



Геохимическая неоднородность триасовых агатов Кузбасса

Звягинцева Е.В.

Томский государственный университет, zmei7772006@mail.ru

В статье приводятся результаты и анализ детального геохимического исследования агатов Центрального Кузбасса. Исследованы агаты из двух соседних свит, салтымаковской и яминской, триасового возраста. Показано послойное изменение концентраций примесей, а также установлено геохимическое различие между агатами этих двух свит. В проявлении участка Терсюк (яминская свита) агаты характеризуются более высокой концентрацией Be, Cs, Ba, Yb, Hf, Zn, Sn, U. Образец из проявления Салтымаковского хребта характеризуется более высокими концентрациями редких металлов группы железа (Ni, Co, Cr, V), Mn, Cu, Ge, W, Zn, Sn Ti, Th относительно образцов участка Терсюк. Во всех агатах к центру убывает количество РЗЭ (особенно ЛРЗЭ), Sr, Rb, Ti, U. Вероятно, это связано с истощением питающего флюида по мере формирования миндалин. Колебания европиевой аномалии и Th/U-отношения в образцах говорят об изменениях физико-химических условий при образовании агатов.

Ключевые слова: агат, халцедон, кварц, базальт, кремнезем, агатовая минерализация, элементы-примеси, ICP-MS, пермско-триасовый вулканизм.

Введение

Исследуемая территория расположена в центральной части Кузнецкого угольного бассейна (Кузбасс), представляющего краевой прогиб раннедевонского возраста. Кузнецкий бассейн заполнен породами девонского, каменноугольного, пермского, триасового, юрского, мелового и четвертичного возрастов. Агатоносные комплексы установлены на разных возрастных уровнях: девонском и триасовом. Нами были исследованы проявления агатов в двух свитах триасового возраста, которые согласно залегают на отложениях ерунаковской свиты пермского возраста (P_2 *er*). Агатоносные породы представлены трахибазальтами трапповой формации и слагают Салтымаковскую палеовулканическую структуру [Буслов М.М. и др., 2010], которая в плане напоминает подкову, что отображено в ее неофициальном названии «мелафировая подкова». «Мелафировая подкова» локализована в Бунгарапской

мульде, в строении которой участвуют триасовые и юрские породы. Стратиграфически эти вулканогенно-осадочные комплексы объединены в абинскую серию, возраст которой определен на уровне 230–221 млн лет по палеонтологическим данным [Лавренов П.Ф. и др., 2015]. По другим данным [Баренбаум А.А. и др., 2009; Добрецов Н.Л. и др., 1999; Крук Н.Н. и др., 1999] возраст базитов изучаемой территории находится в пределах 253–249 млн лет ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$). Абинская серия расчленена на мальцевскую (T_1 *ml*), сосновскую (T_{1-2} *ss*) и яминскую (T_2 *jam*) свиты. Базальты практически не затронуты метаморфическими преобразованиями и имеют свежий, кайнотипный облик. В верхних частях покровов, а также по зонам трещиноватости в их центральных и нижних частях часто наблюдается интенсивная цеолитизация. Петрография магматических пород нижнемезозойского комплекса довольно однообразна. Вулканыты имеют

кайнотипный облик, от грязно-зеленоватого до черного цветов; массивной текстуры, афанитовой и брекчиевидной структуры. Породы сложены вкрапленниками плагиоклаза, авгита, оливина, микролитами основной массы, стеклом. Акцессорные минералы: титаномagnetит, редко ильменит [Наставко, 2013].

Объект исследований

Изученные проявления связаны с миндалекаменными разностями триасовых базальтов, которые сформировали так называемую «мелафировую подкову». Эти проявления расположены в непосредственной территориальной близости друг от друга, однако занимают разные стратигра-

фические уровни. Нами были исследованы следующие агатопоявления (рис. 1):

- проявления Салтымаковского хребта (Крапивинский район), где миндалекаменные базальты мальцевской свиты с агатовой минерализацией вскрыты в правом борту реки Томь;

- проявление участка Терсюк (Новокузнецкий район), где миндалекаменные базальты яминской свиты вскрыты в правом борту реки Терсюк.

Образцы по текстурно-морфологическим характеристикам делятся на три типа: 1) с концентрически-зональным рисунком (рис. 2А), 2) с комбинированным (смешанным) типом рисунка (рис. 2Б), 3) с плоскопараллельным (ониксовым) рисунком (рис. 2В) [Токарева Е.В., 2017].

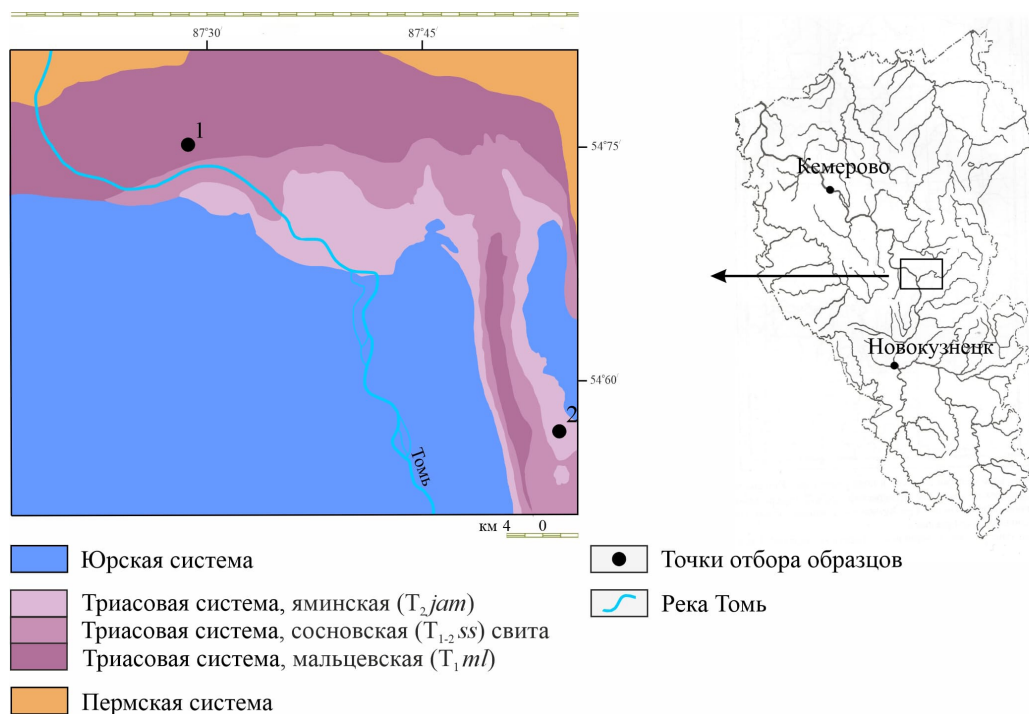


Рис. 1. Локализация исследованных проявлений агатов Кузбасса (1 – проявление Салтымаковского хребта, 2 – проявление участка Терсюк).

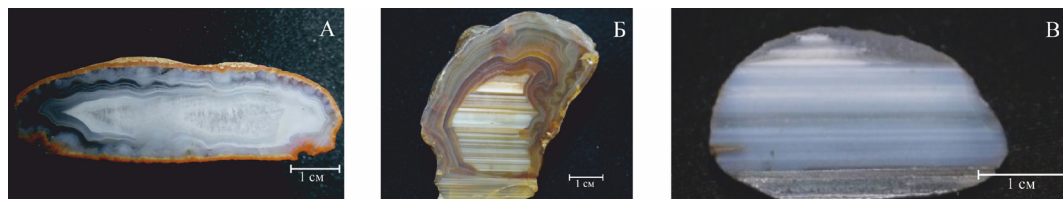


Рис. 2. Текстурно-морфологические типы агатов Кузбасса.

Агаты отличаются по морфотипам в разных проявлениях. В Салтымаковском преобладают миндалины с плоскопараллельным рисунком, цветовая гамма представлена нежно-голубыми, серо-голубыми оттенками с чередующимися белыми слоями; концентрически-зональных почти не встречается. В проявлении участка Терсюк, напротив, широко распространены образования агатового типа (с концентрически-зональным рисунком), пепельные, серо-голубоватые, серые, чередующиеся с незначительными белыми прослоями. В связи с этим в каждом проявлении были выбраны несколько типовых образцов, отражающих общие черты текстурно-морфологического строения миндалин, характерных для каждого из рассматриваемых агатопроявлений.

Так, из проявления участка Терсюк было отобрано два образца – Т.-1 и Т.-2 (рис. 3А, Б), из проявления Салтымаковского хребта – один образец – С. (рис. 3В). Образец Т.-1 был округлой формы (при извлечении утрачены боковые стенки) с неровной поверхностью, с ониксовым типом рисунка. Цвет образца серый с пепельными оттенками разной насыщенности, корка оранжевого цвета, сложенная морденитом [Борозновская Н.Н. и др., 2020]. Образец Т.-2 имеет булкообразную форму с плоским дном, поверхность миндалины

неровная. Тип рисунка концентрически-зональный. Цвет темно-серый со слабо проявленными концентрическими слоями более светлого оттенка. Образец С. имел караваеподобную форму (при сборе была утрачена куполообразная макушка и часть боковых стенок), дно миндалины плоское, поверхность гладкая. Тип рисунка плоскопараллельный, цвет нежно-голубой, некоторые слои разнятся по оттенкам (от беловатого до сероватого). Верхняя часть миндалины сложена макрокристаллическим прозрачным кварцем.

Отобранные образцы ранее были изучены методом рентгенофазового анализа [Борозновская Н.Н. и др., 2020]. Изучение всех рентгенограмм позволило выявить присутствие следующих минералов: полиморфные модификации кремнезема (кварц, реже кристобалит), скрытокристаллическая разновидность кварца халцедон; цеолит (морденит). По данным рентгеновской дифракции в оторочках агатовых миндалин наряду с кварцем присутствует кристобалит или кристобалит с морденитом, что характерно для образцов участка Терсюк.

Геохимические показатели вмещающих пород были нами изучены ранее [Звягинцева Е.В., Борозновская Н.Н., 2019]. Результаты показали, что вулканы исследуемых проявлений при наличии

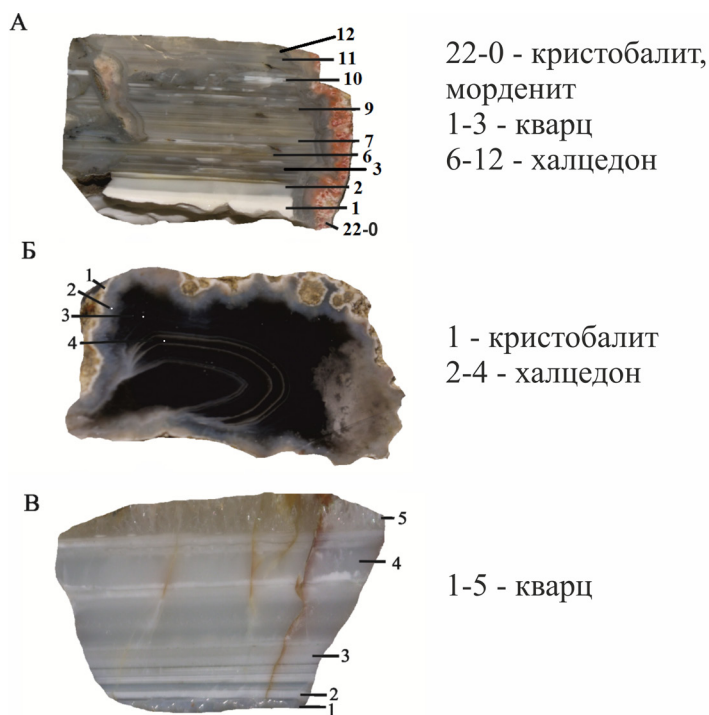


Рис. 3. Исследуемые методом ИСП-МС образцы и их опробованные слои: проявление участка Терсюк (А – образец Т.-1, Б – образец Т.-2), Салтымаковского хребта (В – образец С.).

небольших различий схожи. Для всех вулканитов установлена обогащенность крупноионными литофильными элементами и деплетированность тяжелыми лантаноидами. На классификационных диаграммах все пробы по показателям попадают в поле внутривулканических базальтов, близких к границе с базальтами вулканических дуг. Кузбасские базальты наиболее близки к базальтам сыверминской свиты сибирских траппов.

Методика исследований

Определение микроэлементного состава кварц-халцедоновых образований проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Для ИСП-МС в каждом образце были нарезаны пластинки из разных слоев. Предварительно перед исследованием подготовленный материал был протерт ацетоном и одну минуту выдержан в воде в ультразвуковой ванне.

ИСП-МС проводилась на приборе Agilent 7500cx (Agilent Technologies, США), позволяющем определять концентрации рассеянных элементов от Li до U включительно (аналитик к.г.-м.н. Рабцевич Е.С.) по аккредитованной методике «СТО ТГУ 048-2012 горные породы» в Томском региональном центре коллективного пользования (ТРЦКП) Томского государственного университета. Для достижения максимальной чувствительности масс-спектрометра в рабочем диапазоне масс проводили настройку прибора с использованием раствора, содержащего по 1 мкг/л Li, Mg, Y, Ce, Ti и Co. Обработка масс-спектров и расчет содержания элементов в пробах проводили с помощью программного обеспечения масс-спектрометра и электронных таблиц. Расчет содержания элементов включает в себя учет холостого опыта, коэффициента разбавления, внутреннего стандарта. Подготовка проб к проведению анализа основана на кислотном разложении образцов с применением фтороводородной, азотной и соляной кислот, а также системы микроволнового разложения Milestone Start D ($t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 700\text{ Вт}$, время выдерживания 20 мин). Для ИСП-МС-анализа использовались пробы, истертые в корундовой ступке до состояния пудры. Навеска каждой пробы составила 100 мкг, всего для 20 проб (три образца). Были произведены расчеты содержания элементов.

Изучение состава минералов-примесей проводилось на базе аналитического комплекса сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMU, совмещенного с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Ultim Max 40 в ТРЦКП. Исследуемые образцы имели гладкую полированную поверхность, перед исследованием они были напылены слоем углерода толщиной $15 \pm 5\text{ нм}$. Рабо-

чее ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, ток пучка 5 нА, размер пучка 500 Å.

Результаты исследований

В рамках исследования был изучен химический состав агатов концентрически-зонального и плоскопараллельного морфотипов, определены закономерности распределения примесей в агатах в зависимости от стратиграфического положения проявлений. Также была предпринята попытка установить взаимосвязь химического состава с типом рисунка и проведена типизация агатов по характеру накопления микропримесей, установлены закономерности их распределения.

Изучение концентраций микроэлементов в исследуемых агатах показало, что они ожидаемо низки (табл. 1). Эти данные позволяют предполагать отсутствие значимого «самородкового» эффекта и рассматривать примеси как химические, а не минеральные, за некоторым исключением, которое обсуждается далее.

Был рассчитан кларк концентрации (КК) (по А.П. Виноградову). В рассматриваемых образцах уровень накопления микропримесей значительно меньше кларковых значений. При этом для образцов участка Терсюк устанавливается относительное обогащение (более 10% КК) LILE и HFSE – Be, Cs, Ba, Yb, Hf (КК > 0.1). Образец Т.-2 с зональностью агатового типа характеризуется высокими содержаниями Be, Zn, Ba, Ga, Y, Yb, U (табл. 1–2). Образец с ониксовой зональностью (образец Т.-1) по концентрациям близок к агату Т.-2 этого же проявления и обогащен Be, Zn, Ba, Ga, Y, Yb, U (табл. 1–2).

Для образца Салтымаковского хребта характерно высокое содержание Mn, Co, Ni, Cu, Ge, W (КК > 0.1) (табл. 1–2). В этом образце отчетливо выделяются (относительно образцов участка Терсюк) повышенные концентрации редких элементов группы железа: Ni, Co, V. Также отмечаются более высокие концентрации Ti, Mn, Cu, Ge, Th, W (табл. 1–2).

В терсюкских образцах наблюдаются «выплески» Ba, причем они характерны для периферийных слоев (табл. 1). Исследование полированного среза поверхности образца Т.-1 на сканирующем электронном микроскопе позволило установить присутствие микровключений барита в зоне, близкой к корке (рис. 4).

В целом морфология спектров распределения редких и рассеянных элементов в агатах идентична распределению микропримесей во вмещающих базальтах. Спектры распределения рассеянных элементов отличаются наличием в агатах ярко выраженных отрицательных аномалий Th, Nb, Ti, Tb (рис. 5). Обогащение агатов участка Терсюк HFSE (кроме Ti) четко фиксируется на диаграммах рас-

Таблица 1. Содержание элементов-примесей и расчетные показатели (La/Yb, La/Sm, Th/U, Eu/Eu*) в исследованных агатах Кузбасса по данным ИСП-МС, ppm

	Образец Т.-1										Образец Т.-2				Образец С.				
Element	22-0	1	2	3	6	7	9	10	11	12	1	2	3	4	1	2	3	4	5
l	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Be	0.81	0.96	0.78	1.10	1.48	1.23	2.11	2.19	1.78	2.00	0.49	1.10	1.14	0.69	0.72	0.45	0.28	0.28	0.07
Sc	0.81	0.36	0.16	0.19	0.12	0.04	0.03	0.14	0.44	0.18	0.77	0.02	0.05	0.05	0.19	0.27	0.41	0.25	0.22
Ti	10.97	23.48	7.16	8.03	6.76	5.98	3.63	6.21	12.25	9.17	15.70	16.17	27.51	3.93	59.78	15.36	26.82	23.22	22.82
V	0.52	0.45	0.14	0.04	0.10	0.13	0.17	0.17	0.13	0.29	2.38	0.13	0.23	0.07	8.61	3.21	9.00	10.63	10.44
Cr	1.18	2.76	5.51	1.76	1.54	0.39	0.26	2.09	0.80	1.48	4.12	3.12	2.50	3.49	26.69	23.76	64.50	71.26	27.62
Mn	20.41	30.42	2.26	1.74	3.46	3.03	4.27	2.59	11.56	7.50	114.53	2.60	8.69	3.91	119.03	41.28	111.70	126.08	53.14
Co	0.44	0.38	0.10	0.04	0.18	0.07	0.07	0.07	0.79	0.24	1.55	0.22	0.14	0.07	2.29	1.09	2.59	2.92	1.43
Ni	1.60	2.62	1.47	1.00	1.30	4.11	0.87	0.57	2.05	2.53	2.71	3.49	2.21	1.43	23.04	19.17	58.03	64.23	23.40
Cu	2.25	2.86	1.15	1.97	0.91	0.60	0.38	0.62	3.77	1.04	4.05	3.64	1.57	2.52	73.40	33.99	90.37	98.78	38.17
Zn	7.78	83.01	44.53	12.88	18.86	58.02	5.49	9.04	6.66	25.83	21.81	143.78	46.94	5.97	11.26	5.65	6.90	9.49	19.07
Ga	0.56	2.63	1.74	1.45	1.87	1.13	2.41	2.31	1.89	2.01	1.13	2.14	2.37	1.22	1.62	0.93	0.92	1.18	2.70
Ge	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.01	0.01	0.00	0.31	0.13	0.39	0.50	0.23
Rb	17.09	2.78	0.79	1.29	1.21	0.35	0.53	0.85	2.33	5.30	4.84	0.31	0.24	3.70	2.55	2.55	3.16	3.05	0.86
Sr	135.97	11.67	7.50	11.50	11.93	9.51	9.63	16.06	20.05	15.55	133.78	2.92	3.04	12.11	77.69	7.19	13.30	16.25	19.58
Y	0.32	0.42	0.20	0.20	0.49	0.46	0.65	0.57	0.47	0.48	0.58	0.33	0.35	0.12	0.26	0.11	0.27	0.11	0.09
Zr	18.97	0.84	0.33	0.53	1.04	0.55	0.87	0.70	1.38	1.49	6.62	0.23	0.42	1.04	2.87	1.22	2.88	3.77	1.15
Nb	0.02	0.04	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.12	0.03	0.06	0.03	0.23	0.09	0.22	0.23	0.11
Sn	0.17	0.77	0.16	0.55	0.47	0.87	0.96	0.19	0.93	0.50	0.82	0.84	0.76	0.59	0.64	0.26	1.30	1.19	0.19
Cs	0.92	0.77	0.02	0.18	0.06	0.15	0.34	0.04	0.93	0.10	0.81	0.01	0.04	0.46	0.20	0.19	0.20	0.21	0.23
Ba	463	55.56	21.49	31.31	52.54	42.09	43.27	74.29	59.67	69.70	399.13	5.49	6.87	45.42	49.40	10.86	20.18	23.88	15.81
La	0.45	0.52	0.16	0.20	0.18	0.14	0.13	0.14	0.28	0.42	0.32	0.11	0.10	0.10	0.28	0.14	0.19	0.15	0.14

Таблица 1 Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Ce	0.66	0.96	0.28	0.21	0.25	0.18	0.19	0.22	0.48	0.76	0.78	0.22	0.13	0.15	0.54	0.25	0.31	0.31	0.29
Pr	0.06	0.08	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.04	0.06	0.05	0.02	0.01	0.01	0.05	0.02	0.04	0.03	0.03
Nd	0.17	0.26	0.08	0.04	0.06	0.04	0.04	0.05	0.11	0.19	0.19	0.08	0.05	0.05	0.20	0.07	0.15	0.09	0.09
Sm	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.04	0.01	0.03	0.02	0.02
Eu	0.08	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
Gd	0.03	0.04	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.04	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02
Tb	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Dy	0.03	0.05	0.01	0.02	0.04	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.06	0.03	0.02	0.01	0.04	0.01	0.03	0.02	0.02
Ho	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Er	0.04	0.04	0.02	0.02	0.06	0.03	0.07	0.07	0.05	0.06	0.05	0.03	0.03	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01
Tm	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Yb	0.07	0.06	0.03	0.04	0.10	0.04	0.11	0.13	0.09	0.12	0.08	0.04	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.01	0.02
Lu	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hf	0.46	0.28	0.50	1.03	0.10	0.03	0.05	0.08	0.05	0.3	0.75	0.01	0.07	0.77	0.09	0.04	0.10	0.11	0.03
Ta	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01
W	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.04	0.02	0.00	0.02	0.05	0.01	0.02	0.02	0.01	0.50	0.25	0.86	1.04	0.36
Pb	1.09	2.39	0.90	0.95	0.72	0.28	0.51	0.86	0.55	2.89	2.90	0.44	0.73	3.64	1.95	0.63	0.79	0.68	0.34
Th	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
U	0.20	0.24	0.20	0.21	0.19	0.07	0.09	0.20	0.16	9.42	0.09	0.17	0.03	0.14	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03
La/Yb	6.4	8.6	5.3	5	1.8	3.5	1.2	1	3.1	3.5	4	2.8	3.3	5	9.3	14	6.3	15	7
La/Sm	11.3	26	16	20	18	14	13	14	28	21	10.6	5.5	10	10	7	14	6.3	7.5	7
Th/U	0.1	0.07	0.05	0.05	0.06	0.01	0.01	0.03	0.07	0.002	0.3	0.06	0.1	0.006	1.4	0.5	1.1	1.2	0.6
Eu/Eu*	6.8	2.1	1.6	2.2	2.6	1.3	1.4	3.4	2.1	1.3	5.1	0.6	0.9	5.6	2.5	1.6	1	1.1	1.7

Таблица 2. Высокий КК примесей в исследуемых образцах

Образцы участка Терсюк		Образец Салтымаковского хребта – С.
T.-1	T.-2	
1	2	3
Be – 0.3	Be – 0.2	V – 0.1
Cs – 0.1	Cs – 0.1	Mn – 0.1
Ba – 0.1	Ba – 0.2	Co – 0.1
Yb – 0.2	Yb – 0.1	Ni – 0.6
Hf – 0.3	Hf – 0.4	Cu – 1.4
	Pb – 0.1	Ge – 0.2
		W – 0.4

пределения редких и рассеянных элементов, где отмечается дискретное распределение полей обогащенных образцов проявления участка Терсюк и истощенного оникса Салтымаковского хребта.

Анализ распределения элементов-примесей в агатах разных проявлений вне зависимости от морфотипа позволяет утверждать, что они геохимически значимо отличаются друг от друга.

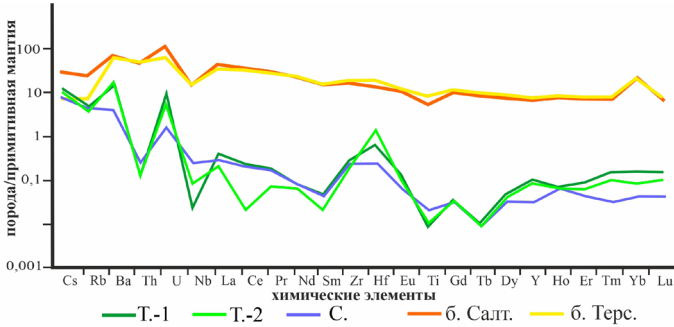


Рис. 5. Нормированные на примитивную мантию [Sun, McDonough, 1989] графики распределения редких и редко-земельных элементов в образце С. (Салтымаковский хребет), синяя линия, и Т.-1, Т.-2 (участок Терсюк), зеленые линии; б. Салт. (базальты Салтымаковского проявления), оранжевая линия; б. Терс. (базальты участка Терсюк), желтая линия [Звягинцева, Борозновская, 2019].

Распределение концентраций РЗЭ в образцах
Образец плоскопараллельного морфотипа участка Терсюк (Т.-1)

В ониксе распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, имеет V-образный профиль (рис. 6).

Образец концентрически-зонального морфотипа участка Терсюк (Т.-2)

Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, для агата Т.-2 характеризуется слегка вогнутым профилем от легких РЗЭ к тяжелым (рис. 7).

Образец плоскопараллельного морфотипа проявления Салтымаковского хребта (образец С.)

Распределение РЗЭ, нормированное на хондрит, для оникса Салтымаковского проявления

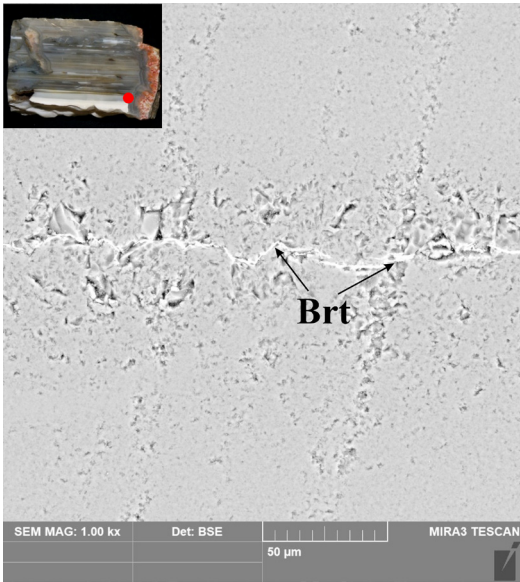


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения микровключений в образце Т.-1.

является слабофракционированным и характеризуется пологоубывающим профилем от легких РЗЭ к тяжелым (рис. 8).

Агат Салтымаковского проявления по сравнению с агатами участка Терсюк более обогащен элементами группы РЗЭ от La до Gd (рис. 9–10).

Суммарная концентрация РЗЭ в слоях образца Т.-1 варьирует от 0.5 до 2 ppm. Распределение РЗЭ говорит о накоплении их по краям миндалины и уменьшении концентраций в центре (рис. 9А). Суммарная концентрация РЗЭ в слоях образца Т.-2 варьирует от 0.3 до 1.7 ppm. Очевидно убывание концентраций РЗЭ от корки (слой 1) к центру миндалины (слой 4) (рис. 9Б).

Послойное изучение изменения концентраций элементов в образце Салтымаковского проявле-

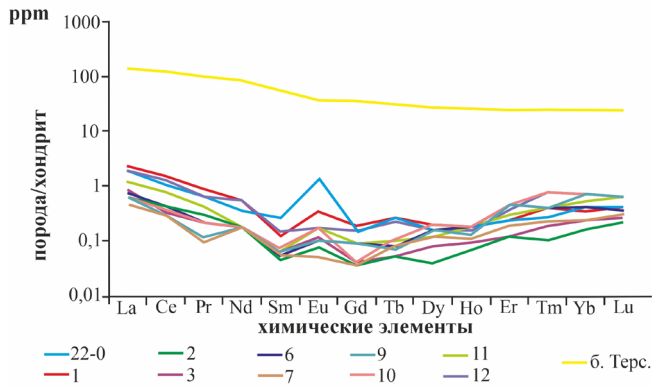


Рис. 6. Нормированные на хондрит [Sun, McDonough, 1989] графики послынного (22-0, 1–12) распределения редко-земельных элементов в образце Т.-1 и базальте (б. Терс.).

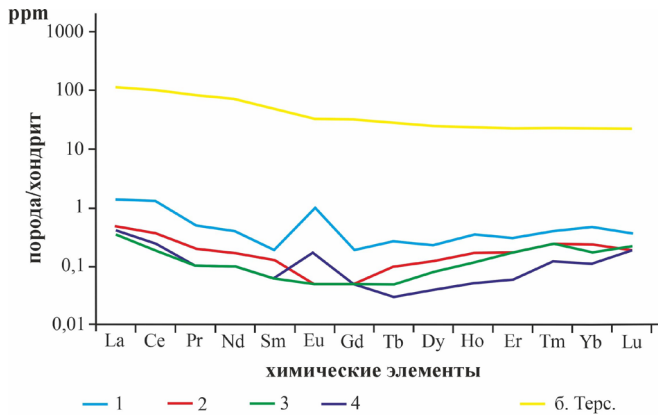


Рис. 7. Нормированные на хондрит [Sun, McDonough, 1989] графики послынного (1–4) распределения редкоземельных элементов в образце Т.-2 и базальте (б. Терс.).

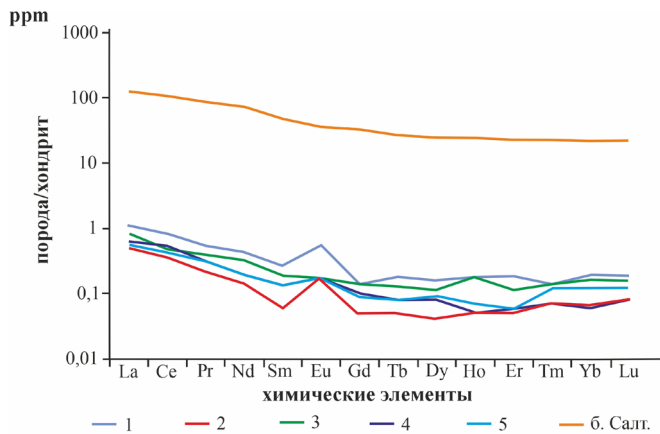


Рис. 8. Нормированные на хондрит [Sun, McDonough, 1989] графики послынного (1–5) распределения редкоземельных элементов в образце С. и базальте Салтымаковского хребта (б. Салт.).

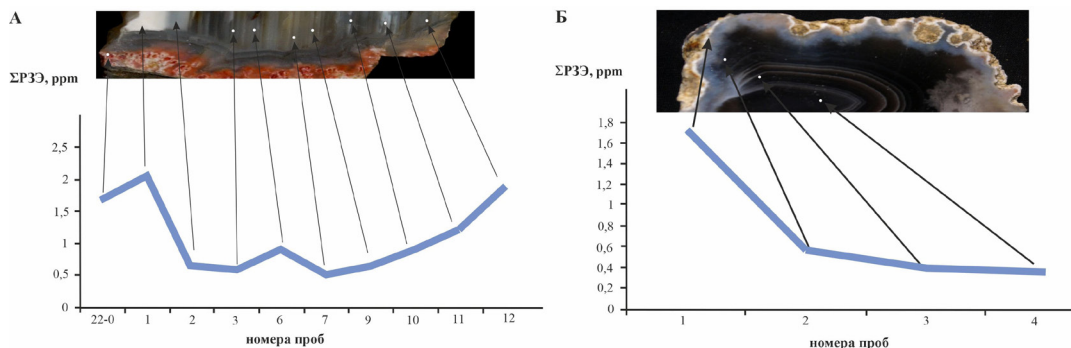


Рис. 9. Послойная концентрация РЗЭ в образцах Т.-1 (А) и Т.-2 (Б).

ния показало, что суммарная концентрация РЗЭ в слоях варьирует от 0.5 до 1.3 ppm (рис. 10). Корка (слой 1) характеризуется наибольшими концентрациями, как и в предыдущих образцах.

Распределение концентраций остальных микропримесей в образцах

Для оникса Т.-1 характерно пилообразное распределение элементов (рис. 11) с незначительным понижением концентраций к центру.

Для агата Т.-2 характерно пилообразное (скорее дугообразное, с небольшой амплитудой) распределение элементов с трендом убывания к центру (рис. 12), как и для РЗЭ.

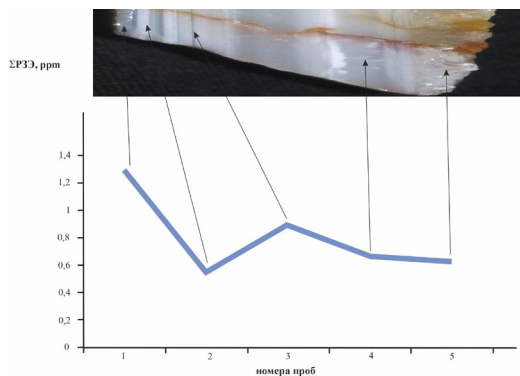


Рис. 10. Послойная концентрация РЗЭ в образце С.

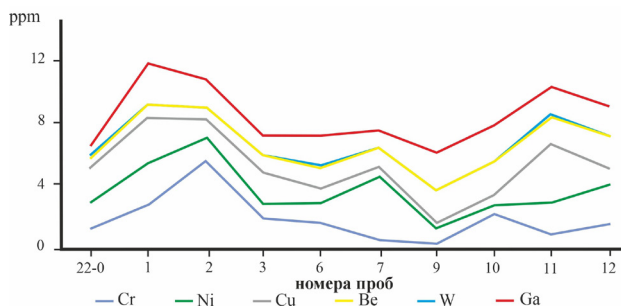


Рис. 11. Послойное распределение микропримесей в образце Т.-1.

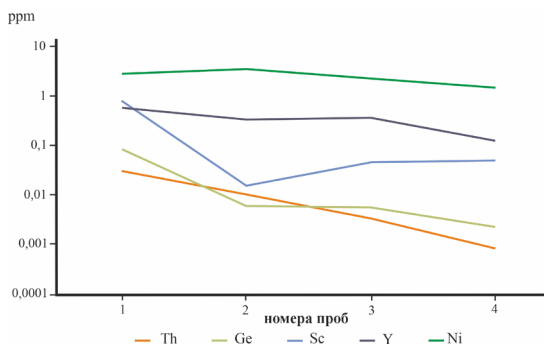


Рис. 12. Послойное распределение микропримесей в образце Т.-2.

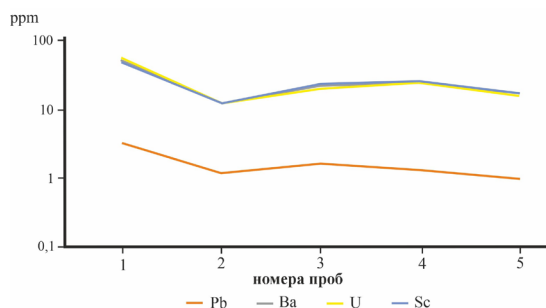


Рис. 13. Послойное распределение микропримесей в образце С.

Для оникса Салтымаковского хребта характерны незначительные колебания концентраций от слоя к слою. Отмечено максимальное увеличение концентраций элементов в первом слое (корке), как наблюдалось в образцах Т.-1 и Т.-2, и незначительное уменьшение в пятом слое (макрокристаллический кварц) (рис. 13).

Агаты участка Терсюк с агатовой и ониксовой зональностью миндалин в целом химически сходны. Но если для оникса типично постоянное послойное чередование более низких концентраций с более высокими, то для агата характерны более «спокойные» графики с закономерным снижением концентраций примесей к центру (но не для всех элементов). Особенно четко эта тенденция прослеживается в поведении редкоземельных элементов (за исключением Eu).

Образец Салтымаковского хребта показывает незначительные послойные колебания элементов-примесей, но с увеличением их концентрации в периферийном слое и снижением в кварцевом слое.

В общем по распределению элементов в агатах выделяются внутренняя часть и внешняя оторочка (корка). Корка контрастно отличается накоплением элементов: РЗЭ, Mn, Sc, V, Cr, Rb, Co,

Sr, Ba, Pb и снижением содержания элементов к центру миндалин: РЗЭ, V, Ga, Sr, Y. Такая тенденция распределения концентраций элементов характерна для всех образцов вне зависимости от проявления.

Распределение индикаторных элементов в образцах

Данные о послойном изменении концентраций Eu могут оказаться индикаторами для определения окислительно-восстановительной обстановки. По распределению тория и урана терсюкские образцы характеризуются преобладанием U, салтымаковские – преобладанием Th.

Для образца Т.-1 характерна положительная европиевая аномалия для всех слоев ($Eu/Eu^* = 1.3-6.8$), что свидетельствует в пользу более восстановительной обстановки, особенно это касается слоя 22-0 (корка) (рис. 14А). Th/U-отношение низкое (от 0.002 до 0.1), исключение составляет зона корки (слой 22-0) (рис. 14Б).

Послойные вариации концентраций Eu в образце Т.-2 (рис. 15А) показывают, что в первом и четвертом слоях наблюдается положительная аномалия ($Eu/Eu^* = 5.1-5.6$), а во втором и третьем слоях – отрицательная ($Eu/Eu^* = 0.6-0.9$). Графи-

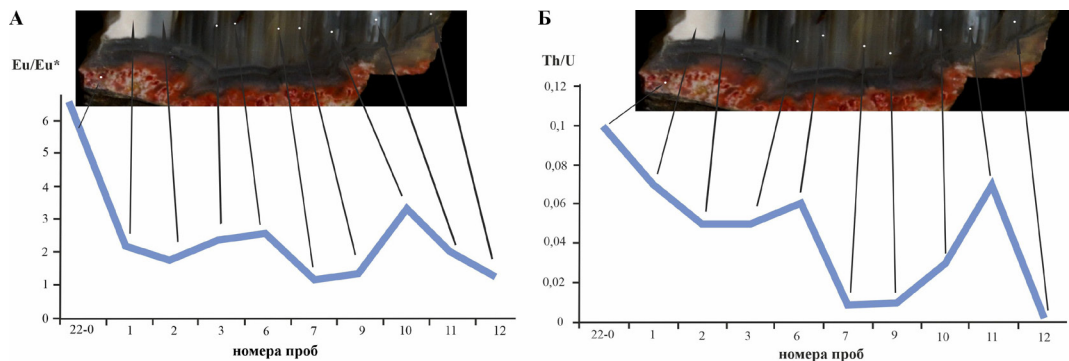


Рис. 14. Послойное распределение величин европиевой аномалии (А) и Th/U-отношения (Б) в образце Т.-1.

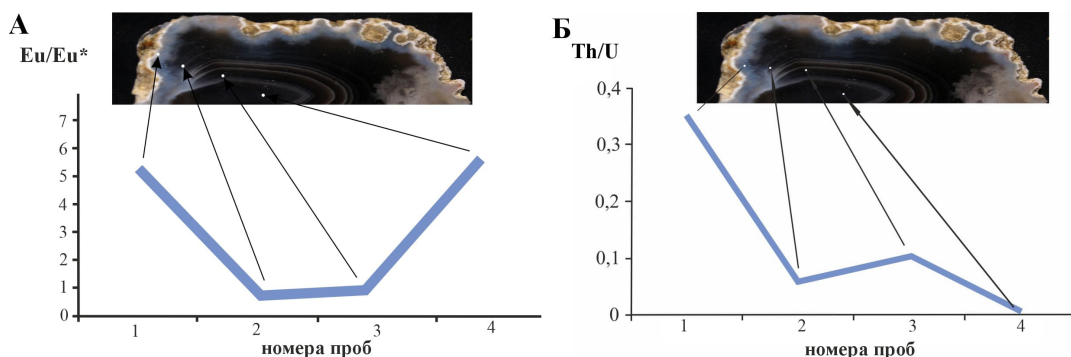


Рис. 15. Послойное распределение величин европиевой аномалии (А) и Th/U-отношения (Б) в образце Т.-2.

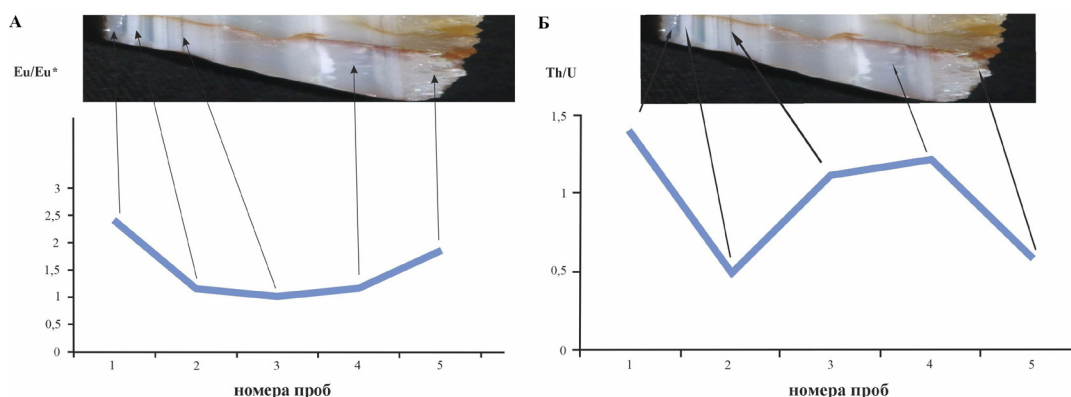


Рис. 16. Послойное распределение европиевой аномалии (А) и Th/U-отношения (Б) в образце С.

ки по распределению тория в концентрически-зональном агате Т.-2 четко показывают снижение его концентраций от внешней зоны к внутренней, этот показатель колеблется от 0.006 до 0.3 (рис. 15Б).

Для образца С. характерна положительная европиевая аномалия ($Eu/Eu^* = 1.0-2.5$), но во втором, третьем и четвертом слоях отмечается спад (на уровне 1) (рис. 16А). Слой 1 (корка) показывает более высокий параметр европиевой аномалии. Th/U-отношение высокое относительно образцов участка Терсюк (от 0.5 до 1.4), зона корки (слой 1) тоже отличается более высоким показателем отношения (рис. 16Б).

Обсуждение

Распределение и содержание микропримесей в образцах двух рассмотренных проявлений отличается. Следовательно, среди исследованных агатов Кузбасса можно выделить два типа, различающиеся между собой по содержанию элементов-примесей:

- терсюкский, агаты которого характеризуются более высокой концентрацией Be, Cs, Ba, Yb, Hf, Zn, Sn, U; низкими La/Gd- и Gd/Yb-отношениями;
- салтымаковский, где оникс характеризуются более высокими концентрациями редких металлов группы железа (Ni, Co, Cr, V), Mn, Cu, Ge, W, Zn, Sn, Ti, Th; более высокими La/Gd- и Gd/Yb-отношениями относительно образцов участка Терсюк.

Результаты послойного анализа показали наличие контрастных периферийных слоев с высокими концентрациями Mn, Ba, Sc, V, Cr, Co, Sr, Y, Zr, Cs, PЗЭ. Причем стоит отметить повышенное содержание в корке Mn и Ba. Установлено, что образец Т.-1 содержит микровключения барита. В целом для всех образцов характерно волнообразное распределение примесей от слоя к слою, но с понижением к центру, особенно проявленное в образцах участка Терсюк. Убывают к центру во всех образцах PЗЭ (особенно ЛРЗЭ), Sr, Rb, Ti, U. Вероятно, это можно связать с истощением питающего флюида по мере формирования минералов.

Индикаторами изменения окислительно-восстановительной обстановки служат концентрации Eu, U, Th/U-отношение.

Значение европиевой аномалии в салтымаковском образце 1.03–2.6, в терсюкских – 0.1–5.9. В терсюкских образцах этот показатель распределен неравномерно и изменяется в широких пределах, что особенно характерно для концентрически-зонального образца, в отличие от оников. Присутствие в одном образце как европиевого максимума, так и минимума с послойным их чередованием говорит о неравновесных условиях – возможной смене окислительно-восстановительных условий среды. Считается, что европий в двухвалентной форме при восстановительных условиях быстрее переносится флюидом через поры, чем другие РЗЭ [Скублов Г.С., 2002; Möller P., 1997]. То есть в одном отдельном образце разные слои могут показывать как отрицательную, так и положительную европиевую аномалию. Рост концентраций европия в слоях является следствием смены окислительной обстановки на более восстановительную, которая способствовала повышению мобильности Eu^{2+} . Вопросы причин вариаций величины европиевой аномалии в агатах рассматриваются в статье Йена Гетце и других [Götze J. и др., 2020], где авторы придерживаются мнения о смещении флюидов, например, с метеорной водой. В другом исследовании [Светова Е.Н., Светов С.А., 2019], так же как и в нашем случае, образцы характеризуются разнознаковой европиевой аномалией, что объясняется ими изменением окислительно-восстановительных условий во время кристаллизации. Для терсюкских образцов в целом характерны более высокие значения европиевой аномалии, чем в образце С., что может говорить о более восстановительных условиях в среде кристаллизации. Не исключено также, что к высвобождению европия могло вести изменение плагиоклаза во вмещающих породах и накопление его в агатах во время роста. При этом низкое Th/U-отношение свидетельствует о накоплении U. Авторы статьи [Zhang P. и др., 2025] связывают преобладание U над Th с его высвобождением из вмещающих пород и накоплением в агатах. Необходимо отметить, что в зоне корок (периферийных слоях) наблюдает-

ся явное преобладание Th, с чем это может быть связано, пока не до конца понятно. В целом наше представление о колебаниях физико-химических условий при образовании агатов совпадает с данными других исследователей [Pršek J. и др., 2020].

Выводы

Стратиграфическое положение проявлений играет большую роль в формировании текстурно-морфологических особенностей агатов. В мальцевской свите – проявление Салтымаковского хребта – фиксируется существенное преобладание оников. В яминской свите (участок Терсюк) характерны агаты преимущественно концентрически-зонального морфотипа. В проявлении участка Терсюк (яминская свита) агаты характеризуются более высокой концентрацией Be, Cs, Ba, Yb, Hf, Zn, Sn, U. Образец из проявления Салтымаковского хребта характеризуются более высокими концентрациями редких металлов группы железа (Ni, Co, Cr, V), Mn, Cu, Ge, W, Zn, Sn Ti, Th относительно образцов участка Терсюк. Во всех агатах к центру убывает количество РЗЭ (особенно ЛРЗЭ), Sr, Rb, Ti, U. Вероятно, это связано с истощением питающего флюида по мере формирования миндалинов.

Присутствие в одном образце как европиевого максимума, так и минимума с послойным их чередованием говорит о неравновесных условиях – возможности смены окислительно-восстановительных условий среды. В целом для агатов участка Терсюк характерны более восстановительные условия среды кристаллизации, тогда как для оникса проявления Салтымаковского хребта – более окислительные.

Благодарности

Слова благодарности хочется выразить в адрес декана ГГФ ТГУ к.г.-м.н. П.А. Тишина за неоценимую помощь при написании данной статьи. Также благодарю аналитиков центра коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» Национального исследовательского Томского государственного университета» к.г.-м.н. Е.С. Рабцевич и А.П. Корневу за проведенные лабораторные исследования.

Список литературы:

- Баренбаум А.А., Шиловская Т.И., Шиловский А.П. Трапповый магматизм на Восточно-Европейской платформе как следствие нагрева астеносферы галактическими кометами // [Электронный ресурс] // Вестник Отделения наук о Земле РАН. 2009. № 1(27). http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul1_2009/planet-8.pdf
- Борозновская Н.Н., Звягинцева Е.В., Корнева А.П., Небера Т.С. Люминесценция кварц-халцедоновых образований Кузбасса и ее связь с геохимическими особенностями агатовой минерализации // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 9. С. 170–178.
- Буслов М.М., Сафонова И.Ю., Федосеев Г.С., Рейков М., Дэвис К., Бабин Г.А. Пермотриасовый плюмовый магматизм Кузнецкого бассейна (Центральная Азия): геология, геохронология, геохимия и геодинамические следствия // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 9. С. 1310–1328.
- Добрецов Н.Л., Владимиров А.Г., Крук Н.Н. Пермско-триасовый магматизм Алтае-Саянской области как отражение Сибирского суперплюма // Доклады РАН. 1999. Т. 369. № 6. С. 1387–1390.
- Звягинцева Е.В., Борозновская Н.Н. Геохимическая характеристика агатоносных базальтов Центрального Кузбасса (Кемеровская область) // Геосферные исследования. 2019. №4. С. 74–82.
- Крук Н.Н., Плотников А.В., Владимиров А.Г., Кутюлин В.А. Геохимия и геодинамические условия формирования траппов Кузбасса // Доклады Академии наук, 1999. Т. 369. №6. С. 812–815.
- Лавренов П.Ф., Снежко Б.А., Щигрев А.Ф., Дмитриева Н.В., Филиппова Н.Е., Носков Ю.С., Зейферт Л.Л. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200 000. 2-е изд. Серия Кузбасская. Лист N-45-IX (Крапивинский). Объяснительная записка. М.: МФ ВСЕГЕИ, 2015. 156 с.
- Наставко А.В. Петрология пермотриасовых траппов Кузнецкого бассейна: дисс. на соиск. уч. ст. канд. г.-м. наук, Новосибирск, 2013. 185 с.
- Светова Е.Н., Светов С.А. Агаты в палеопротерозойских вулканитах Онежской структуры (Центральная Карелия) // ЗРМО. 2019. № 3. С. 59–75.
- Скублов Г.С. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб: Наука, 2005. 147 с.
- Токарева Е.В., Коноваленко С.И., Борозновская Н.Н., Небера Т.С. Тектурно-морфологические особенности кварц-халцедоновых образований в пределах проявления южно-кузбасского магматического ареала (Южная Сибирь) // Успехи современного естествознания. 2017. № 7. С. 113–117.
- Götze J., Möckel R., Pan Y. Mineralogy, Geochemistry and Genesis of Agate – A Review // Minerals. 2020. 10. P. 5–57.
- Zhang P., Wang B.-C., Zheng J.-L., Guo X.-Y. Formation mechanism of basalt-related agate deposits: an example from the Ating River alluvial gravels in the Xunke area, Heilongjiang, NE China // Earth Science. 2025. P. 1–16.
- Möller P. Rare earth element and yttrium fractionation caused by fluid migration // J. Czech Geol. oc. 1997. Vol. 42. P. 43.
- Pršek J., Duma'nska-Słowik M., Powolny T., Natkaniec-Nowak L., Tobola T., Zych D., Skrepińska D. Agates from Western Atlas (Morocco) – constraints from mineralogical and microtextural characteristics // Minerals. 2020. 10. P. 83–99.
- Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in the ocean basins. Geol. Soc. Spec. / Publ. A. D. Saunders, M. J. Norry (eds.). 1989. № 42. P. 313–345.