

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПИРИТАХ ЧЕХЛА ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ: ИНДИКАТОРНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИЙ УСЛОВИЙ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

В.А. Шатров, Г.В. Войцеховский, В.И. Сиротин

Воронежский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Пириты широко встречаются в породах осадочного чехла Воронежской антеклизы и фундамента, являются индикаторными минералами, что обусловлено широким распространением их в природе, способностью нести информацию об условиях своего происхождения. Для пиритов чехла определены химические особенности составов и типоморфные признаки, отражающие эволюционные особенности осадконакопления и перерывов; проведена оценка зависимости элементного состава пиритов от пространственного расположения конкреций по отношению к структурным элементам фундамента с различной проницаемостью для восходящих флюидных потоков [1,2,3,4,5]. В данной работе ставится задача определения влияния экзогенных факторов на микроэлементные составы пиритов, определение индикаторных возможностей пиритов для реконструкций условий осадкообразования.

ОБЪЕКТ ИЗУЧЕНИЯ

Объектом изучения являются диагенетические пириты Воронежской антеклизы: живецкого и франского ярусов девона (Павловский гранитный карьер) (вмещающие породы — преимущественно глины и аргиллиты); визейского яруса карбона (Павловский район) (вмещающие породы — известняки); средней юры, нижнего и верхнего мела (Лебединский и Стойленский железорудные карьеры) (вмещающие породы представлены преимущественно псаммитами). Все сульфиды по внешним признакам — морфологии, цвету и т.д., относимые первоначально к марказиту, при рентгеновском изучении оказались пиритом [2]. Пириты образуют стяжения (нодулы); сложные конкреции в виде сростков шаровидных агрегатов; биоморфозы по остаткам корневых систем; сливные стяжения со скорлуповатой отдельностью, представляющие псевдоморфозы по ископаемой древесине. *Радиально-лучистые конкреции* пирита встречаются

преимущественно в глинистых породах, их внешняя часть сложена крупными (до 5 мм) копьевидными пирамидальными кристаллами с дендритовидным строением, выклинивающимися к центру конкреции, внутренняя зона представлена тонкодисперсным пиритовым материалом с намечающимися гранными формами. Для пиритов, развитых в обломочных породах, характерны *концентрические зональные структуры*; поверхность конкреций часто бугристая, с отдельными головками кубических кристаллов и их скоплений. Конкреции имеют неоднородное строение, что обусловлено неравномерным распределением пирита, образующим «сплошные» концентрические зоны, толщина которых увеличивается от центра к периферии. Центральная часть конкреции и промежутки между «сплошными» зонами сложены пиритом, цементирующим обломочный материал вмещающей породы, представленный кварцем, небольшим количеством зерен магнетита, ильменита, обуглившейся древесиной [2].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение элементного состава пиритов проведено в лаборатории ИГЕМ РАН (г. Москва) с использованием квадрупольного масс-спектрометра PLASMA QUAD PQ2+TURBO английской фирмы VG Instruments, обладающего высокой чувствительностью (предел обнаружения 10^{-9} - 10^{-12} г/мл); динамическим диапазоном (8 порядков — 10^{-4} - 10^{-12} г/мл). Предел обнаружения составляет в среднем — 0,0n г/т. Для большинства исследуемых образцов применялся полуколичественный анализ на 70 элементов, при возможной ошибке метода до 30 %.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ

При изучении элементного состава пиритов в качестве стандарта применены содержания (кларки) элементов в осадочных породах (глинах и сланцах), приведенные в работе А.П. Виноградова (1962) [6]. Для снятия влияния различной распространенности лантаноидов (правило Оддо-Гаркин-

са) составы редких земель в пиритах нормированы на состав лантаноидов в глинах платформ [7]. В работе применяется разделение редких земель на легкие — LREE (La-Pr), средние — MREE (Nd-Dy), тяжелые HREE (Ho-Lu, Y); иттрий рассматривается совместно с тяжелыми землями [8]. При оценке составов лантаноидов в пиритах применены следующие критерии.

$\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$ — характеризует содержание лантаноидов в пиритах.

Ce/La — индикатор гидрогенного и гидротермального процессов на формирование осадочных образований Мирового океана: для гидрогенных стяжений $\text{Ce/La} > 2$, для гидротермальных < 2 [9,10].

Eu/Eu*, где $\text{Eu/Eu}^* = \text{EuN}/(\text{SmN}+\text{GdN})/2$ (нормировано к хондриту [11]) — индикатор влияния глубинного вещества на осадкообразование, средние Eu/Eu^* для осадочных пород фанерозоя — 0,61-0,72 [12], протерозоя-фанерозоя — 0,65 [13]. Высокая концентрация европия может быть обусловлена воздействием гидротерм, флюидов, за счет обломков вулканитов, базитов [7, 14, 15, 16]. Предполагается возможность высоких концентраций европия в осадочных образованиях за счет высокой сорбционной способности органического вещества [5, 7, 17].

Ce/Ce*, где $\text{Ce/Ce}^* = \text{CeN}/(\text{LaN}+\text{PrN})/2$ (нормировано к глинам платформ [7]) — индикатор обстановок седиментации в Мировом океане, значения 0,9-1,3 характеризуют окраинно-континентальные условия [18,19].

$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$, где $\Sigma\text{Ce}:(\text{La}-\text{Eu})$, $\Sigma\text{Y}:(\text{Gd}-\text{Lu}, \text{Y})$ — индикатор климата: $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y} < 2,5$ — аридный; 2,5-4,0 — семиаридно-семигумидный; $> 4,0$ — гумидный [20].

Треугольная диаграмма LREE-MREE-(HREEx10) [8] — позволяет оценить глубоководность (удаленность от береговой суши) обстановок осадкообразования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микроэлементные составы изученных пиритов разнообразны (табл. 1-6). Пириты среднего и верхнего девона имеют высокие концентрации (в 10 и более раз превышающие кларк [6]) Ge, As, Se, Mo, Pb, Bi, в отдельных образцах повышены содержания Sc, Cr, Co, Zn, Ga, Ag, Cd, Au, Tl, Bi. Пирит каменноугольного возраста характеризуется высокими концентрациями Ge, As, Mo, Cd, Te, Tl. Пириты юры имеют высокие содержания Sc, Cr, Ga, Ge, As, Se, Mo, для отдельных образцов повы-

шены Cd, Pb, Ag, Au. Для пиритов мела постоянны высокие концентрации Sc, Cr, Co, Ga, Ge, As, Se, Mo, для отдельных образцов: Cd, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, Ag, Au. Содержания лантаноидов в пиритах имеют большие вариации, средние значения рассматриваемых коэффициентов приведены в таблице 7. Для графиков распределения лантаноидов отмечены следующие особенности: 1) для пиритов карбона, юры, мела характерны однотипные, очень близкие спектры: относительно пологие, с хорошо выраженным положительным европиевым максимумом; 2) для пиритов девона характерны два типа спектров: с избытком легких при дефиците тяжелых земель, и с дефицитом легких при избытке тяжелых; второй типа распределения характеризуется более сложной формой спектров; положительный европиевый максимум имеет разную степень интенсивности для всех пиритов девона. На диаграмме LREE-MREE-(HREEx10) (рис. 1) для лантаноидов в пиритах палеозоя и мезозоя хорошо выражены различные поля развития: пириты девона-карбона характеризуются большими вариациями легких, средних, тяжелых земель, поле развития имеет вытянутую форму; пириты юры и мела имеют незначительные вариации содержаний лантаноидов, для поля развития характерна изометричная форма.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микроэлементные составы пиритов зависят от возраста и вещественного состава вмещающих пород. Известняки характеризуются низкими концентрациями большинства элементов, для глинисто-обломочных пород девона, юры, мела характерны более высокие содержания микроэлементов, особенно для пород ястребовского горизонта, содержащих примесь вулканогенного материала и значительное количество органического вещества [21], что, вероятно, и является причиной значительных вариаций содержаний лантаноидов на графиках распределения в пиритах девона. Сравнение микроэлементных составов пиритов показывает: пириты девона характеризуются более контрастными содержаниями элементов, особенно Ag и Au; для пиритов юры и мела концентрации элементов в целом близки, но для меловых пиритов отмечается более высокий набор элементов с высокими содержаниями. Наиболее незначительный ряд элементов с высокими концентрациями характерен для пирита карбона.

Содержания лантаноидов в пиритах и вмещающих их породах подтверждает данную зависи-

Содержание элементов (г/т) в пиритах юры

№ пробы возраст	95261	95262	95068	95067	95066	95065
	юра					
	Лебединский карьер		Стойленский карьер			
Li	3,8	23,0	6,0	13,0	11,0	13,0
Be	0,42	0,62	0,35	0,47	0,44	0,29
P	12400,0	8310,0	13700,0	11700,0	16300,0	15400,0
Sc	70,0	67,0	30,0	62,0	16,0	40,0
Ti	265,0	742,0	1120,0	2320,0	355,0	608,0
V	5,9	9,5	15,0	19,0	2,2	4,0
Cr	3450,0	2730,0	4440,0	2900,0	4010,0	3180,0
Mn	1340,0	1253,0	Н.О.	4210,0	1300,0	1150,0
Co	13,0	4,6	330,0	Н.О.	28,0	21,0
Ni	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.
Cu	1,6	0,55	19,0	54,0	0,17	1,8
Zn	8,2	4,4	14,0	15,0	5,3	30,0
Ga	214,0	177,0	3,9	212,0	20,0	180,0
Ge	116,0	81,0	114,0	99,0	99,0	96,0
As	130,0	109,0	25,0	142,0	42,0	96,0
Se	13,0	3,8	0,81	3,8	4,5	2,9
Br	13,0	8,8	8,5	0,96	4,7	2,9
Rb	9,4	12,0	1,4	13,0	1,2	5,3
Sr	75,0	63,0	5,6	72,0	21,0	94,0
Zr	28,0	70,0	30,0	51,0	31,0	18,0
Nb	0,17	2,3	1,8	4,3	0,45	0,85
Mo	25,0	12,0	26,0	24,0	18,0	20,0
Ag	0,0	0,0	0,05	0,62	0,0	0,0
Cd	0,2	0,12	0,0	0,0	0,31	0,0
Sn	0,21	0,38	0,3	0,24	0,07	2,8
Sb	0,97	0,71	0,78	1,1	0,13	0,1
Te	0,07	0,04	0,01	0,0	0,0	0,0
J	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,15
Cs	2,0	3,2	0,06	4,4	0,15	0,62
Ba	2230,0	1850,0	24,0	2230,0	196,0	1880,0
Hf	0,57	2,1	0,79	1,3	0,77	0,49
Ta	0,11	0,41	0,28	0,69	0,13	0,14
W	0,37	0,53	0,29	0,17	0,2	0,34
Au	0,0	0,05	0,01	0,0	0,0	0,0
Hg	0,0	0,0	0,0	0,01	0,0	0,0
Tl	0,65	1,0	1,6	1,7	0,38	0,49
Pb	55,0	22,0	48,0	140,0	83,0	12,0
Bi	0,0	0,0	0,0	0,01	0,0	0,0
Th	0,12	1,8	0,26	0,46	0,32	0,32
U	0,21	1,3	0,14	0,25	0,25	0,33

мость. Для пиритов девона характерны аномально высокие значения $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$, при высоких содержаниях редких земель и во вмещающих их породах [21]. Пириты мезозоя и карбона характеризуются низкими значениями $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$, при значительно

более низких содержаниях лантаноидов во вмещающих породах [22,23]. Для всех пиритов средние значения $\text{Ce}/\text{La} \leq 2$, хорошо выражены аномально высокие средние Eu/Eu^* . Последнее обусловлено образованием части изученных пиритов мезозоя

Содержание лантаноидов (g/t), коэффициенты в пиритах юры

№ пробы возраст	95261	95262	95068	95067	95066	95065
	юра					
	Лебединский карьер			Стойленский карьер		
La	0,84	4,8	3,2	5,0	1,4	2,1
Ce	1,5	8,5	6,5	9,9	2,6	3,8
Pr	0,2	0,96	0,71	1,2	0,32	0,62
Nd	0,98	3,9	2,5	4,5	1,4	2,1
Sm	0,13	0,96	0,42	1,1	0,19	0,66
Eu	2,7	2,3	0,14	2,7	0,19	2,1
Gd	0,47	1,1	0,8	0,87	0,44	0,55
Tb	0,04	0,12	0,07	0,13	0,05	0,06
Dy	0,38	0,71	0,63	0,66	0,32	0,31
Ho	0,05	0,18	0,1	0,12	0,06	0,07
Er	0,26	0,44	0,44	0,34	0,24	0,32
Tm	0,03	0,11	0,05	0,07	0,03	0,02
Yb	0,1	0,55	0,26	0,29	0,25	0,22
Lu	0,02	0,08	0,05	0,07	0,03	0,01
Y	1,1	2,7	1,8	1,8	1,1	1,3
$\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$	8,8	27,4	17,67	28,75	8,62	14,24
Среднее $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$ — 17,6						
Ce/La	1,79	1,77	2,03	1,98	1,86	1,81
Среднее Ce/La — 1,87						
Eu/Eu*	29,65	6,84	0,73	8,17	1,94	10,38
Среднее Eu/Eu* — 9,62						
Ce/Ce*	0,67	1,0	1,0	1,07	1,0	1,0
Среднее Ce/Ce* — 0,96						
$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	2,59	3,57	3,84	5,61	2,71	2,86
Среднее $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ — 3,53						

по органическим остаткам, так как аномально высокие значения Eu/Eu* характерны именно для биоморфоз. Нельзя отрицать и изоморфного вхождения европия в кристаллическую решетку пирита, что приводит к увеличению его концентрации в сульфидах железа [5,17]. Значения Ce/La ≤ 2 в пиритах могут быть обусловлены воздействием катагенетических растворов на состав пиритовых конкреций при их образовании. Нельзя отрицать и воздействие флюидопереноса на элементный состав пиритов (приводящих к уменьшению Ce/La, увеличению Eu/Eu*), так как большая часть образцов отобрана в пределах Лосевской шовной зоны раннепротерозойского возраста, представляющую собой серию сложно построенных надвиговых зон с высоким уровнем милонитизации пород [24,25], обуславливающих высокую проницаемость коры для восходящих флюидных потоков [26]. Сравнение вариаций $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ в пиритах (табл. 1) и вмещающих их породах показывает хорошую положительную корреляцию, выражающуюся в снижении

$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ от девонских к мезозойским образованиям [21,22,23]. Средние Ce/Ce* в разновозрастных пиритах близки, соответствуют эпи- или периконтинентальным обстановкам осадконакопления, характерных для площади антеклизы на протяжении среднего девона – кайнозоя. Сравнение коэффициентов показывает их большую близость для пиритов юры и мела, по сравнению с пиритами палеозоя.

Анализ диаграмм LREE-MREE-(HREE $\times 10$) (рис. 1) подтверждает влияние фациальной обстановки седиментации на распределение лантаноидов в сульфидах железа. Пирит визейского яруса (вмещающие породы представлены известняками) характеризуется наиболее глубоководными условиями образования по сравнению с другими сульфидами железа. Пириты девонского возраста имеют контрастное распределение лантаноидов, на диаграмме фигуративные точки составов образуют вытянутое поле (вмещающие породы представлены глинами и псаммитами). Условия обра-

Содержание элементов (г/т) в пиритах карбона, мела

№ пробы возраст	199001	95231	95232	Н-31	8//5	95063	95064	95171	95172
	нижний карбон	нижний мел		сеноманский ярус		нижний мел			
	Павлов- ский район	Лебединский карьер			Стойлен- ский карьер	с. Белый колодец			
Li	0,43	15,0	10,0	Н.О.	0,92	16,0	26,0	8,6	8,2
Be	0,1	3,4	1,4	0,05	0,12	0,79	0,33	0,41	0,16
P	Н.О.	1700,0	5230,0	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.
B	0,0	Н.О.	Н.О.	355,0	223,0	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.
Sc	0,0	118,0	81,0	0,0	2,9	68,0	48,0	49,0	32,0
Ti	70,5	886,0	501,0	Н.О.	264,0	443,0	547,0	290,0	311,0
V	11,47	440,0	79,0	1,9	52,0	5,1	66,0	18,0	2,9
Cr	0,0	1780,0	2590,0	534,0	40,0	2980,0	3380,0	3890,0	3850,0
Mn	139,7	1200,0	1120,0	441,0	196,0	1180,0	Н.О.	Н.О.	1240,0
Co	8,41	68,0	52,0	9,3	32,0	38,0	54,0	55,0	16,0
Ni	Н.О.	Н.О.	Н.О.	56,0	127,0	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.
Cu	9,45	81,0	15,0	11,0	51,0	0,96	3,1	1,8	0,0
Zn	10,87	106,0	30,0	95,0	20,0	8,9	26,0	9,6	7,9
Ga	1,54	374,0	271,0	2,8	1,4	61,0	205,0	163,0	124,0
Ge	37,13	48,0	70,0	33,0	0,75	91,0	108,0	115,0	109,0
As	224,4	174,0	341,0	42,0	32,0	37,0	150,0	126,0	53,0
Se	0,33	3,8	185,0	8,2	2,8	5,7	12,0	28,0	4,8
Br	0,0	10,0	13,0	0,0	Н.О.	7,4	6,6	12,0	13,0
Rb	1,07	29,0	18,0	2,4	2,2	1,3	6,3	8,7	4,8
Sr	5,65	144,0	108,0	7,4	14,0	49,0	85,0	58,0	66,0
Zr	5,78	139,0	53,0	4,2	1,3	59,0	22,0	20,0	16,0
Nb	0,29	2,6	1,1	0,35	0,39	0,68	1,2	0,36	0,55
Mo	9,28	8,4	18,0	14,0	8,4	15,0	19,0	22,0	15,0
Ag	0,0	0,0	2,1	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cd	0,52	0,41	0,44	1,1	1,3	0,0	0,01	0,61	0,0
In	3,25	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.
Sn	0,03	0,36	0,32	1,6	0,72	0,6	0,2	0,29	0,21
Sb	0,73	8,2	15,0	43,0	54,0	0,51	0,99	0,4	0,28
Te	0,37	0,11	0,06	0,0	0,05	0,0	0,07	0,17	0,09
J	0,49	0,0	0,04	0,0	Н.О.	0,0	0,0	0,0	0,27
Cs	0,02	3,3	2,9	0,16	0,34	0,25	0,27	2,8	0,86
Ba	18,0	Н.О.	3084,0	30,0	171,0	642,0	2120,0	1860,0	1450,0
Hf	0,16	2,5	1,4	0,09	0,72	1,3	0,63	0,47	0,49
Ta	0,0	0,36	0,35	0,09	0,24	0,46	0,36	0,23	0,68
W	0,22	2,6	0,57	0,0	9,3	0,36	0,2	0,44	0,3
Au	0,0	0,01	0,01	0,01	0,29	0,0	0,0	0,0	0,04
Hg	0,0	0,11	0,0	0,08	0,21	0,0	0,0	0,14	0,0
Tl	4,21	0,15	1,4	0,2	43,0	0,27	0,23	0,45	0,56
Pb	11,1	107,0	42,0	50,0	24,0	41,0	16,0	52,0	43,0
Bi	0,0	0,0	0,0	0,0	0,35	0,0	0,0	0,01	0,0
Th	0,16	2,3	1,1	0,15	0,8	0,88	0,68	0,81	0,56
U	0,1	3,7	3,9	0,17	1,1	0,87	0,82	0,83	0,79

зования пиритов юры и мела (вмещающие породы представлены преимущественно псаммитами) характеризуются достаточно близкими мелковод-

но-морскими обстановками, что подтверждается более плотным роем фигуративных точек составов лантаноидов. Для вмещающих пород девона и

Содержание лантаноидов (г/т), коэффициенты в пиритах карбона, мела

№ пробы возраст	199001	95231	95232	Н-31	8//5	95063	95064	95171	95172
	нижний карбон	нижний мел		сеноманский ярус		нижний мел			
	Павлов- ский район	Лебединский карьер			Стойлен- ский карьер	с. Белый колодец			
La	0,84	6,8	3,0	0,96	1,6	1,8	2,5	1,3	1,1
Ce	1,57	14,0	5,7	1,9	3,6	3,3	4,5	2,8	2,2
Pr	0,22	1,8	0,74	0,22	0,39	0,43	0,63	0,42	0,24
Nd	0,53	6,4	2,6	0,96	1,2	1,3	2,5	2,0	1,5
Sm	0,1	1,3	0,72	0,04	0,27	0,3	0,48	0,54	0,34
Eu	0,04	5,5	3,9	0,11	0,09	0,77	2,7	2,5	1,7
Gd	0,17	2,3	0,85	0,15	0,28	0,49	0,58	0,57	0,45
Tb	0,03	0,25	0,11	0,02	0,06	0,02	0,06	0,09	0,06
Dy	0,19	1,9	0,65	0,09	0,26	0,22	0,33	0,34	0,35
Ho	0,05	0,42	0,15	0,01	0,05	0,04	0,09	0,07	0,03
Er	0,13	1,6	0,57	0,08	0,23	0,14	0,23	0,27	0,19
Tm	0,01	0,23	0,12	0,01	0,01	0,02	0,05	0,04	0,02
Yb	0,12	1,6	0,77	0,15	0,22	0,16	0,19	0,21	0,09
Lu	0,02	0,21	0,09	0,01	0,04	0,01	0,02	0,05	0,05
Y	1,13	7,9	3,2	0,33	0,42	0,98	1,4	1,3	0,91
$\Sigma(REE+Y)$	5,15	52,21	23,14	5,37	8,72	9,98	16,26	12,51	9,23
Среднее $\Sigma(REE+Y)$ — 17,2									
Ce/La	1,87	2,06	1,9	1,98	2,25	1,83	1,8	2,15	2,0
Среднее Ce/La — 2,0									
Eu/Eu*	0,93	9,65	15,2	3,8	1,0	6,12	15,67	13,7	13,32
Среднее Eu/Eu* — 10,2									
Ce/Ce*	1,0	1,05	1,13	1,0	1,0	1,0	0,88	0,8	0,75
Среднее Ce/Ce* — 0,96									
$\Sigma Ce/\Sigma Y$	1,78	2,18	2,57	3,55	14,55	3,8	4,5	3,24	3,29
Среднее $\Sigma Ce/\Sigma Y$ — 3,46									

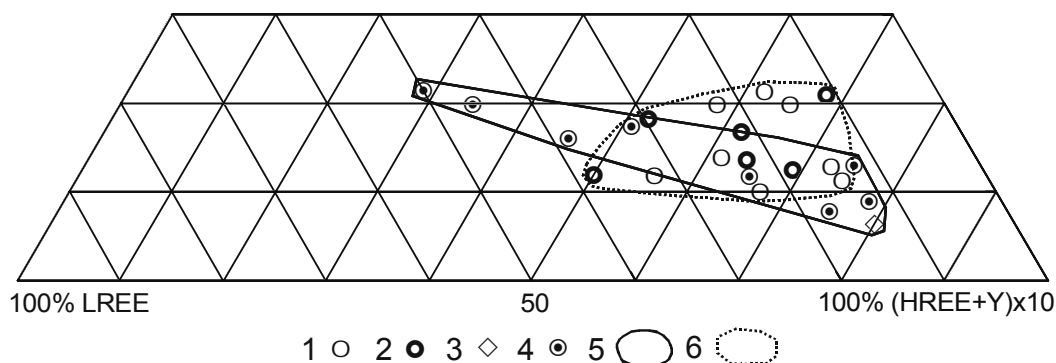


Рис. 1. Фигуративные точки составов лантаноидов пиритов на диаграмме LREE-MREE-(HREEx10): 1 — пириты нижнего-верхнего мела (апт, альб, сеноман); 2 — пириты юры; 3 — пирит карбона; 4 — пириты среднего-верхнего девона; поля развития пиритов: 5 — палеозоя, 6 — мезозоя.

Содержание элементов (г/т) в пиритах девона

№ пробы возраст	950742	950741	950732	950731	95071	95070	Н-12	Н-16
	средний-верхний девон							
	Павловский гранитный карьер							
Li	1,64	0,35	0,53	4,02	7,1	14,0	Н.О.	Н.О.
Be	0,1	0,0	0,007	0,35	0,6	1,0	2,2	111,0
P	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	12800,0	12000,0	Н.О.	Н.О.
B	0,0	0,0	0,0	0,0	Н.О.	Н.О.	284,0	556,0
Sc	0,05	0,0	0,0	0,0	74,0	85,0	40,0	68,0
Ti	797,9	202,4	631,5	205,3	4010,0	22900,0	Н.О.	Н.О.
V	10,51	5,5	7,23	10,4	26,0	135,0	117,0	206,0
Cr	0,0	0,0	0,0	0,0	4400,0	3540,0	2400,0	1210
Mn	256,2	149,2	145,0	163,3	Н.О.	Н.О.	4800	Н.О.
Co	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	31,0	62,0	348,0	Н.О.
Ni	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	1140,0	999,0
Cu	28,8	46,0	22,6	17,5	19,0	77,0	33,0	72,0
Zn	55,1	55,3	9,24	58,2	21,0	71,0	157,0	477,0
Ga	2,44	2,38	2,03	1,78	214,0	113,0	11,0	17,0
Ge	35,4	33,2	31,9	35,6	101,0	106,0	28,0	26,0
As	24,8	13,5	9,81	11,5	166,0	175,0	83,0	46,0
Se	2,23	0,1	2,26	0,0	2,6	9,5	19,0	12,0
Br	0,0	0,0	0,0	0,0	15,0	7,2	1,4	0,0
Rb	1,56	1,41	1,49	1,4	11,0	4,1	2,0	2,3
Sr	6,4	6,35	15,0	3,96	78,0	72,0	22,0	67,0
Zr	13,3	4,97	8,15	4,5	48,0	143,0	79,0	327,0
Nb	1,53	0,52	1,23	0,4	6,5	28,0	16,0	65,0
Mo	4,24	7,22	8,5	11,4	29,0	17,0	5,6	6,9
Ag	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,75	1,5	3,2
Cd	0,83	0,19	0,17	0,0	0,17	0,44	0,84	3,0
In	2,95	0,0	0,37	0,88	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.
Sn	1,3	0,0	0,0,	0,05	0,23	0,86	2,4	7,5
Sb	0,87	0,44	0,35	0,6	0,86	1,1	11,0	27,0
Te	0,0	0,0	0,07	0,0	0,03	0,04	0,02	0,0
J	0,84	0,56	0,15	1,28	0,36	0,9	0,05	2,8
Cs	0,03	0,02	0,01	0,001	4,0	0,14	0,68	0,18
Ba	38,1	49,0	38,3	33,7	2500,0	1110,0	41,0	116,0
Hf	0,4	0,16	0,33	0,18	1,4	3,2	2,3	6,7
Ta	0,0	0,0	0,0	0,0	0,77	2,2	1,3	3,0
W	0,35	0,64	0,29	0,05	0,56	0,42	0,3	1,5
Re	0,02	0,0007	0,0	0,001	Н.О.	Н.О.	0,0	0,01
Au	0,3	0,0	0,02	1,73	0,05	0,05	0,06	0,14
Hg	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,01	0,15	0,11
Tl	2,67	0,3	0,46	0,36	2,2	2,3	4,0	3,6
Pb	56,1	42,0	52,3	39,7	51,0	178,0	344,0	390,0
Bi	0,32	0,18	0,14	0,06	0,0	0,0	0,0	0,25
Th	0,36	0,24	0,28	0,11	0,63	1,1	1,1	2,7
U	0,89	0,51	0,35	0,14	0,44	0,85	0,56	1,3

мезозоя характерна аналогичная тенденция распределения лантаноидов: более близкие фациальные обстановки для юры и мела (более плотный рой фигуративных точек на диаграмме) по сравнению с породами девона (рис. 2). Поля развития пиритов юры и мела, вмещающих их пород мезозоя, на диаграмме практически совпадают при несколько более высоких содержаниях средних лантаноидов в сульфидах железа, обусловленных аномально высокими концентрациями европия.

На основании распределения микроэлементов, в том числе и лантаноидов, в пиритах можно сделать ряд обобщений.

1) На микроэлементные составы и внутреннее строение пиритов влияет состав вмещающих пород. Для пиритов, развитых в глинистых породах, характерны радиально-лучистые структуры, более высокие, контрастные содержания микроэлементов; для пиритов, развитых в обломочных породах, характерны концентрически зональные структуры, более низкие содержания микроэлементов; наиболее низкие концентрации элементов отмечены для пиритов, развитых среди карбонатных пород. Объяснением данной закономерности может быть различная миграционная способность коллоидных растворов в осадках, с различной водонасыщенностью и проницаемостью: глинистые илы, обломочные смеси, а также более быстрая литификация карбонатных пород по сравнению с терригенными. Нельзя отрицать и роль органики, содержащейся в более заметных количествах в глинистых породах.

2) Несмотря на значительные вариации содержания редких земель в разновозрастных пиритах на диаграмме LREE-MREE-(HREEx10) фигуратив-

ные точки составов лантаноидов в сульфидах железа и вмещающих пород образуют близкие поля; хорошо проявлена положительная корреляция между средними $\Sigma Ce/\Sigma Y$ и Ce/Ce^* в пиритах и вмещающих породах, что подтверждает взаимосвязь составов лантаноидов и фациальных условий седиментации осадочных пород и пиритовых конкреций.

3) Хорошо проявлена тождественность коэффициентов в пиритах близких стратиграфических подразделений (юра-мел), по отношению к пиритам палеозоя, что может быть обусловлено как более близкими фациальными условиями осадконакопления в мезозое, так и определенными стратиграфическими уровнями, характеризующимися повышенными кларками определенного ряда элементов.

4) Сравнение особенностей распределения лантаноидов в пиритах и вмещающих породах показывает хорошую положительную корреляцию, что обусловлено общностью процесса сорбции редких земель осадком и конкрецией из морской воды.

ВЫВОДЫ

Достаточно хорошо проявлена положительная корреляция особенностей распределения лантаноидов в пиритах и вмещающих их породах, положительная корреляция геохимических коэффициентов, характеризующих фациальные условия осадконакопления, подтверждающие возможность применения диагенетических пиритов в качестве индикаторных минералов при определении фациальных условий осадкообразования.

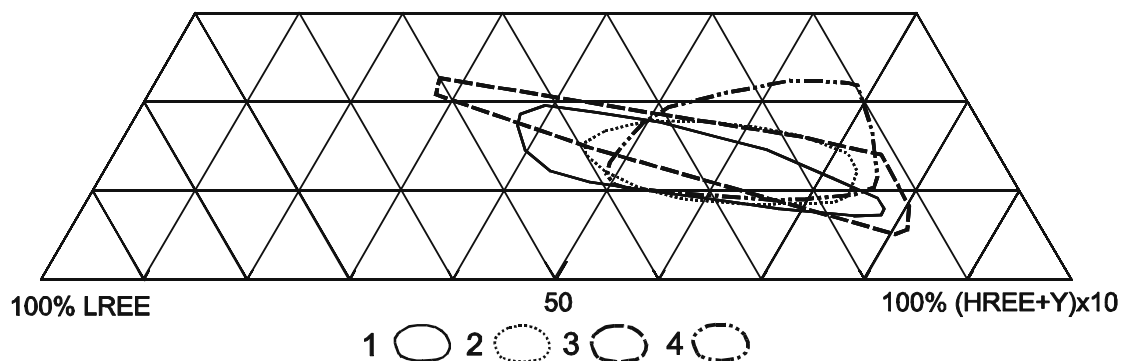


Рис. 2. Расположение на диаграмме LREE-MREE-(HREEx10) полей развития разновозрастных образований чехла Воронежской антеклизы: 1 — породы девонского возраста; 2 — породы мезозоя-кайнозоя; 3 — пириты палеозоя; 4 — пириты мезозоя.

Содержание лантаноидов (г/т), коэффициенты в пиритах девона

№ пробы возраст	950742	950741	950732	950731	95071	95070	Н-12	Н-16
	средний-верхний девон							
	Павловский гранитный карьер							
La	1,77	1,17	1,67	0,74	9,9	44,0	22,0	66,0
Ce	4,26	1,49	4,11	1,63	16,0	68,0	41,0	124,0
Pr	0,65	0,18	0,5	0,23	2,1	8,8	4,8	15,0
Nd	2,87	0,78	1,9	1,09	7,5	30,0	18,0	58,0
Sm	0,91	0,12	0,51	0,17	1,7	5,3	3,0	1,0
Eu	0,22	0,07	0,18	0,06	3,3	2,8	0,78	2,9
Gd	0,48	0,15	0,34	0,23	2,1	6,3	3,2	11,0
Tb	0,14	0,02	0,06	0,03	0,2	0,76	0,36	1,2
Dy	0,78	0,18	0,23	0,29	0,98	3,8	1,5	5,2
Ho	0,14	0,02	0,06	0,05	0,21	0,67	0,26	0,88
Er	0,42	0,11	0,16	0,13	0,73	2,0	0,56	2,2
Tm	0,07	0,02	0,01	0,01	0,12	0,22	0,07	0,3
Yb	0,46	0,11	0,17	0,17	0,51	1,5	0,57	1,6
Lu	0,06	0,02	0,02	0,04	0,09	0,19	0,08	0,2
Y	2,74	1,04	1,34	1,3	3,0	9,7	2,7	10,0
$\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$	15,97	5,48	11,26	6,17	48,44	184,04	98,88	308,48
Среднее $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$ — 84,8								
Ce/La	2,41	1,27	2,46	2,2	1,92	1,55	1,86	1,88
Среднее Ce/La — 1,94								
Eu/Eu*	0,92	1,61	1,24	0,93	5,34	1,48	0,77	0,84
Среднее Eu/Eu* — 1,64								
Ce/Ce*	0,86	0,67	1,0	0,67	0,92	0,94	1,03	1,02
Среднее Ce/Ce* — 0,89								
$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	2,02	2,28	3,71	1,74	5,1	6,32	9,63	6,43
Среднее $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ — 4,65								

Таблица 7

Средние значения коэффициентов в пиритах

средние	девон (8 обр.)	карбон (1 обр.)	юра (6 обр.)	мел (8 обр.)
$\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$	84,8	5,15	17,6	17,2
Ce/La	1,94	1,87	1,87	2,0
Eu/Eu*	1,64	0,93	9,62	10,2
Ce/Ce*	0,89	1,0	0,96	0,96
$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	4,65	1,78	3,53	3,46

ЛИТЕРАТУРА

1. Сиротин В.И. Особенности изотопии серы, поведения лантаноидов и микроэлементов в пиритах и марказитах Воронежской антеклизы / В.И. Сиротин, Ю.Ю. Бугельский, В.М. Новиков, А.Д. Слукин // Вестник Воронеж. ун-та. Сер. Геология. — № (5) 10. — 2000. — С. 47-51.

2. Бугельский Ю.Ю. Диагенетические минералы как индикаторы цикличности и перерывов в осадконакоплении Воронежской антеклизы / Ю.Ю. Бугельский, В.И. Сиротин В.И., В.М. Новиков, А.Д. Слукин, В.А. Шат-

ров и др. // Вестн. Воронеж. ун — та. Сер. Геология. — № 2. — 2003. — С. 40-56.

3. Шатров В.А. Распределение редкоземельных и малых элементов в диагенетических минералах железа Воронежской антеклизы / В.А. Шатров, Ю.Ю. Бугельский, В.М. Новиков и др. // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. — № 11. — 2001. — С. 77-83.

4. Шатров В.А. Новые данные по распределению элементов-примесей в диагенетических образованиях Воронежской антеклизы / В.А. Шатров, В.М. Ненахов, В.И. Сиротин и др. // Геохимия. — № 4. — 2002. —

С. 450-458.

5. Шатров В.А. Конкреции осадочного чехла Воронежской антеклизы как геохимические индикаторы зон повышенной проницаемости земной коры / В.А. Шатров, В.И. Сиротин, Г.В. Войцеховский // Доклады Академии Наук. — Т. 385. — № 4. — 2002. — С. 521-523.

6. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры / А.П. Виноградов // Геохимия. — № 7. — 1962. — С. 555-571.

7. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов / Ю.А. Балашов. — М.: Наука, 1976. — 268 с.

8. Шатров В.А. Редкоземельные элементы как индикаторы условий образования метаосадочных пород нижнего протерозоя / В.А. Шатров // Доклады Академии Наук. — Т. 397. — № 3. — 2004. — С. 396-399.

9. Волков И.И. Редкоземельные элементы в гидротермальных накоплениях железа и марганца в океане / И.И. Волков, А.В. Дубинин // Литология и полезные ископаемые. — № 6. — 1987. — С. 40-56.

10. Бутузова Г.Ю. Гидротермально-осадочное рудообразование в рифтовой зоне Красного моря / Г.Ю. Бутузова. — М.: ГЕОС, 1998. — 312 с. — (Тр. ГИН РАН; Вып. 508).

11. Sun S.S. Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes / S.S. Sun, W.F. McDonough // Magmatism in the Oceanic Basin / A.D. Saunders and M.J. Norry, eds. / Geol. Soc. Sp. Publ. 1989. — V. 42. — P. 313-345.

12. Балашов Ю.А. Изотопно-геохимическая эволюция мантии и коры Земли / Ю.А. Балашов. — М.: Наука, 1985. — 224 с.

13. Тейлор С.Р. Континентальная кора: ее состав и эволюция / С.Р. Тейлор, С.М. Мак-Леннан — М.: Мир, 1988. — 384 с.

14. Щипакина И.Г. Распределение редкоземельных элементов в метатерригенных породах кейвской серии Кольского полуострова / И.Г. Щипакина // Геохимия. — № 11. — 1994. — С. 149-155.

15. Лисицын А.П. Современные гидротермальные системы Мирового океана / А.П. Лисицын // Смирновский сборник. — М. 2000. — С. 32-76.

16. Колонин Г.Р. Физико-химические особенности европия как возможного индикатора условий минералообразования / Г.Р. Колонин // Докл. РАН. — Т. 408. — № 4. — 2006. — С. 508-511.

17. Шатров В.А. Особенности поведения европия в экзогенных условиях (чехол Воронежской антеклизы) / В.А. Шатров // Проблемы геодинамики и минерации Восточно-Европейской платформы. Материалы Международной конференции (В двух томах), Воронежский госуниверситет. — Воронеж, 2002. — С. 324-327.

18. Murray R.W. Buchholtz ten Brink M.R., Jones D.L. et al. Rare earth elements as indicators of different marine

depositional environments in chert and shale / R.W. Murray // Geology. 1990. — V. 18. — P. 268-271.

19. Murray R.W. Rare earth elements in Japan Sea sediments and diagenetic behaviour of Ce/Ce*: results from ODP Leg 127/ R.W. Murray, M.R. Buchholtz ten Brink, W. Brumsack et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. — V. 55. — P. 2453-2466.

20. Шатров В.А. Индикационные возможности микроэлементов для реконструкций обстановок образования меловых толщ (на примере Воронежской антеклизы) / В.А. Шатров, Г.В. Войцеховский // Третье Всероссийское совещание «Меловая система России и ближнего зарубежья: проблемы стратиграфии и палеогеографии». (Саратов, 26-30 сентября, 2006). Тезисы докладов. — Саратов, 2006. — С.152-153.

21. Шатров В.А. Реконструкция обстановок осадкообразования отложений девона геохимическими методами (на примере опорных разрезов Воронежской антеклизы) / В.А. Шатров, В.И. Сиротин, Г.В. Войцеховский, А.Н. Зеленская // Геохимия. — № 8. — 2005. — С. 856-864.

22. Сиротин В.И. Литологические и геохимические особенности песчаных толщ альба и сеномана Воронежской антеклизы и их палеогеографическое значение / В.И. Сиротин, В.А. Шатров, С.А. Коваль С.А. и др. // Литология и полезные ископаемые. № 2. — 2005. — С. 159-171.

23. Шатров В.А. Редкоземельные элементы как индикаторы условий образования осадочных пород палеозоя-мезозоя (на примере осадочного чехла Воронежской антеклизы) / В.А. Шатров // Осадочные процессы: седиментогенез, литогенез, рудогенез (эволюция, типизация, диагностика, моделирование) Материалы 4-го Всероссийского литологического совещания (Москва, 7-9 ноября 2006 г.). — Т. 1. — М. ГЕОС, 2006. — С.385-388.

24. Shchipansky A.A. The Sarmatian crustal segment: Precambrian correlation between the Voronezh Massif and the Ukrainian Shield across the Dnepr-Donets Aulacogen / A.A. Shchipansky, S.V. Bogdanova // Tectonophysics. 1996. — V. 268. — P. 109-125.

25. Shchipansky A.A. The Sarmatian crustal segment: Precambrian correlation between the Voronezh Massif and the Ukrainian Shield across the Dnepr-Donets Aulacogen / A.A. Shchipansky, S.V. Bogdanova // Tectonophysics. 1996. — V. 268. — P. 109-125.

26. Шатров В.А. Воздействие тектонической активности фундамента на геохимию осадочных образований (на примере разреза девона, мела, неогена г. Семилуки) / В.А. Шатров // Активные геологические и геофизические процессы в литосфере. Методы, средства и результаты изучения: материалы XII международной конференции 18-23 сентября 2006 г.: в 2 т. — Воронеж: Воронежский госуниверситет, 2006. — Т. 2. — С. 254-258.

Поступила в редакцию 9.04.2007.