

На правах рукописи

ЧЕРКАШИНА Татьяна Юрьевна

**ГЕОХИМИЯ ФОСФОРИТОВ ЮГА СИБИРИ
И СЕВЕРА МОНГОЛИИ**

Специальность 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков
полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

ИРКУТСК – 2010

Диссертация выполнена в Учреждении РАН Институте земной коры СО РАН

Научные руководители:

доктор геолого-минералогических наук
ведущий научный сотрудник
Летникова Елена Феликсовна
доктор технических наук
старший научный сотрудник
Ревенко Анатолий Григорьевич

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук
профессор
Аношин Геннадий Никитович (ИГМ СО РАН)
доктор геолого-минералогических наук
старший научный сотрудник
Макрыгина Валентина Алексеевна (ИГХ СО РАН)

Ведущая организация:

Институт геологии и геохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург

Защита состоится 8 июня 2010 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.059.01 при Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а, факс: (3952) 42-70-50.

E-mail: korol@igc.irk.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а.

Автореферат разослан апреля 2010 года.

Ученый секретарь
дис. совета, к.г.-м.н.

Королева Г.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В пределах южного складчатого обрамления Сибирской платформы выделено два венд-кембрийских фосфоритоносных бассейна – Боксон-Хубсугульский (БХФБ) и Слюдянский (СФБ). Фосфатные руды в этих двух структурах накапливались в осадочных бассейнах различной геодинамической природы. В первом случае, это мелководные шельфовые отложения чехла Тувино-Монгольского микроконтинента, представляющего собой на момент фосфоритонакопления пассивную тектоническую структуру [Кузьмичев, 2004; Летникова, Гелетий, 2005]. Во втором случае, седиментация протекала в задуговом бассейне, в пределах которого наравне с осадконакоплением был широко развит базитовый вулканизм и связанные с ним поствулканические подводные гидротермы [Летникова, 2005; Школьник, 2005; Макрыгина и др., 2007; Зорин и др., 2009]. В дальнейшем эта структура претерпела региональный метаморфизм, в основном амфиболитовой фации, и представляет собой Хамар-Дабанский метаморфический террейн [Беличенко и др., 2003]. В пределах этих двух фосфоритоносных бассейнов выделены многочисленные рудопроявления и несколько месторождений, для которых проведены детальные геологические и литологические изучения, но, до сих пор, геохимические исследования оставались за рамками проводимых работ. Поэтому нет четкого ответа на вопросы об обстановках и механизме фосфоритонакопления, источниках поступления рудного вещества: являются ли фосфориты БХФБ и СФБ результатом единого процесса, обусловленного поступлением вещества из одного источника, или каждый из этих двух бассейнов имел свою историю развития и локальные источники поступления фосфора в среду седиментации.

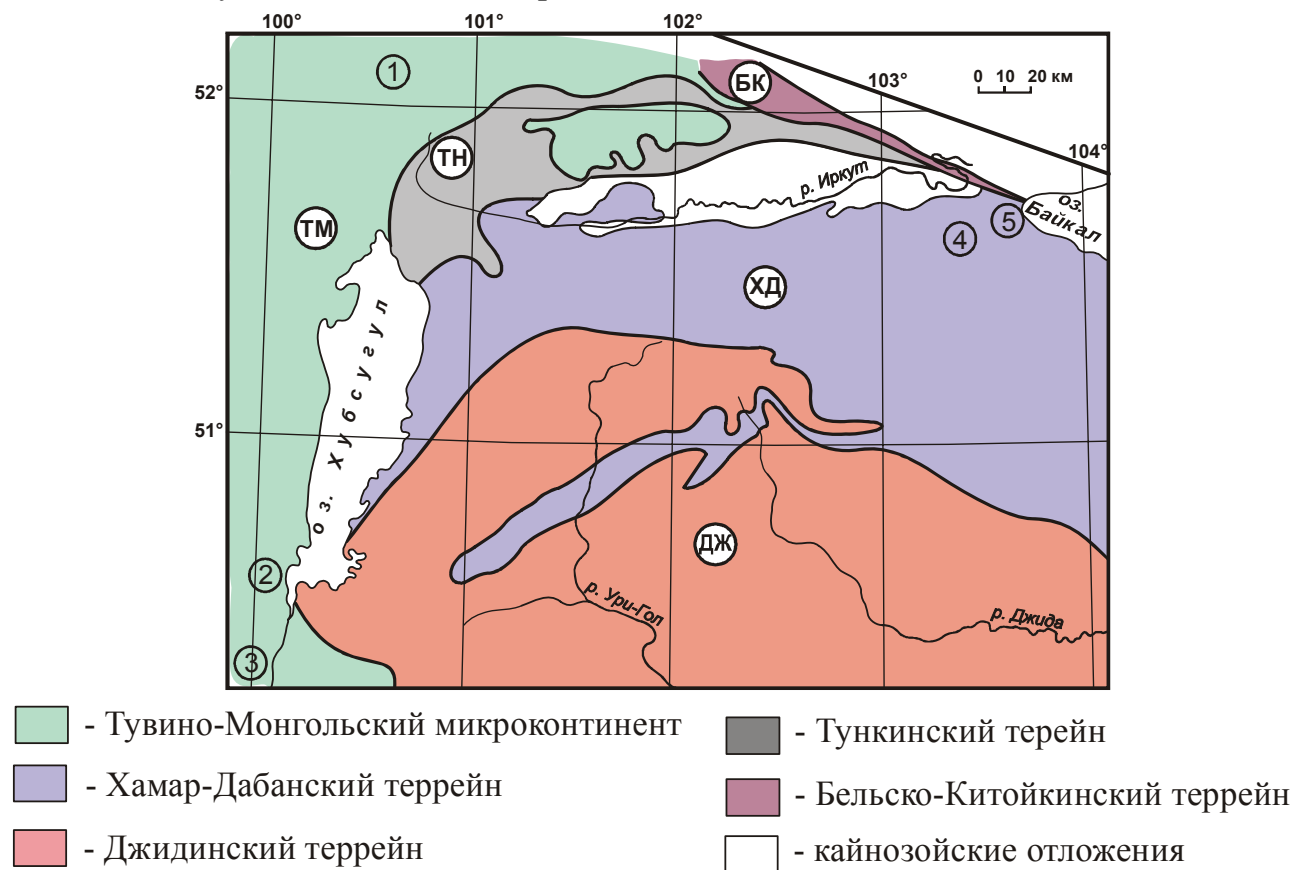
Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является изучение и сопоставление геохимических характеристик венд-кембрийских фосфоритов Боксон-Хубсугульского и Слюдянского фосфоритоносных бассейнов юга Сибири на основе полученных аналитических данных. В рамках этого исследования решались следующие задачи:

1. Разработка методики количественного рентгенофлуоресцентного определения содержаний Rb, Sr, Y, Zr и Nb в фосфорсодержащих породах.
2. Изучение геохимических особенностей фосфоритов, в том числе метаморфизованных, приуроченных к венд-кембрийским карбонатным отложениям южного складчатого обрамления Сибирской платформы.
3. Реконструкции обстановок накопления фосфоритов и вероятных источников поступления рудного вещества в изученные бассейны седиментации на основе проведения сравнительного анализа геохимических характеристик исследуемых пород.

Объектами исследования послужили венд-кембрийские фосфориты Харанурского, Буренханского и Хубсугульского месторождений Боксон-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна и метафосфориты слюдянской серии Слюдянского фосфоритоносного бассейна в пределах южного складчатого обрамления Сибирской платформы (рис. 1).

Фактический материал. В основу диссертации положены результаты работы автора в Аналитическом центре Института земной коры СО РАН в период с 1995 по 2009 г.г. в рамках выполнения исследований по грантам РФФИ и СО РАН. Коллекция образцов фосфоритов Боксон-Хубсугульского и метафосфоритов Слюдянского фосфоритоносных бассейнов любезно предоставлена автору д.г.-м.н. В.Г. Беличенко, д.г.-м.н. Е.Ф. Летниковой и к.г.-м.н. Л.З. Резницким. В работе использованы содержания петрогенных окислов и рассеянных элементов для 118 образцов

фосфоритов различной степени метаморфизма и 33 определения редкоземельных элементов. Изучено около 100 шлифов.



Месторождения: 1 - Харанурское; 2 - Хубсугульское; 3 - Буренханское.

Рудопроявления метафосфоритов: 4 - район Обруб-Харадабан (Западный Хамар-Дабан); 5 - Южное Прибайкалье.

Рис. 1. Схема расположения изученных месторождений и рудопроявлений фосфоритов в пределах южного складчатого обрамления Сибирской платформы (по В.Г. Беличенко [Беличенко и др., 2003]).

Аналитические исследования проходили в АЦ ИЗК СО РАН с использованием методов рентгенофлуоресцентного, атомно-эмиссионного и силикатного анализа. Измерения проводились с использованием сканирующих кристалл-дифракционных спектрометров S4 PIONEER и VRA-30 (аналитики Т.Ю. Черкашина и Е.В. Худоногова), спектрографа ДФС-13 (аналитики В.В. Щербань, Н.Н. Володина, Л.В. Воротынова и А.В. Наумова), атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС-3 и спектрофотометра Spresol 21 (аналитик Г.В. Бондарева). Содержания редкоземельных элементов определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием прибора PlasmaQuad II+ (аналитики С.В. Пантеева и В.В. Маркова).

Основные защищаемые положения:

1. Фосфориты Харанурского, Хубсугульского и Буренханского месторождений Боксон-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна имеют однотипный характер распределения изученных рассеянных (V, Cr, Co, Ni, Sc, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb) и редкоземельных элементов, что является следствием накопления в пределах шельфа Тувино-Монгольского микроконтинента при пассивном тектоническом режиме. Для них типичны высокие концентрации V, Cr, Sr, Y, Zr и Ba. Фосфор поступал в осадочный бассейн в результате апвеллинга.

2. Метафосфориты слюдянской серии характеризуются низкими концентрациями рассеянных и редкоземельных элементов, за исключением V, Ba и Pb. Источником поступления фосфора в Слюдянский бассейн, в основном, служили поствулканические подводные гидротермы.

3. Различия в источниках поступления фосфора в Боксон-Хубсугульский и Слюдянский фосфоритоносные бассейны не отразились на составе руд как кремнистого, так и карбонатного типов, но проявились в разных типах распределения в них рассеянных и редкоземельных элементов.

Научная новизна работы. Основу диссертационной работы составляют аналитические данные по фосфоритам различной степени метаморфизма Боксон-Хубсугульского и Слюдянского фосфоритоносных бассейнов. Впервые на основе современных методов исследований получены геохимические характеристики близких по возрасту фосфатных руд, накапливающихся в различных геодинамических обстановках. Это позволило при изучении распределений рассеянных и редкоземельных элементов выявить ряд закономерностей и отличительных геохимических признаков фосфатных руд этих двух структур. Показано, что, являясь близкими по возрасту, фосфориты изученных бассейнов резко отличаются источниками поступления рудного вещества, что обусловлено разными тектоническими режимами при седиментогенезе изученных фосфоритов. В результате исследования выявлено два геохимических типа фосфоритов южного складчатого обрамления Сибирской платформы.

Полученные результаты являются оригинальными как по набору геохимических методов, так и с точки зрения выбора объектов исследования.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований получены геохимические характеристики фосфоритов юга Сибири и выявлены общие закономерности в распределении петрогенных, рассеянных и редкоземельных элементов в зависимости от тектонической обстановки в бассейне седиментации и количества рудного компонента в них. Обоснованы различные источники поступления фосфатного вещества в Боксон-Хубсугульский и Слюдянский фосфоритоносные бассейны. Полученные геохимические данные можно использовать при металлогеническом прогнозе на фосфориты в карбонатных толщах складчатых поясов.

Разработанная автором и апробированная методика количественного рентгенофлуоресцентного определения содержаний Nb, Zr, Y, Sr и Rb в фосфорсодержащих породах позволит в дальнейшем проводить различные геохимические исследования на современном аналитическом уровне.

Личный вклад автора. Черкашиной Т.Ю. изучено около 100 шлифов. Автором при участии Е.В. Худоноговой разработана методика количественного рентгенофлуоресцентного определения содержаний Nb, Zr, Y, Sr, Rb в фосфорсодержащих породах [Cherkashina et.al., 2009], в основу которой положены ранние разработки д.т.н. А.Г. Ревенко. Проведен сравнительный анализ геохимических характеристик руд Боксон-Хубсугульского и Слюдянского фосфоритоносных бассейнов. В основу диссертации положены результаты работы автора в Институте земной коры СО РАН в период с 1995 по 2010 годы в рамках выполнения исследований по грантам РФФИ и СО РАН.

Вклад соавторов в решение различных аналитических и геохимических задач отражен в совместных публикациях.

Апробация работы и публикации. Различные положения работы опробованы на следующих всероссийских и международных конференциях и совещаниях: III Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу (Иркутск, 1998),

XVIII Всероссийская молодежная конференция “Геология и геодинамика Евразии” (Иркутск, 1999), IV Международный симпозиум имени ак. М.А. Усова “Проблемы геологии и освоения недр” (Томск, 2000), VI научная студенческая школа “Металлогения древних и современных океанов-2000. Открытие, оценка, освоение месторождений” (Миасс, 2000), II Международный Сибирский геоаналитический семинар “Intersibgeochem'01” (Иркутск, 2001), XV Уральская конференция по спектроскопии (Заречный, 2001), XIX Всероссийская молодежная конференция “Строение литосферы и геодинамика” (Иркутск, 2001), Всероссийская конференция “Актуальные проблемы аналитической химии” (Москва, 2002), I-я Международная конференция по рентгеноспектральному анализу (Улан-Батор, 2006), Международная научная конференция “Минеральные ресурсы - сертифицированные стандартные материалы” (Улан-Батор, 2007), VII Уральское литологическое совещание (Екатеринбург, 2006), Европейская конференция по рентгеновской спектроскопии (Цавтат, 2008), II-я Международная конференция по рентгеноспектральному анализу (Улан-Батор, 2009). По теме диссертации опубликовано 26 работ, из них 7 статей в рецензируемых журналах, 7 статей в тематических сборниках и научных изданиях, 12 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и приложения общим объемом 174 страницы машинописного текста, включающего 68 рисунков, 2 фотографии, 17 таблиц, в том числе 2 в приложении. Список использованной литературы включает 204 наименования.

Автор глубоко признательна и благодарна своим научным руководителям Е.Ф. Летниковой и А.Г. Ревенко за всестороннюю поддержку и понимание на всех этапах подготовки диссертации, а также неоценимую помощь при проведении аналитических и геохимических исследований выбранных геологических объектов. Огромную помощь при обсуждении фактического материала своими ценными советами оказали д.г.-м.н. В.Г. Беличенко, д.г.-м.н. В.А. Макрыгина, к.г.-м.н. Н.К. Гелетий, к.г.-м.н. Л.З. Резницкий, к.г.-м.н. С.И. Школьник. Значительная часть аналитических работ выполнена: С.В. Пантеевой, В.В. Марковой, Е.В. Худоноговой, Н.Н. Володиной, В.В. Щербань, А.В. Наумовой, Г.В. Бондаревой. Автор признательна всем коллегам, способствовавшим выполнению данной работы.

Диссертация подготовлена в рамках работ, проводимых по хоздоговорам № 42-03/03, 13-03/04 и 06-07/05(Д-25-2005), грантам РФФИ № 00-05-64142-а, 04-07-90227-в, 05-07-97201-р_байкал_в, 07-05-01061-а, индивидуальным грантам РФФИ №№ 01-05-06054-мас, 02-05-06413-мас и грантам СО РАН № 16, 19.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Особенности геологического строения осадочных фосфоритоносных бассейнов в пределах южного складчатого обрамления Сибирской платформы

В южном обрамлении Сибирской платформы основная эпоха фосфатогенеза проявилась в венде-кембрии формированием Боксон-Хубсугульского (БХФБ) и Слюдянского (СФБ) фосфоритоносных бассейнов, геологическое строение и тектоническая позиция которых рассмотрены в этой главе. Близкий возраст этих фосфатоносных толщ определен на основе палеонтологических находок и данных хемотратиграфии в первом случае [Бутов, 1996; Покровский и др., 1999 и др.] и изотопных исследованиях во втором [Ковач и др., 2009].

Боксон-Хубсугульский фосфатоносный бассейн пространственно приурочен к венд-кембрийским карбонатным отложениям чехла Тувино-Монгольского микроконтинента (боксонская и хубсугульская серии). Фосфориты Харанурского месторождения входят в состав верхней части забитской свиты боксонской серии, а

фосфатные руды Хубсугульского и Буренханского месторождений - хэсенской свиты хубсугульской серии, где обе серии имеют существенно карбонатный состав. Рассмотрены особенности строения и обоснован возраст этих стратиграфических подразделений. Наряду с этим, приводится описание существующих гипотез образования фосфоритов [Ильин, 1990; Еганов и др., 1999; Холодов, 2006] и отмечается, что до настоящего времени единого мнения по данному вопросу у исследователей не существует.

В пределах Хамар-Дабанского метаморфического террейна выделяются две фосфатоносные свиты – култуковская и перевальная – слюдянской серии. Метафосфориты в них представлены кварц-диопсид-апатитовыми породами и приурочены к нижним частям этих свит. Рассмотрены особенности химического состава и строения этих свит.

В заключительной части главы приведены черты геологического сходства и отличия изученных фосфоритоносных бассейнов. Общим для них является приуроченность к мелководным карбонатным формациям, а также основной и ультраосновной состав питающих провинций [Летникова, 2005]. Различаются эти фосфоритоносные бассейны по типу геодинамических обстановок. Метафосфориты СФБ накапливались в обстановках задуговых бассейнов [Летникова, 2002; Школьник, 2005; Макрыгина и др., 2007; Зорин и др., 2009]. Седиментация фосфоритов БХФБ происходила в краевых частях мелководного венд-кембрийского карбонатного шельфа Тувино-Монгольского микроконтинента, представлявшего на тот момент тектонически пассивное сооружение [Ильин, 1990; Кузьмичев, 2004; Летникова и др., 2005]. Таким образом, являясь близкими по возрасту, фосфориты изученных бассейнов резко отличались обстановками накопления.

Глава 2. Количественные методики определения химического состава фосфоритов

Изучение характера распределения петрогенных окислов, редкоземельных и рассеянных элементов в фосфоритах дает нам возможность более детально решать такие задачи, как реконструкция обстановок осадконакопления и определение петрогенетического характера доминирующих и второстепенных источников поступления вещества. В основе геохимического исследования фосфоритов Боксон-Хубсугульского и Слюдянского бассейнов лежат аналитические данные рентгенофлуоресцентного (Sr, Y, Zr, Nb, Rb), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (редкоземельные элементы (РЗЭ)), атомно-эмиссионного спектрального (V, Cr, Co, Ni, Sc, Ba, Pb) и силикатного анализа (петрогенные окислы).

Для решения поставленных задач наиболее удобным является рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА). В литературе имеется ряд примеров применения РФА для определения петрогенных окислов [Kohler, 1977; Кузьмина и др., 1994; Wilhide, Ash, 1985; Таланова и др., 1995] и рассеянных элементов [Смирнова и др., 1980; Roelandts, 1981; Saleh, 1987; Kashima, 1988; Ogunleye et al., 2002; Sabiha-Javied et al., 2008] в фосфоритах.

В течение последних 20-ти лет сотрудниками АЦ ИЗК СО РАН накоплен обширный фактический материал по применению РФА для количественного определения содержаний основных (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe; спектрометр СРМ-25) и рассеянных (V, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Pb, Th, U; спектрометры VRA-30 и S4 PIONEER) элементов в различных типах горных пород [Ревенко, 1994; Черкашина, 2000; Ревенко, 2000; Revenko, 2002; Ревенко и др., 2005a; Revenko et al., 2005b; Cherkashina et al., 2006; Ревенко и др.,

2006; Пантеева и др., 2007; Cherkashina et al., 2009]. Лаборатория с 2001 года принимает участие в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT). Результаты тестирования отражены в работах [Худоногова и др., 2006; Пантеева и др., 2008; Пантеева, 2009].

В главе описана разработанная автором под руководством д.т.н. А.Г. Ревенко методика количественного определения содержаний ряда рассеянных элементов в фосфорсодержащих породах [Cherkashina et al., 2009]. Измерения интенсивностей аналитических линий Nb, Zr, Y, Sr и Rb проводились с использованием автоматического сканирующего кристалл-дифракционного спектрометра S4 PIONEER фирмы Bruker AXS (Германия).

Для оценки точности результатов анализа во всем диапазоне содержаний определяемых элементов проведены метрологические исследования. Применялся метод двухфакторного дисперсионного анализа с использованием набора стандартных образцов и аттестованных смесей в соответствии с требованиями, изложенными в [ГОСТ Р ИСО 5725-1, 2002; ОСТ 41-08-205-04, 2005].

В главе кратко описаны использованные в геохимическом исследовании другие аналитические методы.

Глава 3. Геохимия фосфоритов Боксон-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна

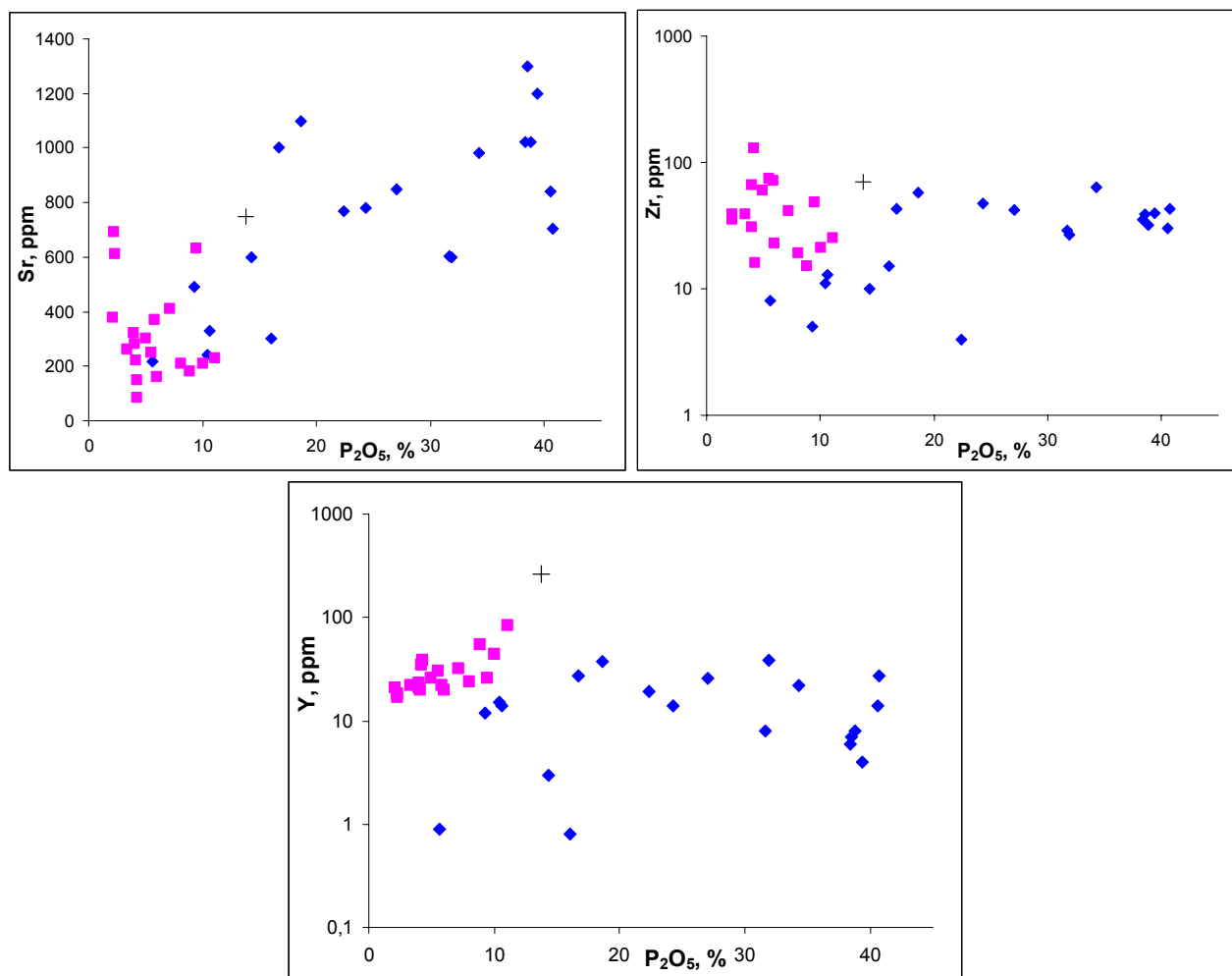
В этой главе рассматриваются геохимические особенности фосфатных руд наиболее крупных месторождений Боксон-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна – Харанурского, Буренханского и Хубсугульского.

Для более детального изучения геохимических характеристик фосфоритов проведено разделение данных пород на кремнистые и карбонатные разности, а также на бедные (до 8% P_2O_5), средние (от 8% до 16% P_2O_5) и богатые (более 16% P_2O_5) руды по содержанию фосфатного вещества. При изучении распределения рассеянных элементов в фосфатных рудах БХФБ для сопоставления взят средний состав современного морского фосфорита (СМФ) [Li, 2000]. СМФ представляет собой известковистую разность фосфатных руд с содержаниями P_2O_5 и CaO равными 13.8% и 31.4%, соответственно, незначительной примесью кремнезема (5.6%), а также низкими содержаниями окислов железа (0.77%), алюминия (0.91%), титана (0.064%), магния (0.18%), марганца (0.12%) и суммы щелочей (0.87%). Концентрации изученных рассеянных элементов в СМФ следующие (в ppm): V - 100, Cr - 125, Co - 7, Ni - 53, Sc - 11, Sr - 750, Y - 260, Zr - 70, Nb - 10, Ba - 350, Pb - 50.

Наиболее богатые фосфатные руды всех месторождений БХФБ представлены известковистыми, средние руды – доломитовыми и доломит-кремнистыми, а бедные фосфором руды – кремнистыми разностями. Отметим, что вклад терригенно-глинистой составляющей во всех типах руд является незначительным, что указывает на большую очевидность модели апвеллинга [Ильин, 1990], а не переотложения кор выветривания [Еганов и др., 1999] как механизма образования данных фосфоритов. Следует отметить, что распределение рассеянных элементов в карбонатных и кремнистых разностях руд имеет однотипный характер (рис. 2).

Выделим ряд особенностей. Наиболее обогащены Sr карбонатные разности богатых и, в меньшей степени, средних фосфатных руд всех изученных месторождений БХФБ, что обусловлено их карбонатным составом. Стронций является элементом, изоморфно входящим в состав кальциевых минералов, и лишь при очень высоких концентрациях в морской воде образует собственные минералы – целестин ($SrSO_4$) и стронцианит ($SrCO_3$). В основном, Sr мигрирует в виде истинных растворов,

поступает в осадок из вод бассейна седиментации и не связан с привносом терригенного материала.



- ◆ - карбонатный тип
- - кремнистый тип

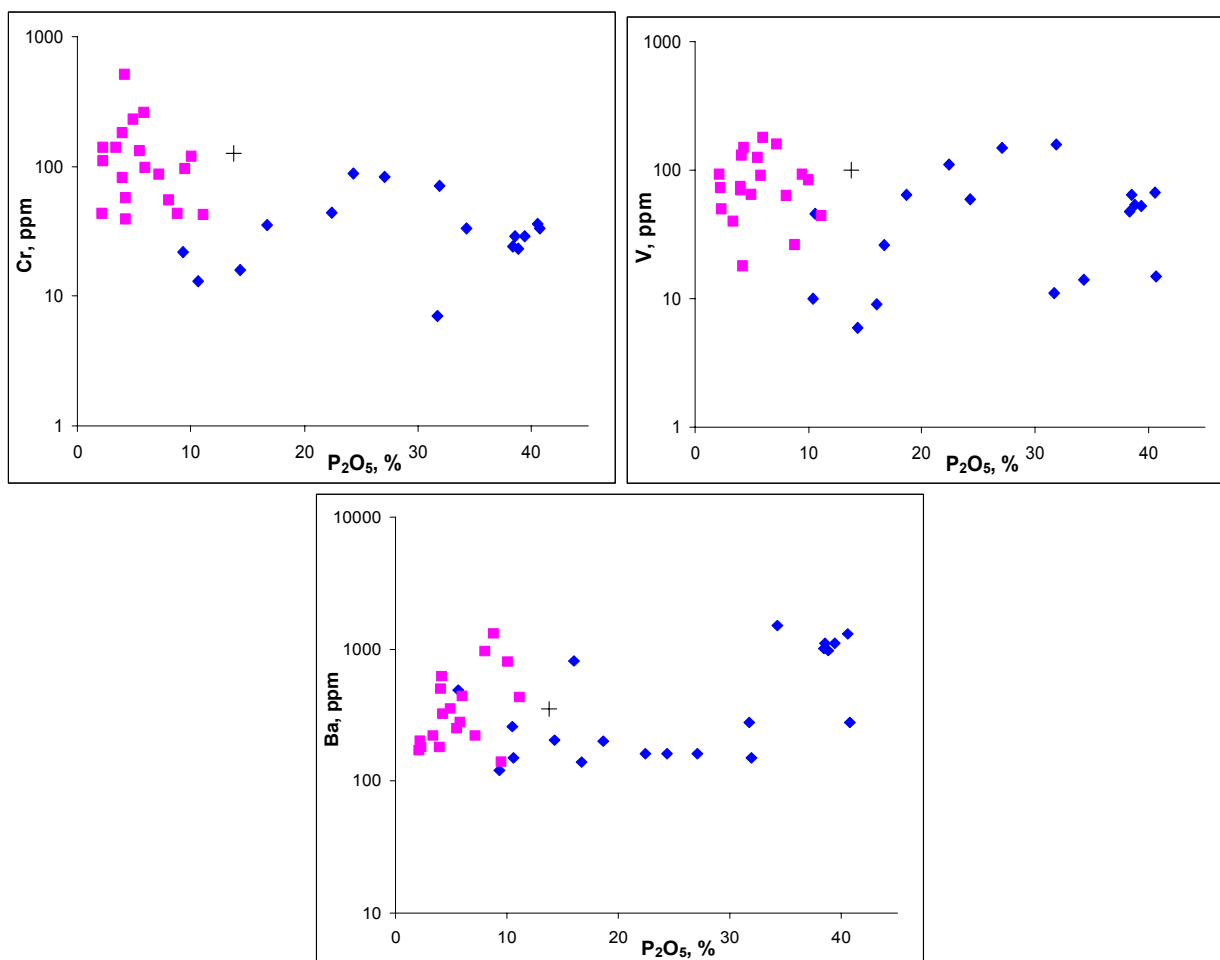
Рис. 2. Распределение Sr, Y и Zr в различных типах фосфоритов БХФБ

Более высокие содержания Y встречаются в кремнистых разностях фосфатных руд с минимальным количеством глинистого материала, что свидетельствует о поступлении этого элемента в осадок при сорбции из морской воды, а не с терригенной примесью.

Zr не является мобильным элементом при химическом выветривании и переносится в составе терригенной примеси и, в данном случае, имеет невысокие концентрации в богатых и средних рудах. Представление о том, что фосфатное вещество обогащено Zr в результате сорбционных процессов [Гурвич, 1998] находит свое подтверждение только в отношении бедных кремнистых руд боксонской серии (до 110 ppm). При этом, во вмещающих карбонатных отложениях этой серии содержание циркония не выше 10 ppm [Летникова, Гелетий, 2005]. Распределение Zr однозначно говорит о том, что фосфатные руды сформировались не в результате размыва кор выветривания, а в процессе апвеллинга.

Далее, отметим четкую Cr-V геохимическую специализацию для фосфоритов БХФБ (рис. 3). Высокие концентрации хрома в дистальных частях шельфа, где доля терригенной примеси минимальна и его корреляции при накоплении с V – типичным сорбционным элементом в процессе седиментогенеза – являются еще одним свидетельством формирования фосфоритов в результате апвеллинга.

Другим элементом, указывающим в пользу этой модели, является Ва. Обогащенные фосфором осадки имеют высокие концентрации бария, достигающие в рудах кремнистого типа Буренханского месторождения 1.4%. При этом, во вмещающих карбонатных породах – хороших концентраторах этого элемента – его содержания не превышают 100 ppm. Это свидетельствует о том, что поступления Ва в бассейн седиментации были кратковременными и совпадали по времени с процессом фосфатообразования, имея при этом один источник.



- ◆ - карбонатный тип
- - кремнистый тип

Рис. 3. Распределение Cr, V и Ba в различных типах фосфоритов БХФБ.

В рамках настоящей работы проводилось исследование нерастворимого остатка карбонатных разностей фосфатных руд и вмещающих карбонатных пород Хубсугульского месторождения. Образцы горных пород разлагались в 10% растворе соляной кислоты в течение нескольких дней, высушивались и оставшийся нерастворимый остаток повторно измерялся при помощи рентгенофлуоресцентного метода с использованием сканирующего спектрометра VRA-30. Как видно из трендов распределения рассеянных элементов, нерастворимый остаток обогащен Zr, Nb и Rb, а Sr и, частично, Y перешли в раствор (рис. 4).

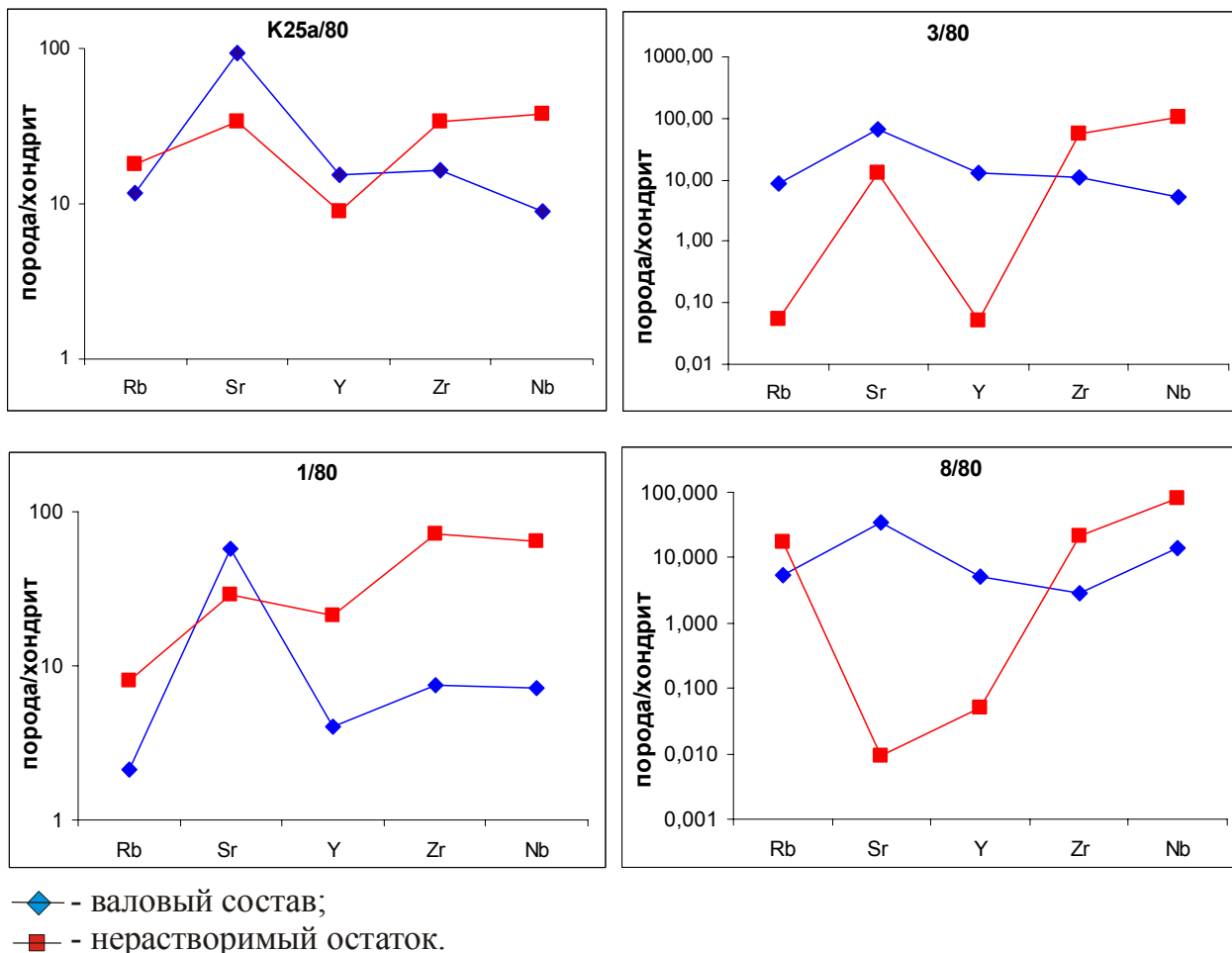


Рис. 4. Содержания рассеянных элементов в валовых пробах и нерастворимом остатке карбонатных разностей фосфатных руд и вмещающих известняков (проба 8/80) Хубсугульского месторождения.

Для фосфоритов Боксон-Хубсугульского бассейна характерно два типа распределения РЗЭ, обусловленных их составом – кремнистые и карбонатные. Кремнистые фосфориты имеют слабонаклонный тренд распределения РЗЭ ($La/Yb = 2.8-6.7$) с некоторым обогащением легких относительно тяжелых лантаноидов (рис. 5). Для этого типа фосфатных руд типичными являются отрицательные Eu ($Eu/Eu^* = 0.56-0.76$) и Ce ($Ce/Ce^* = 0.19-0.29$ - только Буренханское месторождение) аномалии. В кремнистых рудах Харанурского месторождения Ce аномалия практически отсутствует ($Ce/Ce^* = 0.83-0.9$).

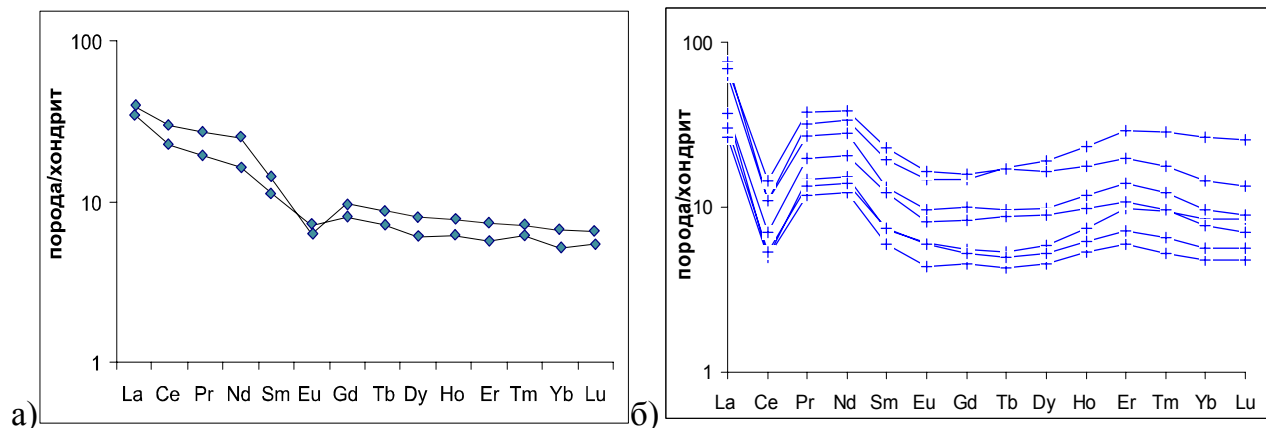


Рис. 5. Распределение РЗЭ в кремнистых фосфоритах БХФБ: а) Харанурское месторождение, боксонская серия; б) Буренханское месторождение, хубсугульская серия.

Распределение РЗЭ в карбонатном типе руд БХФБ отличается от кремнистого менее пологим наклоном тренда ($La/Yb = 5.2-8.6$) и отсутствием отрицательной Eu-аномалии ($Eu/Eu^* = 0.92-0.99$) (рис. 6). Отмечается присутствие выраженной отрицательной Ce-аномалии ($Ce/Ce^* = 0.24-0.59$) в этом типе руд. Содержание РЗЭ во вмещающих отложениях изученных серий БХФБ ниже относительно их концентраций в фосфоритах [Летникова, 2003].

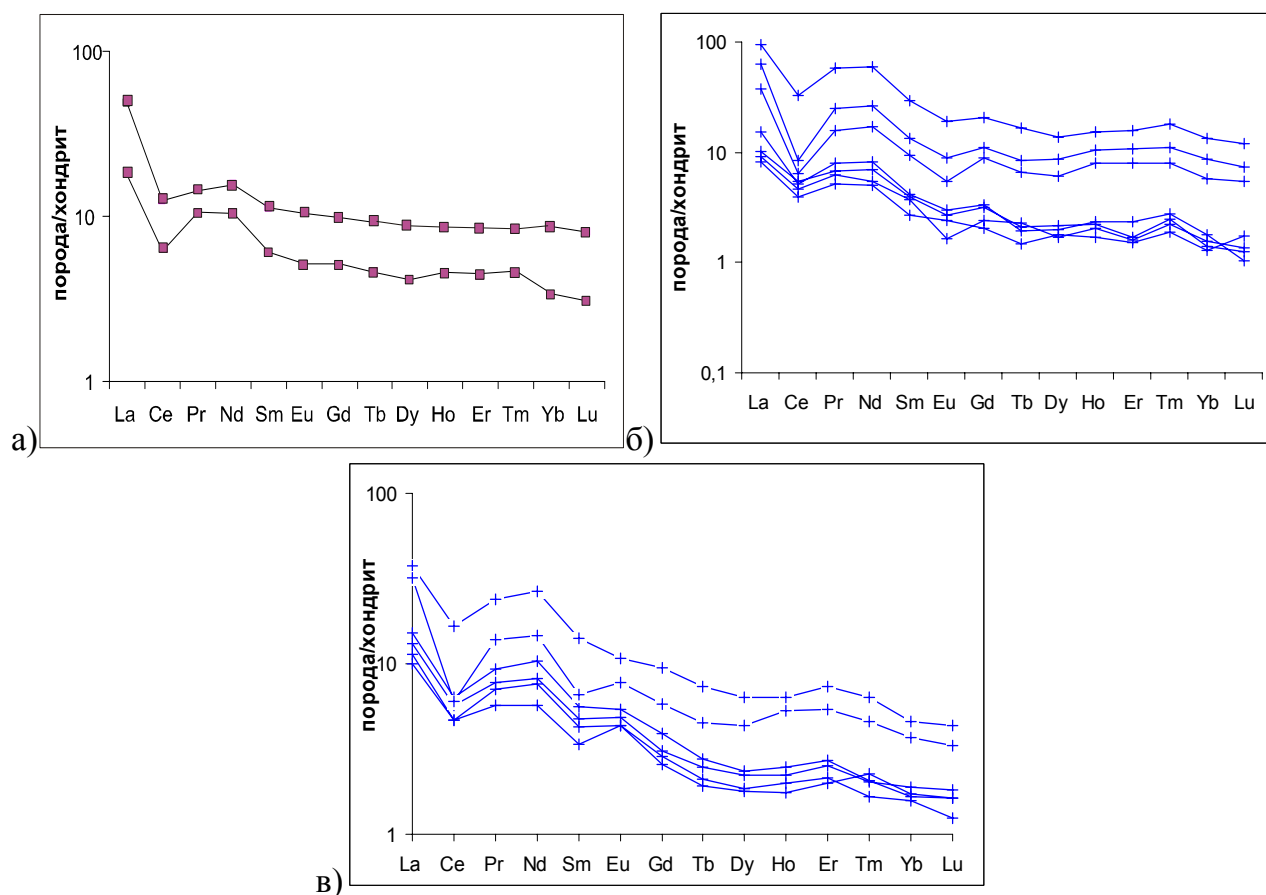


Рис. 6. Распределение РЗЭ в карбонатных фосфоритах БХФБ: а) Харанурское месторождение, боксонская серия; б) Хубсугульское месторождение, хубсугульская серия; в) Буренханское месторождение, хубсугульская серия.

Выраженная отрицательная Ce-аномалия является характерной особенностью для осадочных отложений, накапливающихся в дистальных частях бассейна [Дубинин, 2006]. Таким образом, это еще одно доказательство удаленности источника поступления РЗЭ от места седиментации фосфоритов. Для бокситов боксонской серии отрицательная Ce-аномалия нетипична, а близость их от места накопления фосфоритов не позволит пройти процессу перераспределения церия из морской воды, вследствие чего в дальнейшем произошло бы обеднение фосфатного осадка. Поэтому, в данном случае, более вероятным источником поступления рудного вещества остаются глубинные океанические воды, поступавшие в шельфовые мелководные обстановки в результате апвеллинга.

При изучении фосфатных руд БХФБ отмечена нетипичная для осадочных пород положительная Nd-аномалия ($Nd/Nd^* = 1.11-1.4$), наличие которой можно объяснить выносом церия [Henderson, 1984; Холодов, 2006]. Отмечено, что воды океанов обычно относительно обогащены Nd и не концентрируют Eu [Балашов, 1976]. В данном случае имеют место процессы поступления как Nd, так и Eu в осадок. Очевидно, поступление этих элементов в фосфориты хубсугульской серии связано с привносом глубинных вод, обогащенных Nd, Eu и обедненных Ce [Дубинин, 2006].

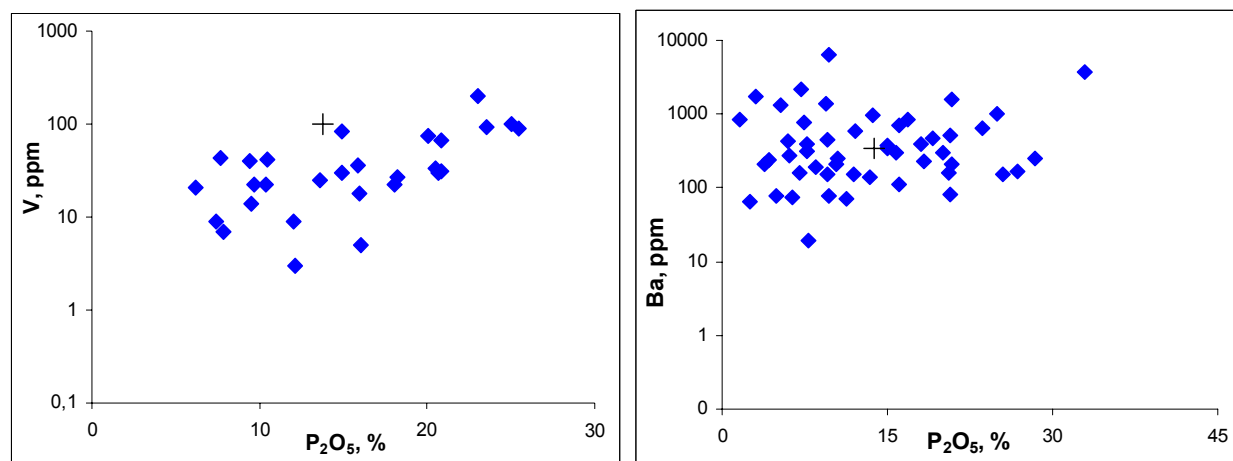
В результате проведенных геохимических исследований фосфоритов Боксон-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна сделан следующий вывод: с учетом тектонически пассивных обстановок накопления для изученных фосфатных руд модель апвеллинга является более приемлемой, чем размыв коры выветривания в плане поставки фосфора в бассейн седиментации.

Глава 4. Геохимия метафосфоритов Слюдянского метаморфического комплекса

Для реконструкции протолита метафосфоритов култуковской и перевальной свит Слюдянского метаморфического комплекса применялась программа MINLITH [Розен и др., 2003]. Выделено шесть групп, различающихся по содержанию фосфора и соотношению карбонатной и кремнистой составляющей. Среди руд култуковской свиты преобладают карбонатный и кремнисто-карбонатный типы, а перевальной – кремнистый. При этом, карбонатные разновидности фосфатных руд в култуковской свите представлены известняками (содержание CaO до 52%), а в перевальной – доломитами (содержание MgO до 44%). Доля апатита в карбонатных рудах култуковской свиты составляет около 60%, а перевальной – около 50%. Количество полевых шпатов во всех типах руд обеих свит составляет от 5 до 9%. Содержание кварца в кремнистом типе фосфатных руд изученных свит составляет около 50%, а в кремнисто-карбонатном и карбонатном – порядка 12%. Таким образом, выявлено значительное разнообразие в первичном составе метафосфоритов култуковской и перевальной свит.

Свидетельством базитового состава источников сноса и продуктов их гидротермальной деятельности являются следующие элементы. Во-первых, это высокие концентрации V – элемента типичного для подводных гидротерм (рис. 7). Во-вторых, отметим высокое содержание Ba в слюдянских метафосфоритах. Этот элемент также типичен для основных пород и сопутствующих поствулканических гидротерм [Гурвич, 1998]. Барий, являясь хорошим мигрантом в морской воде, накапливался в более удаленной части бассейна, о чем также свидетельствуют низкие содержания Mn и Fe, отлагавшихся возле источника сноса. Подобное распределение характерно для гидротермального поступления этих элементов в бассейн седиментации [Мейнард, 1985]. Поступление Ba в осадок с пирокластическим материалом маловероятно, так как содержание Al₂O₃ мало и не коррелирует с этим элементом.

Остальные из изученных рассеянных элементов – Sc, Y, Zr, Cr, Ni, Co – имеют низкие концентрации. Содержания всех непородообразующих окислов и рассеянных элементов, кроме V, Ba и Pb, в этих рудах в несколько раз ниже, чем в СМФ.



+ - средний морской фосфорит

Рис. 7. Распределение V и Ba в метафосфоритах СФБ.

Общие содержания РЗЭ в фосфоритах култукской и перевальной свит варьируют от 40 ppm до 160 ppm. При этом отношение La/Yb в фосфатах перевальной свиты выше ($La/Yb = 5.4-10.4$), чем в култукской ($La/Yb = 3.8-7.0$). Для фосфатных руд СФБ характерно обеднение церием, то есть отрицательная Ce-аномалия ($Ce/Ce^* = 0.74-0.8$) или ее отсутствие ($Ce/Ce^* = 0.93-0.99$) (рис. 8). Европий, в свою очередь, имеет два типа распределения в изученных метафосфоритах. В первом случае в карбонатных фосфатных рудах култукской свиты отмечается выраженная положительная Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 1.3-5.9$), не типичная для осадочных пород, но хорошо проявленная в современных осадках Мирового океана, приуроченных к гидротермальным полям [Гурвич, 1998; Дубинин, 2006]. Во втором случае в рудах обеих свит наблюдается отрицательная Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 0.7-0.8$).

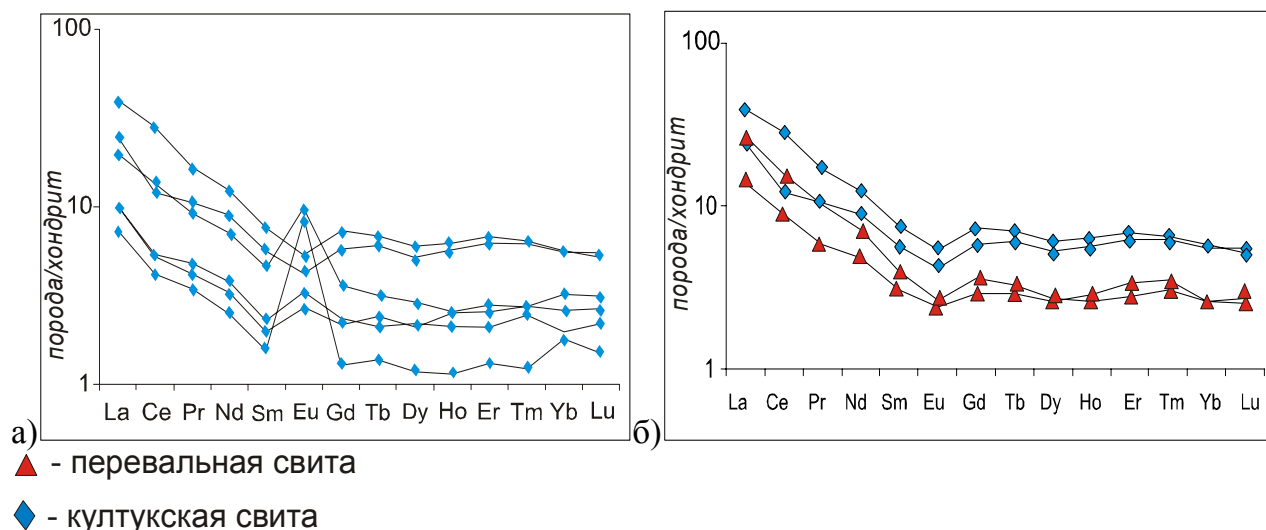


Рис. 8. Распределение РЗЭ в метафосфоритах а) култукской, б) култукской и перевальной свит.

Следует отметить отсутствие какой-либо закономерности в проявлении Ce- и Eu-аномалий и вариациях в содержаниях щелочей, окислов алюминия, железа и марганца, а так же количества рудного фосфатного компонента. Учитывая достаточно невысокие концентрации терригенной составляющей в этих отложениях и несистематичность проявления процессов, приводящих к обеднению осадков Ce и обогащению их Eu, можно предположить связь с подводными гидротермами, которые имели кратковременные эпизоды существования в поствулканическое время в данном бассейне седиментации.

Таким образом, общий геохимический облик метафосфоритов всех типов руд култукской и перевальной свит имеет однотипный характер, что свидетельствует о единой обстановке седиментогенеза во время накопления в одном осадочном бассейне. Распределение рассеянных и редкоземельных элементов указывает на вклад в состав фосфатных руд вещества, связанного с гидротермальными процессами.

Глава 5. Сопоставление геохимических характеристик руд Боксон-Хубсугульского и Слюдянского фосфоритоносных бассейнов юга Сибири

С целью выяснения более полной картины поведения фосфора в Боксон-Хубсугульском и Слюдянском фосфоритоносных бассейнах проведено сопоставление геохимических характеристик слагающих их руд. Фосфориты этих двух бассейнов имеют близкий состав как кремнистого, так и карбонатного типов. Сопоставление распределения рассеянных элементов в фосфоритах изученных бассейнов проводилось относительно среднего состава современного морского фосфорита (СМФ) [Li, 2000]. Содержания всех изученных рассеянных элементов, кроме V, Sr и

Ва, в несколько раз ниже, чем в СМФ. Лишь для пяти элементов – V, Nb, Ва, Sc и Ni – можно проследить однотипный характер распределения в фосфоритах всех типов. Характеры распределения Cr, Sr, Pb, Zr и Y в рудах этих двух бассейнов существенно отличаются друг от друга, как это показано на вариационных диаграммах (рис. 9).

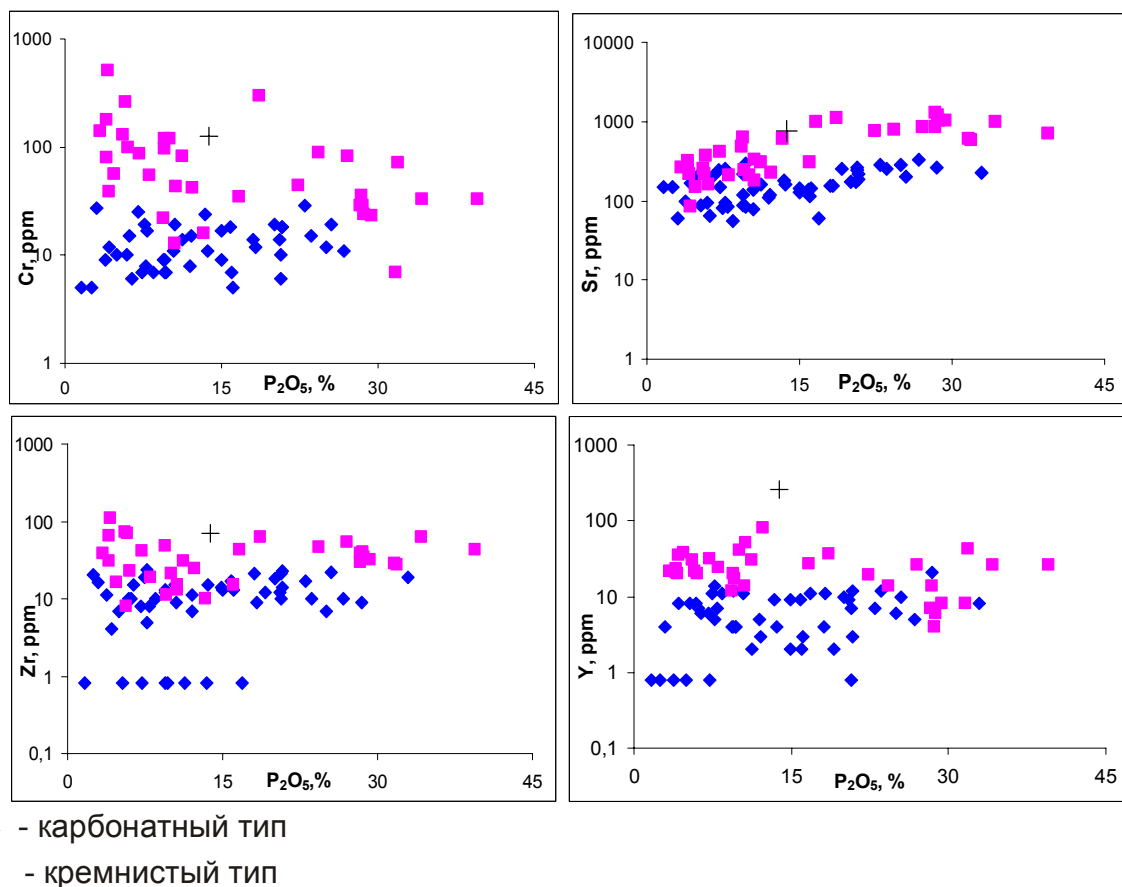


Рис. 9. Различия в распределении рассеянных элементов в фосфатных рудах БХФБ и СФБ.

	V	Cr	Co	Ni	Sc	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Pb
Хара-Нур	☒	☒			☒	☒	☒	☒			
Хубсугул		☒	☒	☒		☒	☒			☒	
Буренхан	☒	☒		☒		☒	☒	☒	☒	☒	
БХФБ		☒	☒	☒	☒	☒	☒				
Перевальная	☒									☒	☒
Култукская	☒								☒	☒	☒
СФБ											☒

Концентрации элементов:

- ☒ выше СМФ ☒ равные между БХФБ и СФБ
 ☒ равны СМФ ☒ ниже СМФ

Рис. 10. Сопоставление средних содержаний рассеянных элементов в рудах БХФБ и СФБ.

Фосфориты Слюдянского бассейна содержат небольшое количество рассеянных элементов (рис. 10). Элементом, имеющим вышекларковые концентрации, является

Pb и высокие – V и Ba. Эти элементы являются характерными для горячих подводных гидротермальных источников [Гурвич, 1998].

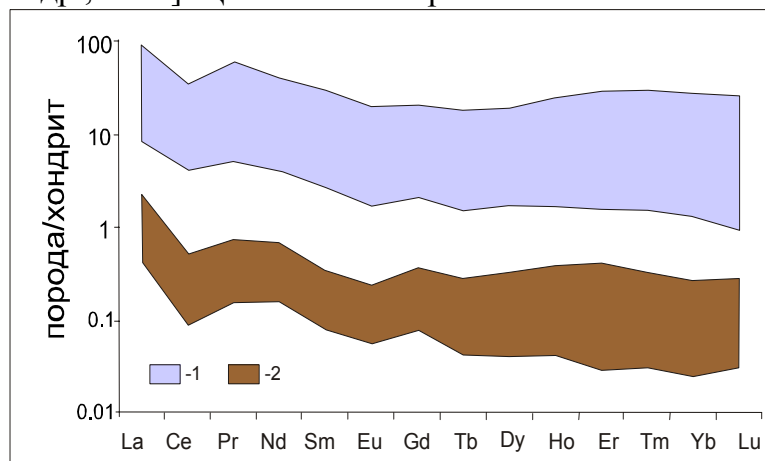
Отметим нижекларковые концентрации Pb во всех типах руд изученных месторождений БХФБ. При этом для них типичны вышекларковые концентрации Cr, Sr и Y, при невысоких содержаниях в них Co, Sc и Nb. Отличия в поведении изученных рассеянных элементов в этих двух бассейнах обусловлены различными обстановками накопления и путями поступления вещества в осадок. При изучении распределения содержаний РЗЭ во всех типах фосфоритах отмечено отсутствие корреляции с долей фосфатного, карбонатного и кремнистого вещества.

Для большинства руд всех типов БХФБ характерна отрицательная Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 0.56-0.9$). Однако следует отметить присутствие в фосфатных рудах карбонатного типа Буренханского месторождения положительной Eu-аномалии ($Eu/Eu^* = 1.14-1.47$). Для метафосфоритов СФБ характерно два типа распределения РЗЭ. В первом случае в средних и богатых рудах култукской и перевальной свит кремнисто-карбонатного и кремнистого типов наблюдается отрицательная Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 0.71-0.82$). В другом случае в средних и богатых карбонатных и кремнисто-карбонатных типах руд этих свит прослеживается обогащение их европием ($Eu/Eu^* = 1.1-5.99$). Мы считаем, что в данной ситуации положительная Eu-аномалия связана с влиянием на состав фосфатных осадков поствулканических гидротерм, имевших место в этом осадочном бассейне [Гурвич, 1998; Школьник, 2005]. Таким образом, наблюдаются различные типы поведения Eu в мелководных фосфоритах юга Сибири, которые, на наш взгляд, связаны с различными источниками поступления этого элемента в осадок. В первом случае – сорбция из морской воды [Балашов, 1976; Дубинин, 2006], а во втором – в составе подводных гидротерм [Гурвич, 1998]. Следует отметить, что для фосфоритов Буренханского месторождения с положительной Eu-аномалией механизм привноса избыточного европия не допустим, так как на основе геохимического изучения вмещающих осадочных толщ показано отсутствие влияния на состав осадков продуктов вулканизма, в том числе, поствулканических гидротерм [Летникова, Гелетий, 2005].

Явным отличием в распределении РЗЭ в фосфоритах двух изученных бассейнов является поведение Се. Как отмечено в главе 4, в рудах Слюдянского бассейна отсутствует отрицательная Се-аномалия. Для фосфоритов БХФБ типична выраженная отрицательная Се-аномалия (см. главу 3). Подобное поведение Се типично для осадков, накапливающихся в проксимальных частях бассейна относительно его источника поступления в морскую воду. При этом для вмещающих карбонатных отложений боксонской и хубсугульской серий характерно ее отсутствие. Такая особенность поведения Се в рудах и вмещающих отложениях БХФБ, по нашему мнению, является убедительным доказательством накопления фосфоритов в результате апвеллинга: морские воды, служившие источником фосфора и редкоземельных элементов, поступали с больших глубин, претерпев длительный путь миграции, в результате которой произошла потеря Се из воды. Для вмещающих пород источником Се, как и других РЗЭ, служили воды проксимальных частей осадочного бассейна, характеризующиеся отсутствием Се-аномалии.

Таким образом, поведение Се также указывает на различия фосфоритов изученных бассейнов. Как и в случае с Eu, Се-аномалия в Боксон-Хубсугульском бассейне обусловлена более длительным нахождением РЗЭ в морской воде [Дубинин, 2006]. Также, в фосфоритах БХФБ выявлена редкая для осадочных пород положительная Nd-аномалия [Henderson, 1984], что значительно отличает их от спектров распределения РЗЭ в рудах СФБ.

В рамках исследования проведено сопоставление распределения содержаний РЗЭ в фосфоритах Боксон-Хубсугульского и Слюдянского фосфоритоносных бассейнов с разновозрастными фосфоритами бассейнов Мира [Ilyin, 1998; Джел, 1999; Shields et al., 2001; Шатров и др., 2009]. Целью такого сравнения явилось сопоставление



1 - спектр РЗЭ фосфоритов БХФБ

2 - спектр РЗЭ фосфоритов атолла Матайва

Рис. 11. Сопоставление спектров РЗЭ фосфоритов БХФБ и атолла Матайва.

обстановок седиментогенеза различных по возрасту и способу образования фосфоритов. Сравнение фосфоритов БХФБ с фосфоритами атолла Матайва показало однотипность распределения спектров РЗЭ (см. рис. 11). Общим для них являлось накопление в мелководных обстановках на изолированном острове в пределах океана при пассивном тектоническом режиме и, как следствие, отсутствие вклада пирокластического и гидротермального материала.

Заключение. Впервые для венд-кембрийских фосфоритов двух крупных фосфоритоносных бассейнов юга Сибири – Боксон-Хубсугульского и Слюдянского – проведено полное геохимическое исследование с последующей реконструкцией обстановок осадконакопления и источников поступления материала в бассейн седиментации.

В результате получены геохимические характеристики мелководных фосфоритов БХФБ, приуроченных к шельфовым отложениям карбонатного чехла Тувино-Монгольского микроконтинента и метафосфоритов задугового Слюдянского бассейна, входящего в состав Хамардабанского метаморфического террейна. Выявлены существенные отличия в распределении рассеянных и редкоземельных элементов, обусловленных различными геодинамическими обстановками накопления и источниками поступления рудного вещества в бассейны седиментации. Накопление фосфоритов и вмещающих карбонатных отложений БХФБ, происходило при пассивном тектоническом режиме; источник поступления фосфатного вещества был кратковременным и связан с механизмом апвеллинга.

Фосфатонакопление слюдянских руд происходило в перерывах между вулканической активностью, в то время когда короткоживущие поствулканические гидротермы в большом количестве поставляли в бассейн седиментации термальные воды, обогащенные фосфором. При активизации вулканической деятельности накопление фосфоритов затухало и начиналась терригенная седиментация с привносом пирокластического материала.

Разработанная автором и апробированная методика количественного рентгенофлуоресцентного определения содержаний Nb, Zr, Y, Sr и Rb в

фосфорсодержащих породах позволит в дальнейшем проводить различные геохимические исследования на современном аналитическом уровне.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Ревенко А.Г., Худоногова Е.В., **Черкашина Т.Ю.**, Пантеева С.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний Zn, Rb, Sr, Nb и Pb в фосфоритах // Труды III Всерос. и IV Сибирской конф. по рентгеноспектр. анализу. Иркутск: ИЗК СО РАН, 1998. С. 84.
2. Китов Б.И., Ревенко А.Г., Ясныгина Т.А., Пантеева С.В., **Черкашина Т.Ю.** Программное обеспечение рентгенофлуоресцентного спектрометра VRA-30, управляемого компьютером // Аналитика и контроль, 1999, N 3. - С. 16-20.
3. **Черкашина Т.Ю.** Результаты геохимических исследований фосфоритов боксонской серии и дабанжалгинской свиты Восточного Саяна на основе рентгенофлуоресцентного анализа // В кн.: Материалы VI научной студ. школы "Металлогения древних и современных океанов-2000. Открытие, оценка, освоение месторождений". Миасс: Имин УрО РАН, 2000. С. 272-277.
4. **Черкашина Т.Ю.**, Худоногова Е.В. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения содержаний Nb, Rb, Sr, Y, Zr и Zn в фосфоритах // Труды XV Уральской конф. по спектроскоп. Изд-во УГТУ-УПИ: Заречный, 2001. С.86-88.
5. **Cherkashina T.Yu.**, Khudonogova Ye.V., Revenko A.G. An application of the X-ray fluorescence analysis for determination of Rb, Zr, Sr, Y, Nb, Zn in different types of rocks // Abstr. of the 2nd intern. workshop Siberian geoanal. seminar "Intersibgeochem'01". Irkutsk, 2001. P. 82.
6. **Черкашина Т.Ю.** Геохимическая корреляция фосфоритов Боксон – Хубсугульского бассейна // Труды XIX Всерос. молодежной конф. «Строение литосферы и геодинамика». Иркутск: ИЗК СО РАН, 2001. С. 148-149.
7. Худоногова Е.В., **Черкашина Т.Ю.**, Ревенко А.Г. Опыт применения РФА при определении следовых элементов в фосфоритах // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 4. С. 409-416.
8. Пантеева С.В., Маркова В.В., **Черкашина Т.Ю.**, Худоногова Е.В. Особенности определения Ba, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Th и U в фосфоритах методами ИСП-МС и РФА // Труды Всерос. конф. «Актуальные проблемы аналитической химии». Москва, 2002. Т.2. С. 207-208.
9. Черкашин Е.А., **Черкашина Т.Ю.**, Худоногова Е.В. Технология построения интеллектуального программного обеспечения автоматизации планирования методики рентгенофлуоресцентного анализа // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 4. С. 454-462.
10. Revenko A.G., Hudonogova E.V., Budaev D.A., **Cherkashina T.Yu.** X-ray fluorescence determination of Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th and Pb in various types of rocks // X-Ray and Neutron Capillary Optics II. 2005. V. 5943. P.132-142.
11. Ревенко А.Г., Будаев Д.А., **Черкашина Т.Ю.**, Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний рассеянных и некоторых основных элементов в алюмосиликатных горных породах с использованием спектрометра S4 EXPLORER // Proc. of Inter. School on Contemp. Physics-III, Mongolia, 2005. P. 238-246.
12. Ревенко А.Г., Худоногова Е.В., Будаев Д.А., **Черкашина Т.Ю.** Рентгеноспектральное флуоресцентное определение Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U, Th,

- Pb в алюмосиликатных горных породах // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 71-79.
13. **Cherkashina T.Yu.**, Khudonogova E.V., Revenko A.G., Letnikova E.F. Investigation of Geochemical Phosphorite Characteristics of Bokson-Khubsugul Basin Using X-ray Fluorescence Analysis // Proc. of Conf. on X-ray Analysis. Mongolia. 2006. P. 97-102.
 14. Худоногова Е.В., **Черкашина Т.Ю.**, Штельмах С.И., Ревенко А.Г. Оценка качества рентгенофлуоресцентной методики измерения по результатам участия в программе тестирования геоаналитических лабораторий // Proc. of Conf. on X-ray Analysis. Mongolia. 2006. С. 103-108.
 15. Пантеева С.В., **Черкашина Т.Ю.**, Худоногова Е.В., Ревенко А.Г. Определение содержаний редкоземельных и ряда рассеянных элементов в монгольских стандартных образцах программы GeoPT при помощи методов ИСП МС и РФА // Вестн. ИрГТУ. 2008. № 3. С. 168-174.
 16. Черкашин Е.А., **Черкашина Т.Ю.**, Худоногова Е.В., Парамонов В.В, Гранин М.Н., Давыдов А.В., Ипатов С.А. Инструментальные средства для программных систем поддержки исследований в естественных науках // В научн. изд.: Матер. V конф. молодых ученых СО РАН им. М.А. Лаврентьева. Часть I. Матем. и информ., механика и энергетика, хим. науки. Новосибирск, 2007. С. 44-48.
 17. Пантеева С.В., **Черкашина Т.Ю.**, Ревенко А.Г. Определение содержаний редкоземельных и ряда рассеянных элементов в монгольских стандартных образцах Программы GeoPT при помощи методов ИСП МС и РФА // В научн. сб.: Матер. Междун. научной конф. "Минеральные ресурсы - сертифицированные стандартные материалы", Улан-Батор, 2007. С. 40-43.
 18. **Черкашина Т.Ю.**, Черкашин Е.А. Об одной задаче моделирования поведения техногенных литосистем при различных геодинамических воздействиях // Матер. IX Школы-семинара "Матем. моделирование и информ. технологии". Ангасолка, 2007. С. 178-182.
 19. **Cherkashina T.Yu.**, Khudonogova E.V. External estimation of the quality of content determinations of a number of elements in GeoPT geological samples by X-ray fluorescence method // in Book of Abstr. "European Conference on X-Ray Spectrometry". 2008. Croatia. P. 78.
 20. Khudonogova E.V., **Cherkashina T.Yu.** Determination of Mo, Nb, Y, Sr, Rb, U, Th, and Pb in different rocks by X-ray fluorescence analysis // in Book of Abstr. "European Conference on X-Ray Spectrometry". 2008. Croatia. P. 215.
 21. **Cherkashina T.Yu.**, Hudonogova E.V., Revenko A.G., Letnikova E.F. Application of the background standard method for the determination of Rb, Sr, Y, Zr, and Nb contents in phosphorites by x-ray fluorescence // X-Ray Spectrom. 2009. V. 38. Issue 2. P. 144-151.
 22. **Черкашина Т.Ю.** Геохимические особенности седиментогенеза фосфатоносных отложений Боксон-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна // Proc. of the 2nd Intern. Conf. on X-Ray Analysis, Mongolia. 2009. P. 199-210.