J., Thompson A. B.* Quantifying the tectono-metamorphic evolution of pelitic rocks from a wide range of tectonic settings: Mineral compositions in equilibrium // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2008. Vol. 156. P. 177–195.
- Cathelineau M.* Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature // *Clay Minerals*. 1988. Vol. 23. № 4. P. 471–485.
- Cathelineau M., Neiva D.* A chlorite solid solution geothermometer the Los Asufres (Mexico) geothermal system // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 1985. Vol. 91. P. 235–244.
- Connolly J. A. D.* Calculation of multivariable phase diagrams: an algorithm based on generalized thermodynamics // *American Journal of Science*. 1990. Vol. 290. P. 666–718.
- Henry D. J., Guidotti C. V., Thomson J. A.* The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms // *American Mineralogist*. 2005. Vol. 90. P. 316–328.
- Holland T. J. B., Blundy J. D.* Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole plagioclase thermometry // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1994. Vol. 116. P. 433–447.
- Goncalves P., Oliot E., Marquer D., Connolly J. A. D.* Role of chemical processes on shear zone formation: an example from the Grimsel metagranodiorite (Aar massif, Central Alps) // *Journal of Metamorphic Geology*. 2012. Vol. 30. P. 703–722.
- Inoue A., Kurokawa K., Hatta H.* Application of chlorite geothermometry to hydrothermal alteration in Toyoha geothermal system, Southwestern Hokkaido, Japan // *Resource Geology*. 2009. Vol. 60. № 1. P. 52–70.
- Johnson M. C., Rutherford M. J.* Experimental calibration of an aluminum-in-hornblende geobarometer with application to Long Valley caldera (California) volcanic rocks // *Geology*. 1989. Vol. 17. P. 837–841.
- de Capitani C., Petrakakis K.* The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software // *American Mineralogist*. 2010. Vol. 95. P. 1006–1016.
- Kranidiotis P., McLean W. H.* Systematics of chlorite alteration at the Phels Dodge massive sulfide deposits, Matagami Quebec // *Economic Geology*. 1987. Vol. 82. P. 1898–1911.
- Lanari P., Vidal O., De Andrade V. et al.* XMapTools: a MATLAB®-based program for electron microprobe X-ray image processing and geothermobarometry // *Computer Geosciences*. 2013. Vol. 62. P. 227–240.
- Liou J. G., Maruyama S., Cho M.* Very low-grade metamorphism of volcanic and volcanoclastic rocks – mineral assemblages and mineral facies // In: *Low temperature metamorphism*. Frey M. (ed.) Blackie, Glasgow and London, 1987. P. 59–113.
- Massone H. J., Schreyer W.* Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, flogopite, and quartz // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1987. Vol. 96. P. 212–224.

Munoz J. L. F–OH and Cl–OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 1984. Vol. 13. P. 469–493.

Parra T., Vidal O., Agard P. A thermodynamic model for Fe–Mg dioctahedral K white micas using data from phase-equilibrium experiments and natural pelitic assemblages // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2002. Vol. 143. P. 706–732.

Powell R., Holland T. J. B., Worley B. Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC // *Journal of Metamorphic Geology* 1998. Vol. 16. P. 577–588.

Ridolfi F., Rezzulli A., Puerini M. Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2009. Vol. 160. P. 45–66.

Vidal O., Parra T., Trotet F. A thermodynamic model for Fe–Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100–600 °C and 1–25 Kbar range // *American Journal of Sciences*. 2001. Vol. 63. P. 557–592.

White A. J. R., Waters D. J., Robb L. J. The application of P–T–X(CO₂) modelling in constraining metamorphism and hydrothermal alteration at the Damang gold deposit, Ghana // *Journal of Metamorphic Geology*. 2013. Vol. 31. P. 937–961.

Wones D. R., Eugster H. P. Stability of biotite: experiment, theory, application // *American Mineralogist*. 1965. Vol. 50. P. 1228–1272.

Xie X., Byerly G. R., Ferrell Jr. R. E. Ilb trioctahedral chlorite from the Barberton greenstone belt: crystal structure and rock composition constraints with implications to geothermometry // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1997. Vol. 126. P. 275–291.

Zimák J. Application of chlorite compositional geothermometers to hydrothermal veins in the Variscan flysch sequences of the Nizky Jeseník Upland, to Alpine type veins in the Sobotin Region, and to the paragenesis with the “Strigovite” from Ulova massif and Strzegom-Sobotka massif // *Acta Univ. Palacki. Olomuc. Geologica*. 1999. Vol. 36. P. 69–74.

Г. А. Третьяков

*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс
genatret@yandex.ru*

Поведение элементов при взаимодействии базальта с морской водой в гидротермальных условиях

С помощью физико-химического моделирования взаимодействия базальтового стекла и горячей морской воды оценена экстрактивная способность раствора и поведение элементов в зоне гидротермальной переработки пород над магматическим очагом в осевой зоне срединно-океанического хребта. Методические приемы и исходные параметры построения подобных моделей описаны нами ранее [Третьяков, Мелекестева, 2011; Третьяков, 2013; Melekestseva et al., 2014 и др.]. В постановке данной задачи предполагается, что источником рудного вещества являются базальты, взаимодействующие с морской водой в зонах прогресса окружающих пород интрузивным теплом. Моделирование взаимодействия морской воды и базальтового стекла выполнялось в программе «Селектор» методом изменения соотношения базальт/морская вода. Мультисистема для расчетов включала 41 элемент: Ag, Al, Ar, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, C, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, H, Hg, I, K, Li, Mg, Mn, N, Na, Ni, O, P, Pb,

Rb, S, Sb, Se, Si, Sr, Te, Tl, W, Zn. Состав исходных веществ (базальтовое стекло и морская вода), использованных в расчетах, опубликован в работе [Melekestseva et al., 2014]. Расчеты выполнялись из предположения, что зона гидротермальной переработки базальтов расположена на глубине 400 м ниже морского дна [Butterfield, 2000], что соответствует глубине 2400 м и гидростатическому давлению 25 МПа, температура оценивалась в 350 °С.

Расчеты показали, что для низких значений $Ig(\text{базальт/морская вода})$ (в дальнейшем $-\xi$) < -3.1 , т.е. при сильной промывке базальта раствором нагретой морской воды, характерен гематит, сохраняющийся до значений $\xi -1.72$, а выше этого соотношения в породе появляется магнетит (рис. 1а). Силикатная составляющая вторичных минеральных ассоциаций в этой области представлена хризотилом и Mg-хлоритом ($\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) (рис. 1б). Здесь сохраняется высокий окислительно-восстановительный потенциал системы, буферлируемой морской водой ($E_{h350} > 0.5 \text{ В}$), который резко падает до 0 при $\xi -3.02$. В породе привносятся брусит и ангидрит, последний сохраняется вплоть до $\xi 0$. При $\xi \approx -3$ ассоциация Mg-хлорита и хризотила сменяется на тальк + амезит (рис. 1б), в свою очередь, тальк исчезает при $\xi > -1.55$. Следует отметить наличие кварца в интервале $-2.66 < \xi < -1.41$. При $\xi -1.65$ появляются вторичные силикаты: Mg-Fe-монтмориллонит, Na-плагиоклаз, актинолит, Mg-Mn-хлорит, Sr-Mg-амфибол, Fe-Mg селадонит и эпидот; происходит увеличение pH_{350} от 4.2 до 5.1 и понижение E_h вплоть до значения ниже -0.3 В . Сульфиды в измененном базальте начинают массово появляться, когда ξ становится больше -1.66 (рис. 1в). Вначале появляется минерал ряда линнеит-полидимит, затем джайпурит, ряд медных минералов начинается с халькопирита и заканчивается изокубанитом, который стабилен вплоть до $\xi = 1$. При $\xi > -0.61$ стабилен сфалерит, а при $\xi > -0.58$ образуется пирит, который становится главным сульфидом в измененной породе. В малых количествах присутствуют теннантит-тетраэдрит, гринокит, самородный висмут и висмутин. Набор вторичных минералов совпадает с природными и расчетными ассоциациями измененных базальтов океанической коры [Alt et al., 1986; McCollom, Shock, 1998].

Нами оценена суммарная экстракция элементов (рис. 2а) и концентрация частиц в растворе в зависимости от соотношения базальт/морская вода (рис. 2б–з). Концентрации (г/т) золота (0.002), серебра (0.023), сурьмы (0.018), таллия (0.024) и теллура (0.003) в гидротермальном растворе контролируются их содержанием в исходном базальтовом стекле, т.к. среди твердых продуктов взаимодействия нет минералов соответствующих элементов во всем интервале изменения ξ .

Серебро и золото. Для серебра преобладающими комплексами являются AgCl_2^- и AgCl_3^{2-} , концентрации других его частиц на 2 порядка ниже (рис. 2б). Поведение золота другое: так, в области $\xi < -2$ преобладают хлоридные комплексы AuCl_3^{2-} и AuCl_2^- . При $\xi > -2$ на первое место по концентрации выходит гидросульфидный комплекс $\text{Au}(\text{HS})^0$, затем к нему присоединяется и $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, хотя его содержания остаются на 1–2 порядка ниже во всем расчетном интервале. Такое поведение комплексов золота в модельном гидротермальном растворе соответствует экспериментальным определениям форм транспорта Au [Pokrovski et al., 2009a; 2009b]. **Сурьма** в гидротермальном растворе переносится в виде $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$, **таллий** – $\text{Tl}(\text{OH})^0$ и TlCl^0 . У **теллура** в окислительных условиях преобладает TeO_3^{2-} , в восстановительных – Te^{2-} , в переходной области – H_2TeO_3^0 .

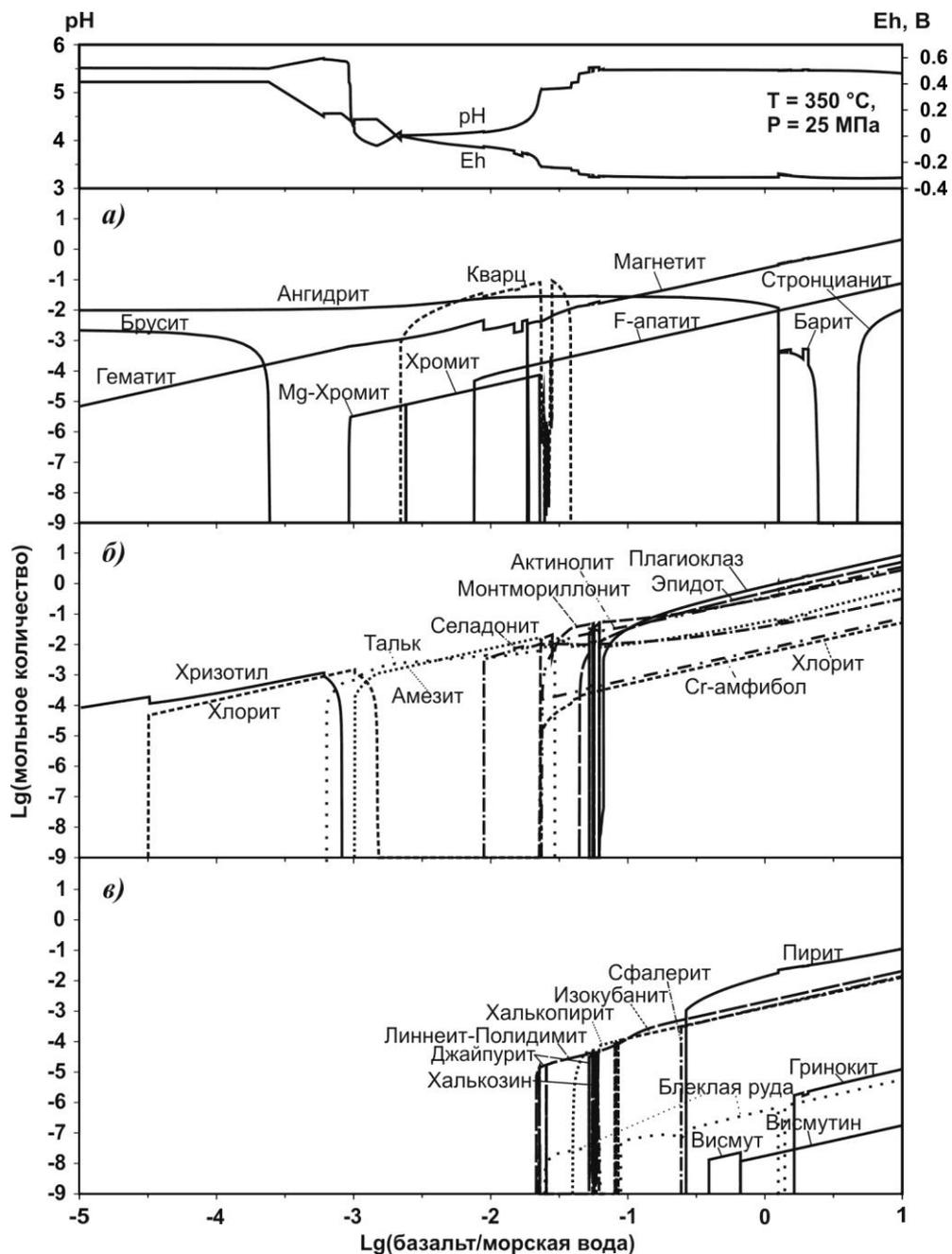


Рис. 1. Графики pH, Eh и логарифмов мольных количеств минеральных фаз вторичных продуктов, возникающих при взаимодействии базальта с морской водой при температуре 350 °С и давлении 25 МПа, в зависимости от логарифма отношения базальт/морская вода (ξ).

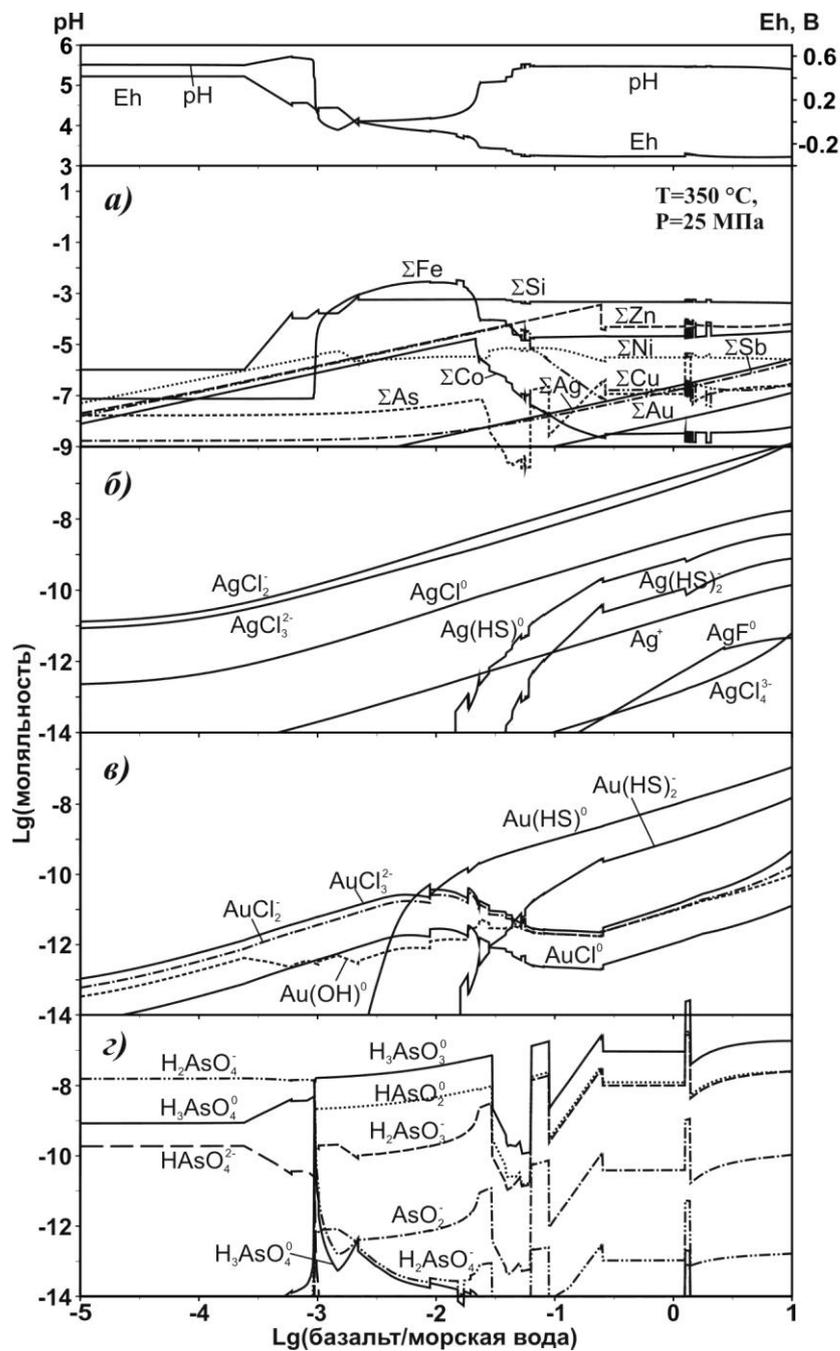
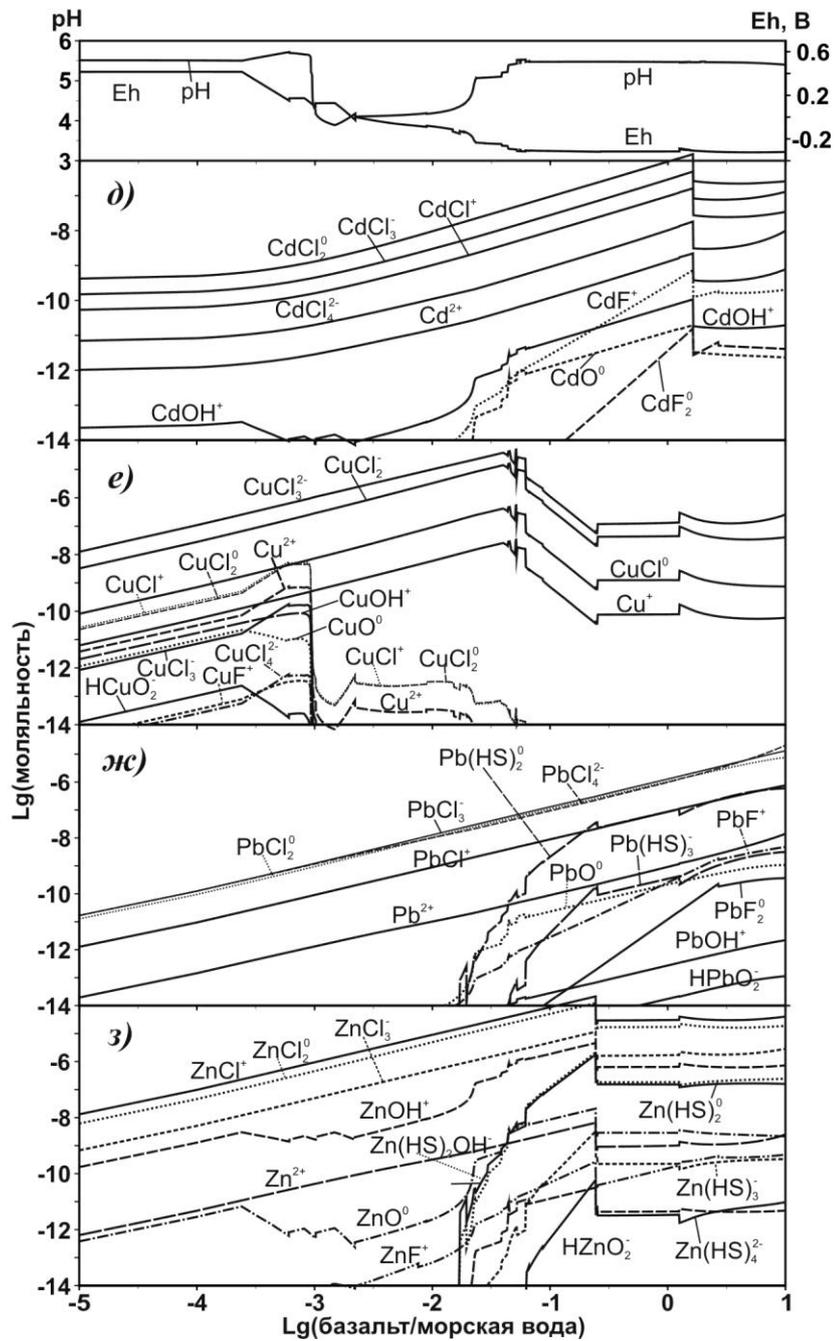


Рис. 2. Графики логарифмов суммарных содержаний элементов в растворе (а) и растворимых частиц Ag (б), Au (в), As (г), Cd (д), Cu (е), Pb (ж), Zn (з) в гидротермальной системе



в зависимости от логарифма соотношения базальт/морская вода при температуре 350 °С и давлении 25 МПа (см. текст).

Концентрации **железа** стабильны при $\xi < -3.04$ и резко возрастают в связи с падением Eh в системе (рис. 2а). Максимум (0.0035 моль/кг) они достигают при $\xi -1.82$, затем ступенчато снижаются до постоянного значения $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ моль/кг. Основные компоненты $\text{FeCl}_2^0 > \text{FeCl}^+ > \text{Fe}^{2+}$. Содержание **никеля** в растворе определяется наличием в твердых продуктах реакций силикатов и сульфидов (рис. 1б, в, 2а). Вначале происходит увеличение его концентрации в растворе вплоть до $\xi -2.82$, пока в измененном базальте не начинают формироваться Ni-содержащие силикаты тальк и амезит (рис. 2а). Далее оно незначительно увеличивается вплоть до появления среди твердых фаз сульфидов никеля при $\xi > -1.64$. Основные компоненты $\text{NiO}^0 > \text{Ni}^{2+} > \text{NiCl}^+$.

Экстракция из базальта и равномерное накопление в растворе таких рудных элементов, как Bi, Cd, Co, Cu и Zn по мере увеличения параметра ξ происходит вплоть до появления соответствующих сульфидных фаз в твердой породе, после чего их содержания заметно снижаются (рис. 2а, д, е, з). Содержание **висмута** в растворе увеличиваются до $1.16 \cdot 10^{-8}$ моль/кг при $\xi -0.45$, когда в измененной породе появляется самородный висмут, затем оно резко понижается. Основные компоненты $\text{HbVO}_2^0 > \text{BiO}_2^- > \text{BiO}^+$. Поведение **кадмия** аналогично висмуту (рис. 2д). Основные компоненты в растворе $\text{CdCl}_2^0 > \text{CdCl}_3^- > \text{CdCl}^+$. **Кобальт, медь** и **цинк** накапливаются в растворе до появления твердых фаз в продуктах реакции ($\text{Co} = 7.82 \cdot 10^{-6}$, $\text{Cu} = 5.34 \cdot 10^{-5}$, $\text{Zn} = 2.94 \cdot 10^{-4}$ моль/кг) – линнеита, халькопирита, блеклой руды, сфалерита (рис. 1в, 2а, 2е, 2з), затем их содержания снижаются. Основные компоненты: $\text{CoCl}^+ > \text{Co}^{2+}$, хлоридные комплексы одновалентной меди – $\text{CuCl}_3^{2-} > \text{CuCl}_2^-$ и цинка – $\text{ZnCl}^+ > \text{ZnCl}_2^0 > \text{ZnCl}_3^-$.

Поведение **мышьяка** определяется наличием или отсутствием теннантита в твердой породе и Eh системы (рис. 1в, 2а). В окислительных условиях преобладает комплекс $\text{H}_2\text{AsO}_4^-(\text{As}^{5+})$, а в восстановительных – $\text{H}_3\text{AsO}_3^0(\text{As}^{3+})$ (рис. 2г). **Свинец** при средних содержаниях в базальтовом стекле, равных 0.68 г/т, не образует самостоятельных фаз при высоких температурах во всем интервале ξ и накапливается в растворе в виде хлоридов: $\text{PbCl}_3^-, \text{PbCl}_2^0, \text{PbCl}_4^{2-}$ (рис. 2ж).

Содержание **кремния** в растворе постоянно на уровне $6 \cdot 10^{-6}$ моль/кг до $\xi -3.62$, затем оно начинает постепенно возрастать вплоть до появления кварца в породе (рис. 2а) и стабилизируется около $5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг. Основная частица в растворе – SiO_2^0 .

Моделирование кондуктивного охлаждения полученного раствора при просачивании через пористое пространство стенки трубы «черного курильщика» показало, что твердые продукты существенно зависят от температуры и от соотношения базальт/морская вода в зоне реакции. По рисунку 2а можно предполагать, что трубы «черных курильщиков», обогащенные пиритом, формировались из растворов, сгенерированных при $-3 < \xi < -1.7$, обогащенные медью – при $-1.7 < \xi < -1.4$, цинком $-1.2 < \xi < -0.6$. Понятно, что границы интервалов несколько условны, и зависят от конкретных содержаний элементов в породах, вовлекаемых в гидротермальную переработку.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 14–05–00630.

Литература

Третьяков Г. А., Мелекесцева И. Ю. Барит-пиритовые руды гидротермального поля Семенов-1, 13°31.13' с.ш. (Срединно-Атлантический хребет): физико-химическое моделирование

условий образования // Металлогения древних и современных океанов–2011. Рудоносность осадочно-вулканогенных и гипербазитовых комплексов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 26–31.

Alt J. C., Honnorez J., Laverne C., Emmermann R. Hydrothermal alteration of a 1 km section through the upper oceanic crust, Deep Sea Drilling Project hole 504B: Mineralogy, chemistry, and evolution of seawater-basalt interactions // *Journal of Geophysical Research*. 1986. Vol. 91. No. B10. P. 10309–10335.

Butterfield D. A. Deep ocean hydrothermal vents // In: *Encyclopedia of volcanoes*. Sigurdsson H., Houghton B. F., McNutt S. R., Rymer H., Stix J. (eds). Academic Press, San Diego, California, 2000. P. 857–875.

McCollom T. M., Shock E. L. Fluid-rock interaction in the lower oceanic crust: Thermodynamic models of hydrothermal alteration // *Journal of Geophysical Research*. 1998. Vol. 103. No B1. P. 547–575.

Melekestseva I. Yu., Tret'yakov G. A., Nimis P. et al. Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13°30.87' N): Evidence for phase separation and magmatic input // *Marine Geology*. 2014. Vol. 349. P. 37–54.

Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J. et al. An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids // *Chemical Geology*. 2009a. Vol. 259. P. 17–29.

Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J. et al. A new view on Au speciation in S-bearing hydrothermal fluids from in situ XAS and quantum-chemical modeling // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009b. Vol. 73. P. 5406–5427.

Tret'yakov G. A. Extraction of metals from the sediment by the heated seawater: A physical-chemical modeling // *Ore genesis. Proceeding papers of international conference*. Maslennikov V. V. et al. (eds). Miass: Inst. of Mineralogy UB RAS, 2013. P. 107–111.

А. Н. Юричев

*Томский государственный университет, г. Томск
juratur@sibmail.com*

Оливин-хромшпинелевые геотермометры – отражение термических параметров кристаллизации

Химические и физические свойства шпинелидов несут важную информацию, необходимую для реконструкции геохимической характеристики мантийных источников расплавов, геодинамической обстановки, P-T-режима в ходе магмогенерации и условий дифференциации первичных расплавов.

Хромшпинелиды являются наиболее распространенными акцессорными минералами высокомагнезиальных ультраосновных и основных пород интрузивного и вулканогенного происхождения и часто образуют рудные скопления в офиолитовых телах или расслоенных интрузивах. К настоящему времени по их минералогии накоплен обширный фактический материал. Исследования, проведенные в последние несколько десятилетий с применением рентгеноспектрального и микронзондового анализов, показали, что составы акцессорных хромшпинелидов изменяются в очень широком интервале, в том числе даже в пределах отдельных интрузивных и эффузивных тел. Такие данные имеются для акцессорных и рудных хромшпинелидов из ультраосновных вулканитов и расслоенных интрузивов, кимберлитовых тел и кимберлитоподобных пород, лав основного состава и лунных базальтов. Обширная информация имеется также по составам акцессорных и рудных хромшпинелидов из альпинотипных гипербазитов складчатых областей.

Многообразие составов акцессорных хромшпинелидов в ультрамафитах в настоящее время объясняется по-разному. Однако одним из главных факторов наблюдаемого разнообразия является изменение физико-химических условий кристаллизации акцессорных хромшпинелидов в процессе магматического генезиса, а также вследствие последующих метаморфических процессов преобразования вмещающих их ультраосновных пород [Перевозчиков и др., 2007; Юричев, 2013; Юричев, Чернышов, 2012]. В процессе эволюции состав хромшпинелидов изменяется под воздействием многочисленных термодинамических факторов, главные из которых температура (Т), давление (Р), фугитивность кислорода (fO_2) и состав системы.

Попытки оценить эти параметры, используя особенности составов хромшпинелидов или их парагенезисы с силикатными минералами, делались неоднократно [Fabries, 1979; Ono, 1983; Roeder et al., 1979; Ballhaus et al., 1991; Чашухин и др., 1996].

Доказано, что хромшпинелиды являются одной из первых минеральных фаз кристаллизации ультраосновных расплавов, из которых они выделяются до или совместно с магнезиальным оливином (или, намного реже – с другими силикатными минералами). При этом магматогенная природа первых в магматических ультрамафитовых телах подтверждается морфологией зерен, характером их распределения, взаимоотношением с другими минеральными фазами, наличием в них первичных расплавных включений. В связи с этим для большинства ультрамафитов наиболее характерным является оливин-хромшпинелевый парагенезис. Как показали исследования [Fabries, 1979; Ono, 1983; Roeder et al., 1979; Barnes, Roeder, 2001], этот парагенезис, учитывающий особенности составов хромшпинелидов, может быть использован в качестве индикатора условий образования ультраосновных пород.

Температуры кристаллизации хромшпинелидов в ультраосновных расплавах могут быть оценены только при экспериментальных исследованиях или расчетным путем. Так, например, экспериментально установлено [Hill, Roeder, 1974], что из расплава оливинового базальта с широкими вариациями содержания хрома шпинель (шпинель-магнетитовый твердый раствор) в качестве ликвидусной фазы появляется при T 1275–1058 °С. При этом в более окислительных условиях первой кристаллизуется шпинель, при восстановительном режиме – одновременно с нею появляется оливин, клинопироксен и плагиоклаз. Совместная кристаллизация фаз хромшпинелид-оливинового парагенезиса может происходить в широком температурном интервале (от ликвидуса системы до 40–50 % раскристаллизации).

Для косвенного определения температур кристаллизации ультраосновных расплавов в настоящее время широко используются четыре оливин-хромшпинелевых геотермометра: Джексона-Ирвайна-Редера [Roeder et al., 1979], Оно [Ono, 1983], Фабри [Fabries, 1979] и О'Нейла-Уолла-Бэллхауза-Берри-Грина (O'NWBBG) [Ballhaus et al., 1991].

Как было выяснено ранее [Чашухин и др., 1996], расчетные температуры оливин-хромшпинелевого равновесия отвечают образованию не дунитов и хромититов, а становлению сложенных ими тел. Поэтому есть все основания предполагать постоянство значений «замороженной» температуры в пределах каждого тела независимо от вариаций состава оливина и хромшпинелида (прежде всего, его железистости). Этот вывод служит надежным индикатором корректности любого, основанного на обменных реакциях, геотермометра.

Однако проведенные исследования по адаптации данных геотермометров на различных ультрамафитовых и мафит-ультрамафитовых объектах (фрагменты офиолитовых поясов – дунит-гарцбургитовые Калнинский массив, Красноярский край, Агардагский массив, Республика Тыва; массивы Канской глыбы, Восточный Саян: рести-

Т а б л и ц а

**Результаты расчета температур оливин-хромшпинелевого равновесия
различными геотермометрами в ультрамафитах**

Объект	Образец	Порода	Геотермометры, °С			
			1	2	3	4
Калининский массив (Красноярский край)	7073	Гарцбургит	630	790	758	671
	7084	Гарцбургит	687	952	779	696
	7036-1	Дунит	644	758	790	703
	7052	Дунит	623	789	764	673
	7081	Дунит	675	907	785	706
	7045-1	Дунит	716	826	841	775
	7074	Дунит	716	877	827	752
	7007	Дунит	654	1163	741	639
Агардагский массив (Республика Тыва)	7017	Дунит	699	1294	760	651
	15010	Гарцбургит	753	945	870	788
	15020/1	Гарцбургит	682	880	784	699
	15025	Гарцбургит	649	773	780	693
	15011/4	Дунит	740	929	854	785
	15011/3	Дунит	699	895	816	735
	15018	Дунит	646	781	791	705
	15025/2	Дунит	602	720	755	668
Идарский	15027	Дунит	586	779	725	645
	15027	Дунит	668	861	790	717
	18488	Гарцбургит	287	411	610	511
	18488-3	Гарцбургит	108	321	513	466
	5173-3	Дунит	456	775	593	502
	5173-3	Дунит	434	734	576	485
	5173-3	Дунит	346	510	635	547
	5173-3	Дунит	278	462	604	527
	5197-1	Дунит	514	890	620	510
	5197-1	Дунит	265	461	629	538
Тала- жин- ский	5197	Дунит	152	377	626	555
	1093	Плагиодунит	892	2014	885	630
	1093	Плагиодунит	817	1728	854	613
	1093	Плагиодунит	243	538	856	635
Ку- ли- бин-	1093	Плагиодунит	262	554	894	652
	43	Лерцолит	191	435	680	527
	905	Верлит	312	605	763	591
	905	Верлит	189	467	762	583

Примечание. 1–4 – геотермометры: 1 – Джексона-Ирвайна-Редера [Roeder et al., 1979], $T, K = (3480 \cdot 2\alpha + 1018 \cdot \beta + 2400 - 1720 \cdot \gamma) / (2.23 \cdot \alpha + 2.56 \cdot \beta + \ln K_D \cdot 1.987 - 3.08 \cdot \gamma - 1.47)$; 2 – Оно [Ono, 1983], $T, K = (0.057 + 0.34 \cdot 10^4) / (\ln K_D + 0.934 \cdot Cr'' - 0.102)$; 3 – Фабри [Fabries, 1979], $T, K = (4250 \cdot \alpha + 1343) / (\ln K_D^0 + 1.825 \cdot \alpha + 0.571)$; 4 – О'Нейла-Уолла-Бэллхауза-Берри-Грина (O'NWBBG) [Ballhaus, 1991], $T, K = [(6530 + 280 \cdot P + 7000 + 108 \cdot P) \cdot (1 - 2 \cdot Fa) - 1960 \cdot (1 - 2 \cdot f) + 16150 \cdot \alpha + 25150 \cdot (\gamma + X_{Ti})] / (R \cdot \ln K_D + 4.705)$; P – давление, GPa, для расчетов принято равным 1 GPa; α, β, γ – атомные доли Cr, Al, Fe³⁺ по отношению к их сумме в хромшпинелиде, соответственно; Cr'' = Cr/(Cr+Al) в хромшпинелиде; Fa = Fe/(Fe+Mg) в оливине; f = Fe²⁺/(Fe²⁺+Mg) в хромшпинелиде; $K_D = (X_{Mg}^{Ol} \cdot f) / (X_{Mg}^{Sp} \cdot Fa)$, где $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$ в оливине и хромшпинелиде, соответственно; $K_D^0 = \ln K_D - 4 \cdot \gamma$; R – универсальная газовая постоянная, R = 8.31 Дж/(моль*К).

товый Идарский дунит-гарцбургитовый массив, расслоенный Талажинский плагиодунит-троктолит-анортозит-габбровый массив, дифференцированный Кулибинский перидотит-пироксенит-габбровый массив) показали, что результаты оценки температур оливин-хромшпинелевого равновесия, полученные с помощью существующих геотермометров (таблица), неоднозначны и не отвечают сформулированному выше требованию.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Значения температур для разных версий оливин-хромшпинелевого геотермометра, с некоторыми исключениями, различны и для конкретного объекта составляют 120–200 °С.

2. Для ультрамафитовых массивов офиолитовых поясов отмечается применимость всех четырех версий геотермометра. Это, очевидно, обусловлено тем, что все исследователи геотермометров производили практическую апробацию своих версий на ультрамафитах из офиолитовых комплексов. При этом геотермометры Оно и Фабри дают несколько более высокие температуры, нежели геотермометры Джексона-Ирвайна-Редера и O'NWBBG.

3. Для ультрамафитовых и мафит-ультрамафитовых массивов складчатых областей на примере реститового, расслоенного и дифференцированного массивов наиболее объективной версией для расчета температур представляется геотермометр Фабри. При этом последний, очевидно, отражает температуру наложенного метаморфизма, в ходе которого оливин-хромшпинелевая ассоциация испытала переуравновешивание. Наименее применимым геотермометром для данных массивов является геотермометр Джексона-Ирвайна-Редера, который для большинства анализов сильно занижает расчетную температуру.

4. При использовании геотермометра Оно в отдельных расчетах отмечается неоправданное завышение температур по отношению к другим версиям (например, обр. 7007, 7017, 1093, см. таблицу). Как показывают наблюдения, на это влияет значение введенного А. Оно параметра хромистости, который, очевидно, в ряде случаев не работает.

Из приведенных данных видно, что наиболее универсальной и практически адаптированной версией для расчета температур является оливин-хромшпинелевый геотермометр Фабри. Также в настоящее время доказано, что необходимым требованием наиболее корректного применения оливин-хромшпинелевых геотермометров является определение степени окисления железа в хромшпинелиде не расчетным путем, а основанное на данных ЯГР-спектроскопии [Чашухин и др., 1996].

Все вышеперечисленное обуславливает постоянный интерес петрологов к изучению акцессорных и рудных шпинелидов, физические и химические свойства которых заключают в себе важную информацию о физико-химических условиях и геодинамической природе кристаллизации. Однако к возможности применения особенностей составов хромшпинелидов и их парагенезисов для выяснения условий начальной кристаллизации и эволюции ультраосновных расплавов стоит относиться аккуратно в связи с их некоторой ограниченностью из-за трудности учета всего многообразия параметров систем.

Литература

Перевозчиков Б. В., Плотников А. В., Макиев Т. Т. Природа вариаций состава рудной и акцессорной хромшпинели ультрабазитового массива Сыум-Кеу (Полярный Урал) // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 2007. № 4. С. 32–39.

Чацухин И. С., Вотяков С. Л., Уймин С. Г. и др. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы окситермобарометрии хромитоносных ультрамафитов Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1996. 136 с.

Юричев А. Н. Акцессорные шпинелиды из ультрамафитов: индикаторы условий формирования // Руды и металлы. 2013. № 6. С. 30–34.

Юричев А. Н., Чернышов А. И. Эволюция составов шпинелиевой минерализации из различных формационных типов мафит-ультрамафитовых комплексов Канской глыбы (Восточный Саян) // Отечественная геология. 2012. № 2. С. 42–50.

Barnes S. J., Roeder P. L. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks // Journal of Petrology. 2001. Vol. 42. № 12. P. 2279–2302.

Ballhaus C., Berry R., Green D. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implication for the oxidation state of the upper mantle // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1991. Vol. 107. № 1. P. 27–40.

Fabries J. Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1979. Vol. 69. № 4. P. 329–336.

Hill R., Roeder P. The crystallization of spinel from liquid as a function of oxygen fugacity // Journal of Geology. 1974. Vol. 92. № 6. P. 709–731.

Ono A. Fe-Mg partitioning between spinel and olivine // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 1983. Vol. 78. P. 115–122.

Roeder P., Campbell I., Jamieson H. A re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1979. Vol. 68. P. 325–334.

Е. Е. Паленова

*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс
palenova@mineralogy.ru*

**Модель формирования месторождений золота в черных сланцах
Артемовского рудного узла (Бодайбинский район)
(научный руководитель Е. В. Белогуб)**

Проблеме генезиса золоторудных месторождений в черносланцевых формациях посвящены исследования ряда отечественных и зарубежных ученых. По современной классификации они принадлежат орогенному типу [Goldfarb et al., 2001]. Классическим примером таких объектов на территории России является Бодайбинский район Ленской золотоносной провинции, для которого разработаны две основные гипотезы формирования месторождений: 1) постмагматически-гидротермальная, согласно которой основной этап концентрации золота в рудах и привнос хотя бы части цветных и благородных металлов отвечает становлению постметаморфических интрузий [Кондратенко, 1977; Distler et al., 2004; Лаверов и др., 2007; Русинов и др., 2008]; 2) метаморфогенно-гидротермальная, по которой рудообразующие растворы генерировались при региональном метаморфизме исходно металлоносных углеродистых толщ [Буряк, 1982; Large et al., 2007; Иконникова и др., 2009; Чугаев и др., 2014].

Месторождения рудного и россыпного золота в Бодайбинском районе объединяются в два крупных рудных узла – Хомолхинский на севере (месторождения Сухой Лог, Голец Высочайший, Вернинское, Невское) и Артемовский на юге (месторождения Копыловское, Кавказ, рудопоявление Красное).

Месторождение Копыловское расположено в 45 км северо-восточнее г. Бодайбо и приурочено к одноименной антиклинали субширотного простирания. Ближайший гранитный массив расположен в 40 км к востоку. Месторождение Кавказ находится в 35 км к северу от г. Бодайбо и приурочено к Васильевской антиклинали и зоне Миллионного разлома субширотного простирания. В строении обоих месторождений участвуют породы догалдынской свиты *Vdg*. Рудопроявление Красное расположено в 75 км к северо-востоку от г. Бодайбо, приурочено к шарниру Рудной антиклинали субширотного простирания и сложено породами аунакитской (*Rau*), вачской (*Rvc*) и анангской (*Van*) свит. Золотоносными являются отложения вачской и, возможно, аунакитской свит. Ближайшие гранитные массивы расположены на расстоянии 30–50 км [Паленова и др., 2015].

Вмещающие породы на месторождениях Копыловское, Кавказ и Красное представлены углеродистыми метапесчаниками, метаалевролитами и сланцами, метаморфизованными в условиях серицит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации. Минералого-петрографические признаки гидротермально-метасоматических изменений, связанных с интрузивным магматизмом, не выявлены. Рудная минерализация представлена пиритом с подчиненным количеством пирротина, халькопирита, галенита, сфалерита, сульфидов и сульфоарсенидов кобальта и никеля. Золото образует включения в пирите, реже свободные зерна. На объектах выделяются золото-сульфидный и золото-сульфидно-кварцевый рудно-формационные типы [Паленова и др., 2015].

Важнейшей особенностью черных сланцев является существенная (более 1 об. % по [Петтиджон, 1981]) примесь углеродистого вещества (продукта преобразования органики), что определяет геохимическую специфику отложений. Так, накопление Au, Ag, Cu, Zn, Cd, As, Se, Sb, а также U, Th и REE органическим веществом в сорбированной и металлоорганической форме доказано как прямыми анализами рассеянного углеродистого вещества пород золоторудных и полиметаллических месторождений [Ермолаев, Созинов, 1986; Юдович, Кетрис, 1994; Развозжаева и др., 2002], так и экспериментальными данными [Кузьмина, 2006; Плюснина и др., 2009]. Кроме того, черносланцевые отложения содержат сингенетичные сульфиды, в частности, пирит и гидротроилит, которые также являются геохимическим барьером для осаждения благородных металлов и халькогенидов [Юдович, Кетрис, 1994]. U, Th, REE, Ti и Ba преимущественно сорбируются глинистым веществом осадка [Балашов, 1976; Юдович, Кетрис, 1994; Mernagh, Miezitis, 2008]. При диагенезе, катагенезе и метаморфизме происходит преобразование органического вещества и глинистых минералов, сопровождающееся высвобождением примесей, а также перетложение сульфидов с выделением неструктурных примесей.

Таким образом, поведение металлов в углеродистых осадках месторождений Артемовского рудного узла в наиболее общем виде может быть представлено следующей последовательностью.

1) *Сингенетичное накопление в формах, связанных с органическим веществом, глинистыми минералами и наиболее ранними сульфидами.* Формирование терригенных отложений Бодайбинского синклинория происходило в несколько этапов: 1) медвежевско-баллаганахский; 2) дальнетайгинско-жуинский (вачская свита); 3) юдомский (догалдынская свита) [Немеров и др., 2010]. На медвежевско-баллаганахском этапе осадки накапливались в рифтогенном морском бассейне пассивной окраины юга Сибирского кратона, с которой происходил снос терригенного материала; в дальнетайгинско-жуинский этап – в условиях спрединга задугового бассейна и

влияния островодужного (андезитового) вулканизма, часть терригенного материала поступала с юга (Байкало-Муйская зона, островодужная система); в юдомский этап – в условиях бассейна форланда при сносе терригенного материала с юга [Немеров и др., 2010].

Таким образом, вачская свита отлагалась в условиях смены тектонического режима от задугового бассейна к бассейну форланда, догалдынской – в условиях форланда. Осадконакопление происходило под влиянием островодужного вулканизма и в условиях размыва пород островной дуги, что способствовало сингенетичному накоплению Au, Ag, Cu, Zn, Cd, As, Se, Sb с органическим веществом, а также их соосаждению с первичными сульфидами (пиритом). U, Th и REE сорбировались органикой и глинистым материалом, а также входили в состав металлоорганических соединений. Ti, Ba и Sr отлагались преимущественно в сорбированной форме на глинистых частицах.

2) *Диagenетическое перераспределение вещества.* На этом этапе происходит высвобождение сорбированных металлов и серы из углеводородных соединений на ранних стадиях изменения их структуры и вхождение примесей в состав диagenетического пирита. Последнее подтверждается составом микропримесей в син- и диagenетическом пирите месторождений Копыловское и Кавказ [Паленова и др., 2015]. Частичное окисление органического вещества способствует выделению свободной углекислоты, которая связывается с Ca и Mg поровых вод и избыточным Fe первичных сульфидов с образованием железистого доломита [Ермолаев, Созинов, 1986; Юдович, Кетрис, 1988]. Кристаллизация карбоната из углекислоты, выделившейся при окислении органического вещества, предполагается и для месторождения Сухой Лог [Гаврилов, Кряжев, 2008]. Также углеводороды теряют часть фосфора, что, совместно с преобразованием глинистых минералов и частичным высвобождением сорбированных на них редкоземельных элементов, приводит к началу кристаллизации алюмофосфатов – флоренсита $(Ce,La)Al_3(PO_4)_2(OH)_6$, гоацита $SrAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$, горсейксита $BaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$. Глобальный характер диagenетического образования флоренсита, горсейксита и крандаллита $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ показан на примере разновозрастных (средний архей–ранний мел) отложений Австралии [Rasmussen, 1996].

3) *Перераспределение вещества при катагенезе и метаморфизме* приводит, в первую очередь, к высвобождению примесей из металлоорганических комплексов при графитизации органического вещества и очищению и переотложению сингенетичного пирита. По данным химико-битуминологического анализа углеродистое вещество месторождений Копыловское и Кавказ прошло все стадии катагенетического преобразования, характеризуется повышенным содержанием $C_{орг}$ и низкой долей битумоида (ХБА), составляющей 0.17–0.39 мас. % от $C_{орг}$ и около 0.005 мас. % от породы, и может содержать лишь незначительное количество связанных форм металлов [Паленова и др., 2015]. По данным ЛА-ИСП-МС в составе пирита от ранних диagenетических форм к поздним катагенетическим и синметаморфическим уменьшается содержание микропримесей Au, Ag, Co, Pb, Sb, Bi, Te, Ba, Mo и Tl и увеличивается – Ni, Cu, As, Se, наиболее значительно – U [Паленова и др., 2015]. Высвобождение металлов и серы приводит к формированию сульфидов и сульфосолей цветных металлов и самородного золота в виде микровключений в пирите и свободных зерен. Подобные процессы наблюдались на ряде орогенных месторождений золота [Large et al., 2007]. Метаморфическое окисление органического вещества способствует выделению CO_2 и повышению кислотности порового раствора [Ермолаев, Созинов, 1986;

Юдович, Кетрис, 1988]. Часть пирита окисляется с образованием магнетита и ярозита $K_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ (рудопроявление Красное). Происходит растворение кремнезема и его локальное переотложение в виде кварцевых «микролинз» и оторочек вокруг кристаллов пирита. Подобный механизм обсуждался и для месторождения Сухой Лог [Гаврилов, Кряжев, 2008]. Кроме того, наблюдается переотложение железистого доломита с образованием карбонатов сидерит-магнезитового ряда. Метаморфизм глинистого вещества приводит к образованию калиевых слюд и парагонита (в локальных участках пересыщения раствора натрием), при этом высвобождаются U, Th, REE, Ti и V. Наблюдается дальнейший рост флоренсита, образование рутила, часто в виде оторочек вокруг микролинз кварца, и турмалина (каймы регенерации вокруг обломков турмалина, новообразованные игольчатые кристаллы). Уран частично входит в состав позднего пирита, вероятность чего подтверждается радиологическим изучением ураноносных черных сланцев [Ермолаев, Созинов, 1986; Юдович, Кетрис, 1994].

4) *Процессы динамометаморфизма* приводят к локальному растворению рудных минералов, мобилизации и переотложению металлов в наиболее благоприятных структурных позициях (замки складок, зоны влияния разломов).

Таким образом, источником вещества для образования золоторудных месторождений Артемовского узла являлись исходно металлоносные углеродистые толщи. Перераспределение и концентрирование металлов происходило при диагенезе, катагенезе, метаморфизме и динамометаморфизме. Выводы о коровом источнике металлов подтверждаются изотопным анализом свинца в пирите месторождений Копыловское и Кавказ и в галените рудопроявления Красное [Belogub et al., 2014].

Автор выражает благодарность д.г.-м.н. Е. В. Белогуб, д.г.-м.н. В. В. Масленникову, к.г.-м.н. О. Ю. Плотинской, к.г.-м.н. А. В. Чугаеву и к.г.-м.н. К. А. Новоселову за ценные консультации и помощь на всех этапах работы. Исследования выполнены в рамках бюджетной темы № 01201350139 лаборатории минералогии рудогенеза ИМин УрО РАН.

Литература

- Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.
- Буряк В. А. Метаморфизм и рудообразование. М.: Недра, 1982. 256 с.
- Гаврилов А. М., Кряжев С. Г. Минералого-геохимические особенности руд месторождения Сухой Лог // Разведка и охрана недр. 2008. № 8. С. 3–16.
- Ермолаев Н. П., Созинов Н. А. Стратиформное рудообразование в черных сланцах. М.: Наука, 1986. 174 с.
- Иконникова Т. А., Дубинина Е. О., Сароян М. Р., Чугаев А. В. Изотопный состав кислорода жильного кварца и вмещающих пород на месторождении Сухой Лог (Россия) // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51. № 6. С. 560–567.
- Кондратенко А. К. Магматические комплексы центральной части Ленской провинции и их металлогеническая специализация. М.: Недра, 1977. 144 с.
- Кузьмина Т. В. Исследование хемосорбции золота и платины на углеродистое вещество в связи с проблемой металлоносности черных сланцев // Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Владивосток, 2006. 28 с.
- Лаверов Н. П., Чернышев И. В., Чугаев А. В. и др. Этапы формирования крупномасштабной благороднометалльной минерализации месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь, Россия): результаты изотопно-геохронологического изучения // Доклады Академии наук. 2007. Т. 415. № 2. С. 236–241.

Немеров В. К., Станевич А. М., Развозжаева Э. А. и др. Биогенно-седиментационные факторы рудообразования в неопротерозойских толщах Байкало-Патомского региона // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 5. С. 729–747.

Паленова Е. Е., Белогуб Е. В., Плотинская О. Ю. и др. Эволюция состава пирита на золоторудных месторождениях в черносланцевых толщах Копыловское и Кавказ (Бодайбинский район, Россия) по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 1. С. 71–92.

Петтиджон Ф. Дж. Осадочные породы. М.: Недра, 1981. 751 с.

Плюснина Л. П., Кузьмина Т. В., Лихойдов Г. Г. Влияние серы на хемосорбцию золота углеродистым веществом при 200–400 °С и $P_{\text{общ}} = 1$ кбар // Доклады Академии наук. 2009. Т. 429. № 6. С. 806–808.

Развозжаева Э. А., Прокофьев В. Ю., Спиридонов А. М. и др. Благородные металлы и углеродистое вещество в рудах месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь, Россия) // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44. № 2. С. 116–124.

Русинов В. Л., Русинова О. В., Кряжев С. Г. и др. Околорудный метасоматизм терригенных углеродистых пород в Ленском золоторудном районе // Геология рудных месторождений. 2008. Т. 50. № 1. С. 3–46.

Чугаев А. В., Плотинская О. Ю., Чернышев И. В., Котов А. А. Неоднородность изотопного состава Pb в сульфидах различных парагенетических ассоциаций на золоторудном месторождении Вернинское (Байкало-Патомское нагорье, Россия) // Доклады Академии наук. 2014. Т. 457. № 3. С. 1–6.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с.

Mernagh T. P., Miezitis Y. A review of the geochemical processes controlling the distribution of thorium in the earth's crust and Australia's thorium resources // Geoscience Australia. 2008. 48 p.

Belogub E. V., Palenova E. E., Chugaev A. V., Plotinskaya O. Yu. Origin of gold ores in black-shale hosted deposits of the Bodaybo region, Russia // Acta Geologica Sinica (English Edition). 2014. Vol. 88 (Supp. 2). P. 252–253.

Distler V. V., Yudovskaya M. A., Mitrofanov G. L. et al. Geology, composition and genesis of the Sukhoi Log noble metals deposit, Russia // Ore Geology Reviews. 2004. Vol. 24. P. 7–44.

Goldfarb R. J., Groves D. I., Gardoll S. Orogenic gold and geologic time: A global synthesis // Ore Geology Reviews. 2001. Vol. 18. P. 1–75.

Large R. R., Maslennikov V. V., Robert F. et al. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log Deposit, Lena gold province, Russia // Economic Geology. 2007. Vol. 102. P. 1233–1267.

Rasmussen B. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones: a major sink for oceanic phosphorus // American Journal of Science. 1996. Vol. 296. P. 601–632.