УДК 546.65: 552.114 (470.32)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛАХ ЖЕЛЕЗА ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

В.А.Шатров, Ю.Ю.Бугельский*, В.М.Новиков*, А.Д.Слукин*, Г.В.Войцеховский, А.Н.Зеленская

Воронежский государственный университет *Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва

В статье рассматриваются особенности распределения редкоземельных и малых элементов в марказитах, пиритах и сидеритах осадочного чехла. Это очередная статья из серии статей, в которых разрабатывается возможность использования элементов-примесей для уточнения обстановок осадконакопления в рамках принятой геодинамической модели развития Воронежской антеклизы

Считается, что при формировании осадочного чехла плитные условия осадконакопления сохранялись на огромных площадях относительно стабильными, что выражается в стабильности свойств осадков на макроуровне. Однако, на уровне поведения элементов-примесей, в том числе редкоземельных элементов (REE), для аутигенных минералов отмечаются существенные различия. Причины этого вилятся в особенностях проницаемости земной коры на различных этапах формирования осадочного чехла, которые хорошо коррелируются с изменениями движения литосферных плит, обуславливающих эндогенную активность. Задачей настоящего исследования является попытка увязать геохимические особенности диагенетических минералов железа (марказитов, пиритов, сидеритов) с влиянием различных структур фундамента. Данная работа является продолжением изучения закономерностей распределения редкоземельных и малых элементов в фосфоритах Воронежской антеклизы [1,2].

Диагенетические образования минералов группы железа прослеживаются по всему стратиграфическому разрезу территории ВКМ и часто встречаются в виде желваков и конкреций как в пределах осадочного чехла, так и фундамента. В подавляющем большинстве они являются раннедиагенетическими образованиями, формирующимися вблизи поверхности осадка. Рассмотрены диагенетические образования минералов железа (марказиты, пириты, сидериты) осадочного чехла Воронежской антеклизы, имеющие приуроченность к различным структурным элементам фундамента - жестким мегаблокам (обр. 199001, 199002, H – 31, 8/5) и Ливенско-Богучарской шовной зоне (обр. 950732, 950731, 950742, 950741, H – 5, H – 12, H – 16, H – 25). Графики содержания редкоземельных элементов нормированы к глинам платформ [3], содержание малых элементов – к среднему содержанию элементов в глинах [4].

Сульфиды железа из базальных конгломератов воробьевской и ардатовской свит живетского яруса и ястребовской свиты франского яруса (обр. 950742, 950741, 950732, 950731) развиты на контакте с гранитами кристаллического фундамента (Павловский гранитный карьер) и представлены марказитом, который образует небольшие (первые сантиметры) шаровидные конкреции. На срезе (в полированных шлифах) видно, что они имеют неоднородное строение. Внутренняя часть конкреций сложена тонкозернистым материалом, внешняя зона в виде хорошо выраженной оторочки выполнена окристаллизованным марказитом [5]. Распределение REE в марказитах имеет пилообразный характер, слабо выражен дефицит легких (LREE – La. Ce, Pr, Nd)



при небольшом избытке средних (MREE – Sm, Eu, Gd, Tb) и тяжелых (HREE – Du, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) редких земель (рис.1). Европиевый максимум на всех графиках выражен отчетливо, значение Eu/Eu* изменяется от 1,08 до 1,92, среднее – 1,4. Значения La/Yb изменяется от 3,85 до 10,64, среднее –

Рис. 1. Распределение REE в марказитах и пиритах Воронежской антеклизы.

| Таблица |
|--|
| Редкоземельные элементы (в г/т) и геохимиче- |
| ские отношения для марказитов и пиритов |
| Воронежской антеклизы |

| | | - | | | | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| | 950742 | 950741 | 950732 | 950731 | H-12 | H-16 |
| La | 1.77 | 1.17 | 1.67 | 0.74 | 22.0 | 66.0 |
| Ce | 4.26 | 1.49 | 4.11 | 1.63 | 41.0 | 124.0 |
| Pr | 0.65 | 0.18 | 0.5 | 0.23 | 4.8 | 15.0 |
| Nd | 2.87 | 0.78 | 1.9 | 1.09 | 18.0 | 58.0 |
| Sm | 0.91 | 0.12 | 0.51 | 0.17 | 3.0 | 1.0 |
| Eu | 0.22 | 0.07 | 0.18 | 0.06 | 0.78 | 2.9 |
| Gd | 0.48 | 0.15 | 0.34 | 0.23 | 3.2 | 11.0 |
| Tb | 0.14 | 0.02 | 0.06 | 0.03 | 0.36 | 1.2 |
| Dy | 0.78 | 0.18 | 0.23 | 0.29 | 1.5 | 5.2 |
| Но | 0.14 | 0.02 | 0.06 | 0.05 | 0.26 | 0.88 |
| Er | 0.42 | 0.11 | 0.16 | 0.13 | 0.56 | 2.2 |
| Tm | 0.07 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.07 | 0.3 |
| Yb | 0.46 | 0.11 | 0.17 | 0.17 | 0.57 | 1.6 |
| Lu | 0.06 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.08 | 0.2 |
| Y | 2.74 | 1.04 | 1.34 | 1.3 | 2.7 | 10.0 |
| ΣREE | 13.23 | 4.44 | 9.92 | 4.87 | 96.18 | 298.48 |
| La/Yb | 3.85 | 10.64 | 9.82 | 4.35 | 38.6 | 41.25 |
| Eu/Eu* | 1.08 | 1.92 | 1.47 | 1.12 | 0.87 | 0.94 |
| Ce/Ce* | 0.86 | 0.67 | 1.0 | 0.67 | 1.03 | 1.02 |
| $\Sigma Ce/\Sigma Y$ | 2.32 | 2.61 | 4.49 | 2.05 | 15.21 | 13.13 |
| La/Sm | 1.95 | 9.75 | 3.27 | 4.35 | 7.33 | 6.6 |
| Ce/Sm | 4.68 | 12.42 | 8.06 | 9.59 | 13.67 | 12.4 |
| Yb/Sm | 0.51 | 0.92 | 0.33 | 1.0 | 0.19 | 0.16 |
| Y/Sm | 3.01 | 8.67 | 2.36 | 7.65 | 0.9 | 1.0 |

7,2. Отмечается общее пониженное значение ΣREE , изменяющееся от 4,44 до 13,23 г/т, среднее - 8,16 г/т. Среднее значение Ce/Ce* - 0,8, ∑Ce/∑Y - 2,87 (табл.1). По результатам интерпретации характера распределения REE и значениям геохимических коэффициентов - La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm (табл.1) условия образования осадка соответствуют морским обстановкам, удаленным от береговой линии. Пилообразный характер распределения связан с многократным перемывом отложений (базальные конгломераты), что привело к различному влиянию на формирование марказитов растворимого и сорбированного комплекса REE. Особенности содержания элементов-примесей в марказитах следующие: высокие содержания Ge,Cd,In,Pd (0,25 г/т обр. 950742), Аи (1,73 г/т - обр. 950732), повышенные содержания - Cu,Zn,Pb,As,Se,Mo (табл.2, рис.3).

Конкреции марказита ястребовской свиты франского яруса верхнего девона - образцы H–12, H–16 (Павловский гранитный карьер) имеют размеры от 1 до 2,5 см в диаметре и отобраны из прослоев тонкого песчаного материала с примесью переотложенной пирокластики, и приурочены к небольшим по мощности пластам глинистых пород в нижней части свиты. Значение ∑REE в конкрециях 96,18 и 298 г/т соответственно, что значительно меньше в сравнении со средним значением ∑REE во вмещаюших глинистых отложениях (в среднем 596,16

Таблица 2 Содержание элементов-примесей в марказитах, пиритах (в г/т) Воронежской антеклизы

| | -P (| | °P ° · · · · | | | |
|----|--------|--------|--------------|--------|--------|-------|
| | 950742 | 950741 | 950732 | 950731 | H-12 | H-16 |
| Hσ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.15 | 0.11 |
| As | 24.81 | 13.46 | 9.81 | 11.5 | 83.0 | 46.0 |
| Те | 0.0 | 0.0 | 0.07 | 0.0 | 0.02 | 0.0 |
| TI | 2.67 | 0.0 | 0.07 | 0.0 | 4.0 | 3.6 |
| Sh | 0.87 | 0.5 | 0.35 | 0.59 | 11.0 | 27.0 |
| Au | 0.3 | 0.0 | 0.02 | 1.73 | 0.06 | 0.14 |
| Ag | 0.0 | 0.0 | 0.02 | 0.0 | 1.5 | 3.2 |
| Pt | 0.0 | 0.0 | 0.23 | 0.0 | 0.67 | 2.3 |
| Se | 2.23 | 0.1 | 2.26 | 0.0 | 19.0 | 12.0 |
| Mn | 256.16 | 149.22 | 149.95 | 163.26 | 4800.0 | - |
| Ni | - | - | - | - | 1140.0 | 999.0 |
| Со | - | - | - | - | 348.0 | - |
| Zn | 55.08 | 55.29 | 9.24 | 58.19 | 157.0 | 477.0 |
| Cu | 28.83 | 46.04 | 22.64 | 17.55 | 33.0 | 72.0 |
| Pb | 68.07 | 42.0 | 52.34 | 39.65 | 344.0 | 390.0 |
| Cd | 0.83 | 0.19 | 0.17 | 0.0 | 0.84 | 3.0 |
| Ga | 2.44 | 2.38 | 2.03 | 1.78 | 11.0 | 17.0 |
| Ge | 35.4 | 33.2 | 31.88 | 35.55 | 28.0 | 26.0 |
| Sn | 1.33 | 0.0 | 0.0 | 0.05 | 2.4 | 7.5 |
| Mo | 4.24 | 7.22 | 8.49 | 11.38 | 5.6 | 6.9 |
| Sc | 0.05 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 40.0 | 68.0 |
| V | 10.51 | 5.55 | 7.23 | 10.42 | 117.0 | 206.0 |
| Rb | 1.56 | 1.41 | 1.49 | 1.4 | 2.0 | 2.3 |
| Zr | 13.33 | 4.97 | 8.15 | 4.49 | 79.0 | 327.0 |
| Ba | 38.1 | 48.95 | 38.27 | 33.69 | 41.0 | 116.0 |
| Th | 0.36 | 0.24 | 0.28 | 0.11 | 1.1 | 2.7 |
| U | 0.89 | 0.51 | 0.35 | 0.14 | 0.56 | 1.3 |
| Hf | 0.4 | 0.16 | 0.33 | 0.18 | 2.3 | 6.7 |

г/т) [6], что связано с наличием в глинах большого количества органического вещества, выступающего в качестве сорбента. Распределение REE в конкрециях характеризуется избытком LREE при дефиците HREE, европиевый максимум выражен слабо (отношения Eu/Eu* изменяется от 0,87 до 0,94), значение La/Yb изменяется от 38,6 до 41,25 (рис.1, табл.1). По значению геохимических отношений Eu/Eu*, Ce/Ce* и ряду других (табл.1) конкреции близки к одновозрастным глинистым образованием. Характер распределения соответствует прибрежноморским условиям при значительном поступлении обломочного материала, обогащенного LREE (начальная стадия трансгрессивного цикла развития палеобассейна ястребовского времени) [6,7]. На основании значений Се/Се* и ∑Се/∑Ү климатические условия образования отложений живетского и франского ярусов - гумидные [3], что подтверждается ранее проведенными исследованиями [8]. В марказитовых конкрециях отмечаются высокие содержания Cr,Co,Ni,Ge,As,Se,Au,Pb,Cd,Sb, в образце Н – 16: Ag (1,5 г/т), Pt (2,3 г/т), Pd (1,4 г/т); повышенные - B, Sc, Zn, Mo, Tl, Cu (рис.3, табл.2).

Образец 199001 представлен пиритом из отложений визейского яруса нижнего карбона (туль-



Рис. 2. Распределение REE в марказитах, пиритах и сидеритах Воронежской антеклизы.



Рис. 3. Распределение элементов-примесей в марказитах и пиритах Воронежской антеклизы.

ский горизонт, Павловский район). Характер распределения REE имеет слабо выраженный избыток MREE и HREE, с отчетливо выраженным минимумом по Sm, что соответствует морским условиям осадкообразования. Отношения Eu/Eu* равно 1,0, отношение La/Yb – 7,0 (рис.2, табл.3). Отмечается низкое значение \sum REE, равное 4,02 г/т. Значение Ce/Ce* - 1,0, значение \sum Ce/ \sum Y – 2,07. Образец имеет повышенные содержания Cd, In, As, Ge, Te, слабо повышенные против кларка - Tl, Mo (рис. 4, табл.4).

Образец 199002 (с. Новочеркутино), представлен пиритом, предположительно четвертичноюрского возраста (по всей видимости относится к переотложенным юрским образованиям). График распределения REE имеет избыток HREE при слабо выраженном дефиците легких и средних редких земель (рис. 2). Отношение La/Yb - 5,48. Значение ∑REE низкое, равное 5,3 г/т. Отношение Eu/Eu*-1,39, Се/Се* - 1,0. По геохимическим отношениям La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm. Y/Sm (табл. 3) и характеру распределения REE условия образования осадка определяются как относительно глубоководные при значительном удалении от береговой линии. Содержание элементов-примесей в целом незначительное (рис.4, табл.4). Отмечаются повышенные концентрации Au (0,14 г/т); высокоподвижных - Sb, Te; литофильных и халькофильных - Со, Ge, Mo, In, слабо повышенные содержания Tl, Bi, Se.

Карбонатно-железистые стяжения сантонского яруса верхнего мела (образец Н – 25), отобранные в северной части мергельного карьера п. Подгоренский, представлены желваками коричневато-черного цвета, неправильной формы, размером до 4 сантиметров, рентгеноструктурный анализ показывает присутствие в них следующих минералов: кальцита, сидерита, гетита. Распределения REE характеризуется небольшим избытком MREE и в целом близко к распределению в глинах платформ, отношение La/Yb - 12, 73 (рис. 2, табл. 3). Значение УREЕ -159,28 г/т, Eu/Eu* - 0,78, Ce/Ce* - 1,29, ∑Ce/∑Y -5,04. Геохимические отношения La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm близки к составу морских вод и среднему содержанию элементов в платформенных глинах (табл.3). Анализ распределения показывает формирование осадка на значительном удалении от береговой линии при возрастании роли сорбированных и взвешенных REE. Образец Н – 25 характеризуется слабо повышенными содержаниями В, Со, Cu, Zn, Sb, P и повышенными - Cr, V, Cd, As, Se, Te, Pd (1,1 г/т) (рис. 4, табл. 4).

В пределах Курского мегаблока отобраны марказитовые конкреции сеноманского яруса верх-

Таблица 3 Редкоземельные элементы (в г/т) и геохимические отношения для марказитов, пиритов и сидеритов Воронежской антеклизы

| | 199001 | 199002 | H-25 | H-31 | 8//5 | H-5 |
|----------------------|--------|--------|--------|------|-------|-------|
| La | 0.84 | 1.15 | 28.0 | 0.96 | 1.6 | 15.0 |
| Ce | 1.57 | 1.96 | 71.0 | 1.9 | 3.6 | 29.0 |
| Pr | 0.22 | 0.28 | 7.0 | 0.22 | 0.39 | 3.2 |
| Nd | 0.53 | 0.76 | 27.0 | 0.96 | 1.2 | 12.0 |
| Sm | 0.1 | 0.15 | 5.5 | 0.04 | 0.27 | 1.8 |
| Eu | 0.04 | 0.05 | 1.4 | 0.11 | 0.09 | 0.64 |
| Gd | 0.17 | 0.1 | 7.2 | 0.15 | 0.28 | 3.0 |
| Tb | 0.03 | 0.02 | 0.77 | 0.02 | 0.06 | 0.36 |
| Dy | 0.19 | 0.3 | 5.0 | 0.09 | 0.26 | 2.1 |
| Но | 0.05 | 0.04 | 1.0 | 0.01 | 0.05 | 0.47 |
| Er | 0.13 | 0.23 | 2.5 | 0.08 | 0.23 | 1.3 |
| Tm | 0.01 | 0.03 | 0.39 | 0.01 | 0.01 | 0.18 |
| Yb | 0.12 | 0.21 | 2.2 | 0.15 | 0.22 | 1.1 |
| Lu | 0.02 | 0.02 | 0.32 | 0.01 | 0.04 | 0.16 |
| Y | 1.13 | 2.28 | 17.0 | 0.33 | 0.42 | 8.1 |
| ΣREE | 4.02 | 5.3 | 159.28 | 5.04 | 8.3 | 70.31 |
| La/Yb | 7.0 | 5.48 | 12.73 | 6.4 | 7.27 | 13.64 |
| Eu/Eu* | 1.0 | 1.39 | 0.78 | 0.37 | 1.18 | 0.96 |
| Ce/Ce* | 1.0 | 1.0 | 1.29 | 1.0 | 1.0 | 1.1 |
| $\Sigma Ce/\Sigma Y$ | 2.07 | 1.42 | 5.04 | 6.2 | 5.76 | 4.69 |
| La/Sm | 8.4 | 7.67 | 5.09 | 24.0 | 5.92 | 8.33 |
| Ce/Sm | 15.7 | 13.07 | 12.91 | 47.5 | 13.33 | 16.11 |
| Yb/Sm | 1.2 | 1.4 | 0.4 | 3.75 | 0.81 | 0.61 |
| Y/Sm | 11.3 | 15.2 | 3.09 | 8.25 | 1.56 | 4.5 |

него мела: образец Н – 31 (Лебединский железорудный карьер) и образец 8/5 (Стойленский железорудный карьер). Для марказитов отмечается очень низкое значение **SREE** - от 5,04 до 8,3 г/т соответственно. Графики распределения REE имеют пилообразный характер распределения HREE, отношение La/Yb изменяется от 6,4 до 7,27 (рис. 2, табл. 3). Обр Н - 31 имеет аномально высокие значения отношений La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm и незначительный максимум Eu (Eu/Eu* - 0,37). Условия образования осадка определяются как мелководно-морские, удаленные от береговой линии. Значение Се/Се* - 1,0, $\Sigma Ce/\Sigma Y$ – изменяется от 5,76 до 6,2. Содержание малых элементов для марказитов следующее: обр. Н 31 характеризуется слабо повышенными содержаниями B, Zn, Pb, Cr, As, Мо и повышенными - Ge, Se, Sb, Cd, Au, Ag (1,6 г/т), обр. 8/5 – слабо повышенными содержаниями B, Co, Ni, As, Se, Mo, Te, W и повышенными - Sb, Cd, Bi, Tl, Au (0,29 г/т) (рис. 4, табл. 4).

Образец H – 5, представлен сидеритом из «сидеритовой плиты», залегающей в подошве неокомского надъяруса и расположенной в пределах междуречья Дона – Ведуги. Сидерит серого или голубовато-зеленого цвета, массивной текстуры, кристаллической до пелитоморфной структуры, слабо подвергнутый диагенетическим преобразованиям. Распределение REE имеет слабо выраженный избыток средних лантаноидов, отношение La/Yb – 13,64,

Таблица 4 Содержание элементов-примесей в марказитах, пиритах и сидеритах (в г/т) Воронежской антеклизы

| | 199001 | 199002 | H-25 | H-31 | 8//5 | Н-5 |
|----|--------|--------|--------|-------|-------|------|
| Hg | 0.0 | 0.25 | 0.07 | 0.02 | 0.21 | 0.0 |
| As | 224.35 | - | 34.0 | 42.0 | 32.0 | 4.9 |
| Te | 0.37 | 0.35 | 0.11 | 0.0 | 0.05 | 0.0 |
| T1 | 4.21 | 1.97 | 0.41 | 0.2 | 43.0 | 0.07 |
| Sb | 0.73 | 50.17 | 14.0 | 43.0 | 54.0 | 9.4 |
| Au | 0.0 | 0.34 | 0.0 | 0.01 | 0.29 | 0.0 |
| Ag | 0.0 | 0.0 | 0.25 | 1.6 | 0.0 | 1.0 |
| Pt | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.08 | 0.19 | 0.0 |
| Se | 0.33 | 1.1 | 34.0 | 8.2 | 2.8 | 13.0 |
| Mn | 133.67 | 104.57 | 5050.0 | 441.0 | 196.0 | - |
| Ni | - | - | 190.0 | 56.0 | 127.0 | 5.1 |
| Со | 8.41 | 175.92 | 85.0 | 9.3 | 32.0 | 2.0 |
| Zn | 10.87 | 9.6 | 576.0 | 95.0 | 20.0 | 15.0 |
| Cu | 9.45 | 9.11 | 81.0 | 11.0 | 51.0 | 6.4 |
| Pb | 11.14 | 2.92 | 46.0 | 50.0 | 24.0 | 4.1 |
| Cd | 0.52 | 0.0 | 1.0 | 1.1 | 1.3 | 0.7 |
| Ga | 1.54 | 2.47 | 37.0 | 2.8 | 1.4 | 9.3 |
| Ge | 37.13 | 30.01 | 34.0 | 33.0 | 0.75 | 30.0 |
| Sn | 0.03 | 0.0 | 0.69 | 1.6 | 0.72 | 0.67 |
| Mo | 9.28 | 19.14 | 221.0 | 14.0 | 8.4 | 0.4 |
| Sc | 0.0 | 0.04 | 0.0 | 0.0 | 2.9 | 0.0 |
| V | 11.47 | 27.4 | 169.0 | 1.9 | 52.0 | 14.0 |
| Rb | 1.07 | 4.26 | 9.8 | 2.4 | 2.2 | 13.0 |
| Zr | 5.78 | 13.27 | 99.0 | 4.2 | 13.0 | 25.0 |
| Ba | 17.99 | 29.19 | 437.0 | 30.0 | 171.0 | 68.0 |
| Th | 0.16 | 0.25 | 0.99 | 0.15 | 0.8 | 1.4 |
| U | 0.1 | 0.68 | 20.0 | 0.17 | 1.1 | 0.46 |
| Hf | 0.16 | 0.19 | 1.1 | 0.09 | 0.72 | 0.82 |

значение $\sum REE - 70,31$ г/т, Eu/Eu - 0,96, Ce/Ce* - 1,1, $\sum Ce/\sum Y - 4,69$ (табл. 3, рис. 2). Климатические условия образования диагенетических минералов мелового возраста на основании значений Ce/Ce*, $\sum Ce/\sum Y$ определяются как гумидные, причем при сравнении с климатическими условиям живетского и франского веков девона, гумидность климата выражена более отчетливо. Сидерит имеет повышенные содержания Cr,Ge,Se,Cd,Sb,Ag (табл.4, рис. 4).

Содержания REE в пиритах и марказитах Воронежской антеклизы значительно ниже по сравнению с фосфоритами, глинистыми породами (212,15 г/т) и осадочным чехлом (112,02 г/т) Русской плиты в целом [9]. Однородный (без терригенных примесей) состав изученных марказитовых и пиритовых конкреций свидетельствует о сорбционном характере входящих в них редких земель. Следовательно, дифференциация лантаноидов в разновозрастных сульфидах, по-видимому, обязана как составу вмещающих отложений (положению на фациальном профиле седиментации), так и структурным особенностям фундамента (влияние разрывных нарушений).

В литосфере, и, в частности, в земной коре, отмечается значительное влияние процессов ман-



Рис.4. Распределение элементов-примесей в марказитах, пиритах и сидеритах Воронежской антеклизы.

тийного метасоматоза, осуществляемого при переносе химических элементов флюидными фазами $(CO_2, H_2O, CO_2 + H_2O)$. Считается, что содержание REE и других элементов во флюидной фазе значительно превосходит их содержание в расплаве, причем наименее глубинные магмы, а также продукты их кристаллизации характеризуются повышенными содержаниями Eu, и имеют резкий дефицит LREE [10]. В условиях пониженного литостатического давления (условия растяжения земной коры), приводящего к увеличению общей трещиноватости пород и раскрытию ранее образованных систем трещин, возможна разгрузка подвижных компонентов (углисто-водных флюидов) в вертикальном направлении и кристаллизация из них солевых компонентов, приводящая как к образованию стяжений железистого состава (пиритов), так и к обогащению осадочных пород, и в большей мере диагенетических образований (фосфоритов, марказитов, пиритов) рядом элементов, причем в большей мере редкоземельными, особенно европием и HREE, литофильными и халькофильными элементами. Возможность выноса флюидами халькофильных элементов: Си, Zn, Au, Ag, Hg, Sb, As неоднократно подчеркивается в литературе [11,12].

Причиной активизации тектонических нарушений могут являться различия в скоростях движения как крупных мегаблоков ВКМ, так и отдельных фрагментов, составляющих мегаблоки, вызывающие в областях растяжения утонение земной коры и усиление ее проницаемости, приводящее к возрастанию интенсивности проявления гидротермально-метасоматических процессов. Механизм формирования осадочного чехла Русской платформы в палеозое, подробно рассмотренный в литературе [13,14], применим и для осадочных отложений мезозоя и кайнозоя. В обстановках растяжения коры открывается возможность поступления вещества в виде флюидов, обогащенных рядом элементов, как в комплексы ранее образованных осадочных пород, так и в одновозрастные (на момент активизации разломов) осадки. Поступающее вещество строго локализуется над зоной тектонических нарушений (к примеру – золото) [15,16,17], что приводит к отсутствию значительных концентраций элементов в ранее сформированных породах. В реальных условиях формирование областей влияния разрывных нарушений фундамента в осадочный чехол сложно. Кинематика одних и тех же разломов фундамента существенно изменяется во времени. При изменении характера движения по разломам фундамента образование областей их динамического влияния в осадочном чехле как бы начинается заново [18]. В формирующихся на момент растяжения коры осадках, приуроченных к зонам динамического влияния разрывных нарушений, высокоподвижные, самородные, халькофильные, литофильные элементы могут распространяться в виде значительных ореолов, образуя при этом как повышенные концентрации (вплоть до рудных проявлений), так и пониженные, вплоть до разубоживания компонентов, за счет геохимического рассеяния вещества.

В связи с различными возможностями формирования диагенетических образований железа (как собственно диагенетических образований, так и вторичных образований за счет метасоматических процессов), а также большим возрастным, площадным и минеральным разнообразием изученных образцов для марказитов-пиритов характерен широкий спектр повышенных концентраций элементов. Характер распределения элементов-примесей в диагенетических образованиях минералов железа зависит от многих факторов. На первом месте стоит приуроченность к определенному комплексу вмещающих пород. Марказиты и пириты, залегающие среди глинисто-обломочных отложений, гораздо богаче по содержанию малых элементов (обр. 950742, 950741, 950732, 950731, Н – 12, Н – 16, Н – 31, 8/5), чем марказиты и пириты, залегающие среди карбонатных пород или представленные железисто-карбонатными минералами (сидеритом) (обр. 199001, 199002, H – 5, H – 25). Вторым фактором является приуроченность к различным структурам фундамента: Ливенско-Богучарской шовной зоне и жестким блокам фундамента (Брянскому и Курскому). Марказиты и пириты, расположенные в пределах шовной зоны,





Рис. 6. Бинарная диаграмма в системе La / Yb - ∑ (Hg. Tl. Te. As. Sb).

более разнообразны по содержанию и концентрациям малых элементов, чем приуроченные к областям жестких мегаблоков. Взаимоотношение этих факторов очень сложно и пока не до конца изучено.

На основании приведенного анализа содержания элементов - примесей отмечается различие в характере распределения REE и малых элементов в марказитах – пиритах в зависимости от приуроченности к различным типам структур фундамента. В работе рассмотрена возможность применения для целей диагностики зон растяжения – сжатия диагностических бинарных и тройных диаграмм [12]. Из раннее разработанных для фосфоритов диаграмм [11] для диагенетических минералов железа наиболее перспективны диаграммы в системе \sum (Hg. Tl. Te. As. Sb) - \sum REE, характеризующие проницаемость земной коры и в системе La / Yb - \sum (Hg. Tl. Te. As. Sb) (La/Yb является показателем положения осадков на фациальном профиле). Бинарные и тройные диаграммы в системах \sum REE - \sum (Hg. Tl. Te. As. Sb) x 10; La / Yb - \sum (Hg. Tl. Te. As. Sb) хорошо совпадают с геологическими данными, четко обособляя поля марказитов, пиритов, сидеритов, приуроченных к жестким мегаблокам (Курский, Брянский) и зонам развития крупных тектонических нарушений фундамента (рис.5,6,7).

В заключение можно сделать следующие выводы:

 характер распределения REE и значения геохимических отношений в диагенетических образованиях минералов железа позволяют проводить палеофациальные и палеоклиматические реконструкции условий образования;

- бинарные и тройные диаграммы распределения малых элементов и REE в системах \sum REE, \sum (Hg. Tl. Te. As. Sb), La / Yb – хорошо разделяют по-



Рис. 7. Тройная диаграмма в системе: $\sum \text{REE} - \sum$ (Hg. Tl. Te. As. Sb)- La / Yb.

ля, характеризующие приуроченность пиритовмарказитов к различным структурным элементам фундамента (жесткие блоки, тектонические нарушения – области повышенной проницаемости).

Работа выполнена при поддержке федеральной программы «Интеграция», проект КО – 335.

ЛИТЕРАТУРА

- Шатров В.А., Войцеховский Г.В., Зеленская А.Н. Новые данные по распределению редкоземельных и малых элементов в сеноманских фосфоритах Воронежской антеклизы // Вестн. Воронеж. ун та. Сер. геол. 2000. № 3(9). С. 95 101.
- Шатров В.А., Ненахов В.М., Войцеховский Г.В., Зеленская А.Н. Геохимические особенности фосфоритов и марказитов как индикаторов геодинамических обстановок для плитной стадии развития (на примере Восточно-Европейской платформы) // Матер. к литологическому совещ. «Литология и полезные ископаемые центральной России». -Воронеж, 2000. -С. 104.
- Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М., 1976. -267 с.
- Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555-571.

- Сиротин В.И., Бугельский Ю.Ю., Новиков В.М., Слукин А.Д. Особенности изотопии серы, поведения лантаноидов и микроэлементов в пиритах и марказитах Воронежской антеклизы // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. –2000. – №5(10). – С. 47-51.
- Зеленская А.Н., Шатров В.А., Войцеховский Г.В. Редкоземельные и малые элементы как индикаторы обстановок осадконакопления (на примере Воронежской антеклизы) // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. - 1999.
 № 8. – С. 38 – 45.
- Девон Воронежской антеклизы и Московской синеклизы / Г.Д. Родионова, В.Т.Умнова, Л.И.Кононова и др. – М., 1995. – 265 с.
- Тихомиров С.В. Этапы осадконакопления девона Русской платформы. – М., 1967. – 268 с.
- Ронов А.Б., Мигдисов А.А. Количественные закономерности строения и состава осадочных толщ Восточно-Европейской платформы и Русской плиты и их место в ряду древних платформ мира // Литология и полезные ископаемые. -1996. - №5. - С. 451-475.
- Балашов Ю.А. Изотопно-геохимическая эволюция мантии и земли. – М., 1985. – 224 с.
- Механизмы концентрирования благородных металлов в терригенно-углеродистых отложениях. – М., 1999. – 124 с.
- Основы металлогении метаморфических поясов докембрия. – Л., 1984. – 340 с.
- Минерагения осадочных бассейнов континентов и периконтинентальных областей – М., 1998. – 590 с.
- 14. Трегуб А.И., Ненахов В.М., Сиротин В.И. Модель геодинамического развития Русской платформы в палеозое // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. – 1998. -№5. – С. 19 – 26.
- Савко А.Д., Шевырев Л.Т., Ильяш В.В., Божко Е.Н. Золото и редкие минералы в осадочном чехле Воронежской антеклизы // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. –1996. - № 1. – С. 133 – 138.
- Савко А.Д., Шевырев Л.Т., Ильяш В.В., Окороков В.А. Геохимические особенности и генезис золота осадочного чехла Воронежской антеклизы // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. – 1996. - № 2. – С. 86 – 95.
- Савко А.Д., Шевырев Л.Т., Лоскутов В.В. Эксгаляционно-осадочная металлоносность Воронежской антеклизы - новые горизонты поисков рудных месторождений в осадочном чехле. Статья 1. Интерметаллиды: локализация, типы, состав // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. – 1999. - № 7. – С. 139 – 155.
- 18. Трегуб А.И. Разрывные нарушения в фундаменте и осадочном чехле территории Воронежского кристаллического массива (ВКМ) // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. 2000. № 5(10).– С. 7 15.