

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Геологический институт Кольского научного центра
Российской академии наук

На правах рукописи

НИВИН Валентин Александрович

**ГАЗОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ:
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ, МИНЕРАГЕНИЧЕСКИЕ И
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И СЛЕДСТВИЯ
(на примере интрузивных комплексов Кольской провинции)**

Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-
минералогических наук по специальности 25.00.09 – геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых

Научный консультант: доктор геолого-
минералогических наук, академик РАН,
Когарко Лия Николаевна

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
Актуальность темы	5
Цель и задачи исследований	6
Фактический материал	7
Научная новизна	8
Практическая значимость	9
Основные защищаемые положения	11
Публикации и апробация работы	11
Структура и объем диссертации	12
Благодарности	12
СПИСОК АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ	13
Глава 1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ - КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	15
1.1. Хибинский щелочной массив	16
1.2. Ловозерский агпаитовый массив	18
1.3. Щелочно-ультраосновные и карбонатитовые (УЩК) комплексы	21
1.4. Ультрамафит-мафитовые формации	26
1.5. Западно-Панский расслоенный гипербазит-базитовый массив ...	28
1.6. Кимберлитовая трубка «Ермаковская – 7»	32
Глава 2. ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ.....	34
2.1. Экстракция газовой фазы из флюидных включений.....	35
2.2. Хроматографический анализ газов и сопоставление основных валовых способов их извлечения	38
2.3. Изучение диффузно-рассеянных газов.....	40
2.4. Измерение изотопного состава благородных газов.....	42
2.5. Натурные наблюдения в рудничных горных выработках.....	44
2.6. Газовая съемка по почвенному воздуху.....	47
2.7. Мониторинг хода водорода.....	49
Глава 3. ВОДОРОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫЕ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ГАЗЫ ХИБИНСКОГО И ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВОВ.....	53
3.1. Окклюдированные (микровключенные) газы	54
3.1.1. Состав и удельное содержание газов в породах и минералах.....	54
3.1.2. Закономерности и факторы распределения	65
3.2. Диффузно-рассеянные газы.....	71
3.3. Свободно выделяющиеся газы.....	83
3.3.1. Состав и характер выделения.....	83
3.3.2. Особенности пространственной локализации.....	87
3.3.3. Временные вариации состава и интенсивности выделения...	94
3.4. О взаимосвязи форм нахождения газовой фазы.....	107
3.5. Оценка масштабов генерации и выделения газов.....	113

Глава 4. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ В ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНЫХ С КАРБОНАТИТАМИ КОМПЛЕКСОВ.....	118
4.1. Ловозерский агпаитовый массив	119
4.1.1. Изотопы гелия и аргона в газах, выделенных плавлением образцов	119
4.1.2. Изотопный состав He и Ar во флюидных включениях	128
4.1.3. Сопоставление изотопных составов гелия и аргона во флюидных включениях и кристаллической матрице	134
4.1.4. Об источниках изотопов гелия и аргона	136
4.1.5. Особенности эволюции флюидного режима при формировании Ловозерского массива	141
4.2. Хибинский щелочной массив.....	144
4.3. Щелочно-ультраосновные и карбонатитовые комплексы.....	158
Глава 5. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА ГАЗОВ В АГПАИТОВЫХ МАССИВАХ	176
5.1. Конспективный обзор гипотез происхождения УВГ	176
5.2. Изотопный состав углерода и водорода ВУВГ	181
5.3. Краткая характеристика индивидуальных флюидных микровключений	186
5.4. Влияние радиоактивности на состав газов	189
5.5. Молекулярно-массовое распределение алканов	191
5.6. Взаимосвязь распределения углеводородных и изотопов благородных газов	206
5.7. Эволюция газовой составляющей нефелин-сиенитовых массивов.....	211
Глава 6. ГЕОХИМИЯ ГАЗОВ МАФИТОВЫХ И УЛЬТРАМАФИТОВЫХ ПОРОД	217
6.1. Газовая составляющая пород гипербазит-базитовых комплексов разных формаций и степени рудоносности.....	217
6.2. Окклюдированные газы и дисперсный углерод в породах Федорово-Панского интрузива	221
6.3. Распределение флюидных компонентов в породах Западно-Панского массива	227
6.4. Изотопный состав гелия и аргона в породах ЗПМ	232
6.5. Газогеохимические особенности кимберлитов Кольского полуострова.....	245
Глава 7. ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ ПРИ РЕШЕНИИ ВОПРОСОВ ГЕОДИНАМИКИ, ПЕТРОЛОГИИ И МИНЕРАГЕНИИ.....	251
7.1. Геохимическая роль восстановленных летучих компонентов в нефелин-сиенитовых массивах	251

7.2. Изотопы гелия и аргона как индикаторы эволюции щелочно-ультраосновных, карбонатитовых и щелочных рудно-магматических систем	256
7.3. Геохимия газов при решении вопросов генезиса и задач прогноза полезной минерализации в ультрамафит-мафитовых комплексах	261
Глава 8. ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ.....	267
8.1. Газообильность подземных рудников и обеспечение газобезопасного ведения горных работ при эксплуатации рудных месторождений.....	267
8.2. Возможные экологические следствия газовых эманацй из щелочных массивов.....	279
8.3. Потенциал вариаций газогеохимических полей как индикаторов геомеханического состояния массива и предвестников опасных геодинамических явлений.....	285
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	296
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	308

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Интенсификация добычи минерального сырья, связанное с ней освоение глубоких горизонтов эксплуатируемых месторождений полезных ископаемых обуславливают необходимость исследования факторов, затрудняющих безопасное ведение горных работ. Именно к таким факторам при отработке Хибинских апатитовых и Ловозерских редкометальных месторождений относится выделение природных горючих и взрывоопасных водородно-углеводородных газов, которые накапливаются в атмосфере подземных рудников и создают серьезную угрозу нарушения технологического цикла ведения горных работ, а также здоровью и жизни горняков. Газоносность (формы нахождения, состав, содержание в породах, характер и масштабы выделения газов) является неотъемлемой частью горно-геологической характеристики месторождений.

Известно, что газы, выделяющиеся из земных недр, оказывают непосредственное влияние на литосферу, атмосферу, биосферу и ноосферу. Так, предметом активных дискуссий стал вопрос о соотношении и вкладе газов природного и антропогенного происхождения в создание парникового эффекта, истощение озонового слоя и другие глобальные атмосферные процессы. С другой стороны, газовые компоненты в тех или иных количествах присутствующие в любых геологических формациях, в силу своей мобильности весьма чувствительны к изменению состояния вмещающих их пород и могут служить индикаторами ряда современных опасных и неблагоприятных геодинамических явлений.

В настоящее время растет интерес к геохимии летучих компонентов рудных магматических систем. Флюидам, в том числе газовой фазе часто отводится решающая роль в процессах эндогенного петро- и рудогенеза. Газы, в первую очередь, благородные, являются признанными геохимическими трассерами многих геологических процессов. По общему составу газовой фазы и изотопии благородных газов можно восстановить

источники формирования промышленно значимых объектов, например щелочных и щелочно-ультраосновных массивов с комплексными рудами стратегического сырья, алмазоносных кимберлитов, платиноносных гипербазит-базитовых интрузий и др.

Представленная диссертация затрагивает ряд фундаментальных проблем наук о Земле, таких как геофлюиды, их источники, эволюция, роль в различных геологических процессах, особенности и условия образования крупных и суперкрупных месторождений минерального сырья, происхождение углеводородов, взаимодействие внутренних и внешних геосфер, мониторинг и прогноз состояния природной среды.

Цель и задачи исследований. Цель работы - установить закономерности локализации и природу газовых компонентов в породах и минералах магматических комплексов Кольского полуострова, оценить их значение как индикаторов и агентов различных процессов и явлений прошлого и настоящего.

Поставленная цель определила перечень основных задач:

- выяснение особенностей, факторов распределения, условий и механизма формирования водородно-углеводородных газов разных морфологических типов в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах;
- определение характера, масштабов и причин временных вариаций спонтанных выделений горючих газов; разработка рекомендаций по газобезопасной эксплуатации апатито-нефелиновых и редкометальных месторождений;
- выявление возможных связей распределения летучих и рудных компонентов в породах гипербазит-базитовых формаций;
- идентификация источников и выяснение особенностей формирования нефелин-сиенитовых, щелочно-ультраосновных с карбонатитами и ультрамафит-мафитовых комплексов по изотопному составу гелия и аргона;

- оценка степени и характера взаимосвязи газометрических и геомеханических параметров породного массива и возможности прогнозирования опасных проявлений горного давления по динамике изменения газогеохимического поля.

Фактический материал. Основой работы послужили материалы, полученные автором лично и совместно с коллегами в ходе 30-летних исследований, проводимых в Геологическом институте Кольского НЦ РАН (ранее Кольского филиала АН СССР). Так, диссертантом в качестве научного руководителя и ответственного исполнителя выполнялись работы по: нескольким двух- и трехлетним госбюджетным темам (в соответствии с планами НИР института), проектам РФФИ №№ 03-05-64257 и 00-05-64174, программам ОНЗ РАН, проекту ФЦП в рамках гос. контракта «Геохимия редких и благородных металлов и рудогенез щелочных расплавов», разработке "Специальных мероприятий по газобезопасному ведению горных работ на подземных рудниках ОАО "Северные редкие металлы". Автор был руководителем группы и координатором исследований 4-х групп ученых России и Украины по международному проекту ИНТАС № 01-0244, со-руководителем Интеграционного проекта КНЦ РАН, ответственным исполнителем хоздоговорных НИР по заказу Мурманской ГРЭ ПГО «Севзапгеология», ПО «Апатит» и Ловозерского ГОКа, исполнителем ряда бюджетных тем, проектов РФФИ (№№ 98-05-64322, 99-05-65158, 09-05-00754) и ИНТАС (№№ 1010-СТ93-0007, 94-3165, 94-2621). Исследования проводились также по программам ведущей научной школы НШ-03-4-3 (руководитель академик РАН Л.Н. Когарко). Изучались породы и руды крупнейших щелочных магматических комплексов – Хибинского и Ловозерского, а также щелочно-ультраосновных и карбонатитовых массивов Кольской щелочной провинции (Ковдор, Себлявр и др.), платиноносной Западно-Панской расслоенной ультрамафит-мафитовой интрузии и алмазоносной кимберлитовой трубки «Ермаковская-7». В ходе этих работ, в частности,

были выполнены тысячи хроматографических анализов газов из флюидных микровключений в породах и свободной фазы, сотни масс-спектрометрических измерений изотопного состава гелия и аргона в породах и минералах, сотни тысяч замеров концентрации молекулярного водорода в атмосфере подпочв и рудничных горных выработок. Все полученные диссертантом результаты аккумулированы в банки данных с последующей их ревизией и актуализацией. Наряду с газовыми, выполнялись химические, пламенно-фотометрические, рентгеноспектральные, рентгеноструктурные и лазерно-флуоресцентные анализы, проводилось определение пористости образцов горных пород, изучение флюидных микровключений в шлифах и полированных пластинках горных пород. При интерпретации газогеохимических данных учитывались последние результаты исследований в минералогии, петрологии и геологическом строении магматических комплексов Кольского полуострова.

Научная новизна. В ходе исследований особенностей, закономерностей и факторов локализации окклюдированных газов в породах и минералах щелочных массивов (1) впервые выявлены зональность распределения газовой фазы этого типа в лопаритовых рудных залежах, зависимость газонасыщенности нефелиновых сиенитов и фойдолитов от типа наложенной минерализации, утяжеление состава алканов по мере снижения температуры и нарастания интенсивности постмагматических процессов; (2) впервые для магматических комплексов установлены разная сила и направленности взаимосвязи газометрических и геомеханических параметров пород, детально охарактеризованы диффузно-рассеянные газы в нефелин-сиенитовых массивах и обоснована необходимость отнесения их к отдельному морфологическому типу, осуществлен длительный мониторинг хода молекулярного водорода и обнаружено влияние космических ритмов на динамику газовыделения; (3) показано влияние радиоактивности на содержание в породах и рудах таких

газовых компонентов, как водород, кислород и гомологи метана; (4) выявленные особенности молекулярно-массового распределения углеводородных газов, согласованность вариаций их состава и содержания с изменением изотопного состава гелия и аргона использованы в качестве нового подхода к решению проблемы происхождения и эволюции восстановленных летучих компонентов в нефелин-сиенитовых массивах; (5) по изотопному составу благородных газов идентифицирована нижнемантийная компонента в составе флюида пород щелочно-ультраосновных комплексов с карбонатитами и обоснована связь девонского щелочного магматизма Кольской провинции с глубинным мантийным плюмом; (6) показана важная роль постмагматических процессов в формировании разнотипного (магнетитового, апатитового, лопаритового) оруденения в щелочно-ультраосновных с карбонатитами и нефелин-сиенитовых комплексах; (7) в платиноносном Западно-Панском расслоенном ультрамафит-мафитовом массиве установлено повышение окислительного потенциала флюидной фазы по мере снижения температуры в рудно-магматической системе и участие флюидов в образовании комплексной рудной минерализации.

Практическая значимость. По результатам газометрических исследований диссертантом подготовлены рекомендации и совместно со специалистами производственных организаций разработаны и внедрены в практику специальные мероприятия по газобезопасному ведению подземных горных работ на Хибинских апатито-нефелиновых и Ловозерских редкометальных месторождениях. По мере появления новых данных о формах нахождения, локализации, условиях и характере выделения природных горючих и взрывоопасных газов, указанные мероприятия периодически пересматриваются и корректируются, что позволяет на протяжении многих лет обеспечивать безаварийное по газовому фактору функционирование рудников. Выявленные взаимосвязи газометрических и геомеханических особенностей пород являются

хорошими предпосылками для разработки газогеохимических и газодинамических индикаторов изменения напряженно-деформированного состояния породного массива, а также предвестников опасных, зачастую катастрофических, геодинамических явлений - горных и горно-тектонических ударов и природно-техногенных мелкофокусных землетрясений. Задача прогнозирования таких явлений не решена и актуальна не только для Кольского полуострова, но и других регионов страны и мира и не только при добыче полезных ископаемых, но и, например, при выборе мест для захоронения вредных отходов, проектировании трасс нефте- и газопроводов, строительстве подземных сооружений. В комплексе с другими данными результаты выполненных исследований могут быть востребованы при решении еще более сложной проблемы прогноза естественных землетрясений. Материалы многолетнего мониторинга динамики газовых эманаций из гигантских Хибинского и Ловозерского щелочных интрузивных комплексов могут использоваться при оценке вклада природных компонентов в баланс парниковых газов в атмосфере, возможности и степени влияния их на состояние озонового слоя планеты. Установленные по газогеохимическим индикаторам условия, особенности возникновения и эволюции рудно-магматических систем, а также возможность масштабного абиогенного синтеза углеводородов, могут быть использованы при прогнозной оценке территорий и отдельных структурно-вещественных комплексов на разные виды минерального сырья. Выявление газовой съемкой по подпочвенному воздуху повышенного по отношению к вмещающим породам выделения газовых компонентов в зоне экзоконтакта и непосредственно в алмазоносной кимберлитовой трубке, может быть использовано для поисков новых алмазоносных объектов на Кольском полуострове, в том числе для предварительного анализа перспективных геофизических аномалий перед их разбуриванием.

Основные защищаемые положения:

1. Распределение водородно-углеводородных газов трех (окклюдированных, диффузно-рассеянных и фильтрационных) пространственно слабо - или не взаимосвязанных форм нахождения в породах Хибинского и Ловозерского щелочных комплексов контролируется структурно-геологическими, петрологическими, минералогическими и геомеханическими факторами.
2. Газовым эманациям в щелочных массивах присущи сложные временные вариации, включающие как периодические, так и нерегулярные компоненты. Основными факторами, контролирующими динамику газовыделения, являются сейсмотектонические и космические.
3. Окклюдированные газы в породах нефелин-сиенитовых массивов формировались в условиях земной коры на магматической и, преимущественно, постмагматической стадиях минералообразования. По мере снижения температуры происходило утяжеление состава углеводородов.
4. Согласно изотопному составу благородных газов пород и минералов щелочно-ультраосновных и щелочных комплексов девонский магматизм Кольской щелочной провинции был инициирован нижнемантийным плюмом. Апатитовые, лопаритовые и магнетитовые руды этих комплексов формировались в несколько этапов, в их газовой фазе присутствуют мантийная, коровая и атмогенная составляющие.
5. Особенности распределения летучих компонентов в породах Западно-Панского расслоенного массива свидетельствуют о его полистадийном формировании и повышении окислительного потенциала флюидной фазы по мере снижения температуры, указывают на мантийный источник и посткумулусное образование платинометального оруденения.

Публикации и апробация работы. По вопросам, затронутым в диссертации, опубликовано свыше 170 работ, в том числе 1 монография и 34 статьи в рецензируемых журналах. Результаты исследований

представлялись на более чем 70 региональных, Всероссийских (Всесоюзных) и Международных научных семинарах, конференциях и симпозиумах, как в нашей стране, так и за рубежом.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 8 глав и заключения, содержит 354 страницы, включая список аббревиатур и сокращений, 108 рисунков, 30 таблиц и список литературы из 390 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность своему научному консультанту д.г.-м.н., профессору, академику РАН Л.Н. Когарко за постоянную многолетнюю поддержку исследований, С.В. Икорскому, под руководством которого делались первые шаги в науке, И.Н. Толстихину, стимулировавшему интерес к геохимии изотопов благородных газов и помогавшему осваивать эту область, И.Л. Каменскому за методическое руководство и практическое обучение масс-спектрометрии. Считаю приятным долгом поблагодарить коллег по институту и из других организаций за сотрудничество (как творческое, так и организационное) в совместных исследованиях, соавторство в публикациях, консультации и полезное обсуждение отдельных аспектов работы. Это А.А. Аведисян, А.А. Арзамасцев, Л. В. Арзамасцева, Ю.А. Балашов, Т.Б. Баянова, М.А. Ганнибал, А.В. Волошин, В.Р. Ветрин, П.М. Горяинов, О.Б. Дудкин, Д.В. Жиров, Г.И. Иванюк, В.К. Каржавин, Н.Г. Коноплева, А.У. Корчагин, Р.М. Латыпов, Е.В. Мартынов, Т.В. Рундквист, В.И. Скиба, В.В. Субботин, В.В. Чашин, А.Н. Шевцов, В.Н. Яковенчук (ГИ КНЦ РАН), А.А. Козырев, А.В. Ловчиков, Ю.В. Федотова (ГоИ КНЦ РАН), Н.А. Мельник (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Р.Г. Рахимов (Ловозерский ГОК), А.М. Асавин, А.Л. Девирц, Е.П. Лагутина, В.Б. Наумов (ГЕОХИ РАН), В.Л. Сывороткин (МГУ), С.Ф. Тимашев (НИФХИ), Р.П. Готтих (ВНИИГеосистем), Б.И. Писоцкий (ИПНГ РАН), Н.В. Владыкин (ИГ СО РАН), В.Ф. Подурушин (ООО «ВНИИГАЗ»), Д.К. Возняк, С.Г. Кривдик, А.А. Кульчицкая (ИГМР НАНУ), В. Beeskow, J. Potter, A. Rankin, P. Treloar

(Кингстонский университет, Великобритания), S. Gehor (университет Оулу, Финляндия). Автор с благодарностью вспоминает ушедших из жизни Н.Л. Балаболина, Е.Г. Балаганскую, Н.И. Белова, Г.И. Войтова, М.М. Калинкина, с которыми довелось вместе работать.

СПИСОК АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ

АГО – абсолютная газообильность

АНР – апатито-нефелиновые руды

АШФ - Андерсона-Шульца-Флори (распределение)

ВГНЗ - верхняя подзона габброноритовой зоны (Западно-Панский массив)

ВМП – вентилятор местного проветривания

ВРГ – Верхний расслоенный горизонт (Западно-Панский массив)

ВУВГ – водородно-углеводородные газы

ГНЗ - габброноритовая зона (Западно-Панский массив)

ГВС – газовоздушная смесь

ГСВ – газы свободных (спонтанных) выделений

ДК – дифференцированный комплекс (Ловозерский массив)

ДРГ – диффузно-рассеянные газы

ЕПБ – единые правила безопасности

ЗПМ – Западно-Панский массив

ИС - исходящая (вентиляционная) струя

ИСВ – изотопный состав водорода

ИСУ – изотопный состав углерода

КМ – кристаллическая матрица

КЩП – Кольская щелочная провинция

ММР – молекулярно-массовое распределение

МПП – металлы платиновой группы

НГНЗ – нижняя подзона габброноритовой зоны (Западно-Панский массив)

НРГ – Нижний расслоенный горизонт (Западно-Панский массив)

НС - нефелин-сиенитовые (комплексы, массивы)

Об. % - проценты по объему

ОГ – окклюдированные (микровключенные) газы

ОГО - относительная газообильность

ОГОМ – остаточные газы открытых микротрещин

ОМЭ – отношение метана к этану

ОСО – общее содержание озона

ПГС – приповерхностная (профильная) газовая съемка

ППВ – подпочвенный воздух

РТФТ – реакции типа Фишера-Тропша

СГНЗ - средняя подзона габброноритовой зоны (Западно-Панский массив)

ТНИД – темп нарастания избыточного давления

ТУВГ – тяжелые углеводородные газы

УВ – углеводороды

УВГ – углеводородные газы

У.е. – условные единицы

УППГ – удельная плотность потока газов

УЩК – ультраосновные щелочные +- карбонатитовые (комплексы, массивы)

ФВ – флюидные включения

ФПИ – Федорово-Панский интрузив

ЦКС – Центральная кольцевая структура (Хибинский массив)

ЩПШ – щелочной (калиево-натриевый) полевошпат

ЭК – эвдиалитоносный комплекс (Ловозерский массив)

ЭПГ – элементы платиновой группы

ФШС – фликкер-шумовая спектроскопия

ЧЭ – чувствительный элемент

Глава 1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ – КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Геохимия газов изучалась в магматических комплексах широко известной Кольской провинции (рис. 1.1). Геологическому строению, петрологии, геохимии, минералогии и минерагении большинства из этих комплексов посвящены сотни и даже тысячи, публикаций, включая монографии, обзорные и обобщающие статьи в отечественных и международных журналах. Это избавляет от необходимости подробно останавливаться на их характеристике и позволяет ограничиться сведениями необходимыми и достаточными для понимания собственно предмета работы.

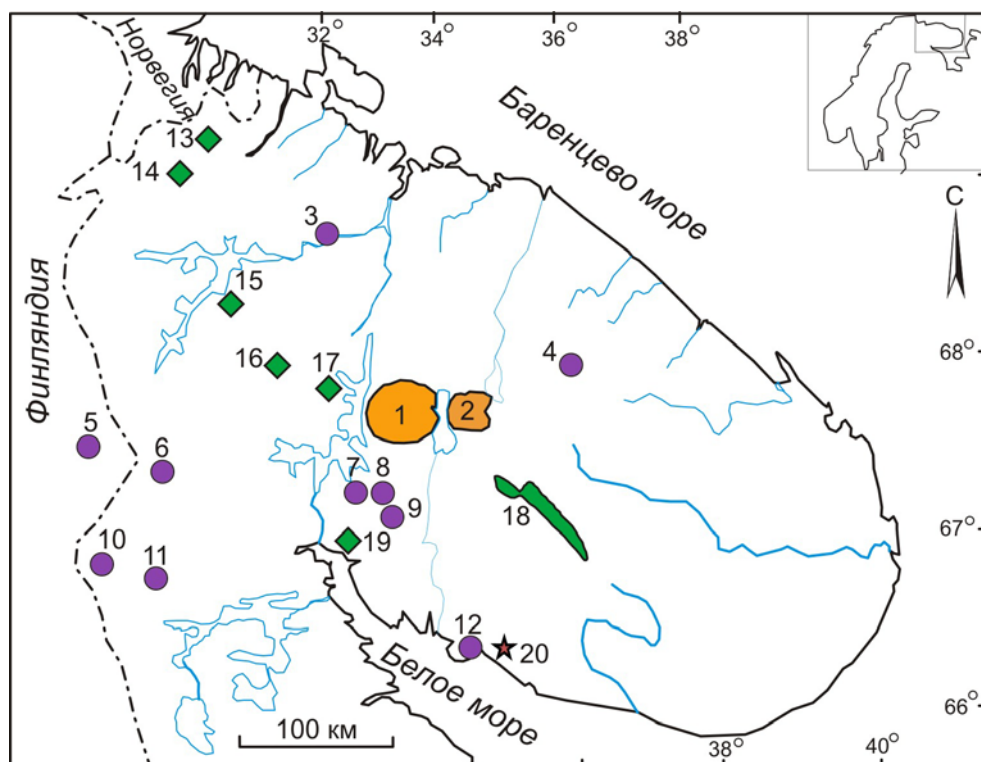


Рис. 1.1. Схема расположения магматических комплексов Кольской провинции, изученных в отношении геохимии газов

Нефелин-сиенитовые: 1 – Хибинский, 2 – Ловозерский; щелочно-ультраосновные с карбонатитами: 3 – Себляврский, 4 – Контозерский, 5 – Сокли, 6 – Ковдорский, 7 – Озерная варака, 8 – Лесная варака, 9 – Салмагорский, 10 – Салланлатва, 11 – Вуориярви, 12 – Турьинский; ультрамафит-мафитовые: 13 – Печенгский, 14 – Аллареченский, 15 – Ловнозерский, 16 – Нясюккско-Райненчоррский, 17 – Мончегорский, 18 – Федорово-Панский, 19 – Порьяреченский; 20 – кимберлитовая трубка «Ермаковская-7».

1.1. Хибинский щелочной массив

По совокупности имеющихся данных, этот крупнейший в мире массив нефелиновых сиенитов и фойдолитов с уникальными месторождениями апатито-нефелиновых руд, сформировавшийся в позднедевонское время в центральной части Кольского полуострова на контакте архейских гнейсов и протерозойской вулканогенно-осадочной толщи, имеет асимметричное зонально-концентрическое строение (рис. 1.2). Сложен он преимущественно нефелиновыми сиенитами, разделенными структурой так называемой Центральной дуги (или кольца, далее ЦКС – Центральная кольцевая структура) на две приблизительно равные по объёму части: внешнюю (массивные и трахитоидные хибиниты) и внутреннюю (лявочорриты и фойяиты). В последнее время все эти разновидности нефелиновых сиенитов рядом исследователей рассматриваются как единая интрузия фойяитов (Иванюк и др., 2002 и др.). К комплексу ЦКС, именуемому также рудоносным, помимо традиционного набора пород - уртитов, ийолитов и мельтейгитов - обычно относят и обогащенные калием специфические нефелиновые сиениты – рисчорриты вместе с ассоциирующими, развитыми в подчиненных количествах ювитами и малиньитами. Иногда в этот комплекс включаются и лявочорриты - неравномернотернистые нефелиновые сиениты. В таком случае площадь, занимаемая породами комплекса, составляет немногим менее трети от площади всего массива. С ЦКС пространственно и генетически связаны месторождения апатито-нефелиновых руд (АНР) и карбонатитовый комплекс пород. К этой же структуре тяготеет большинство известных поздних пегматитовых и гидротермальных жил, а также трубок взрыва и даек щелочных и щелочно-ультраосновных пород (Арзамасцев и др., 1988; Яковенчук и др., 1999). По общему признанию, именно в пределах ЦКС происходила большая часть событий на заключительных этапах формирования Хибинского массива, вплоть до

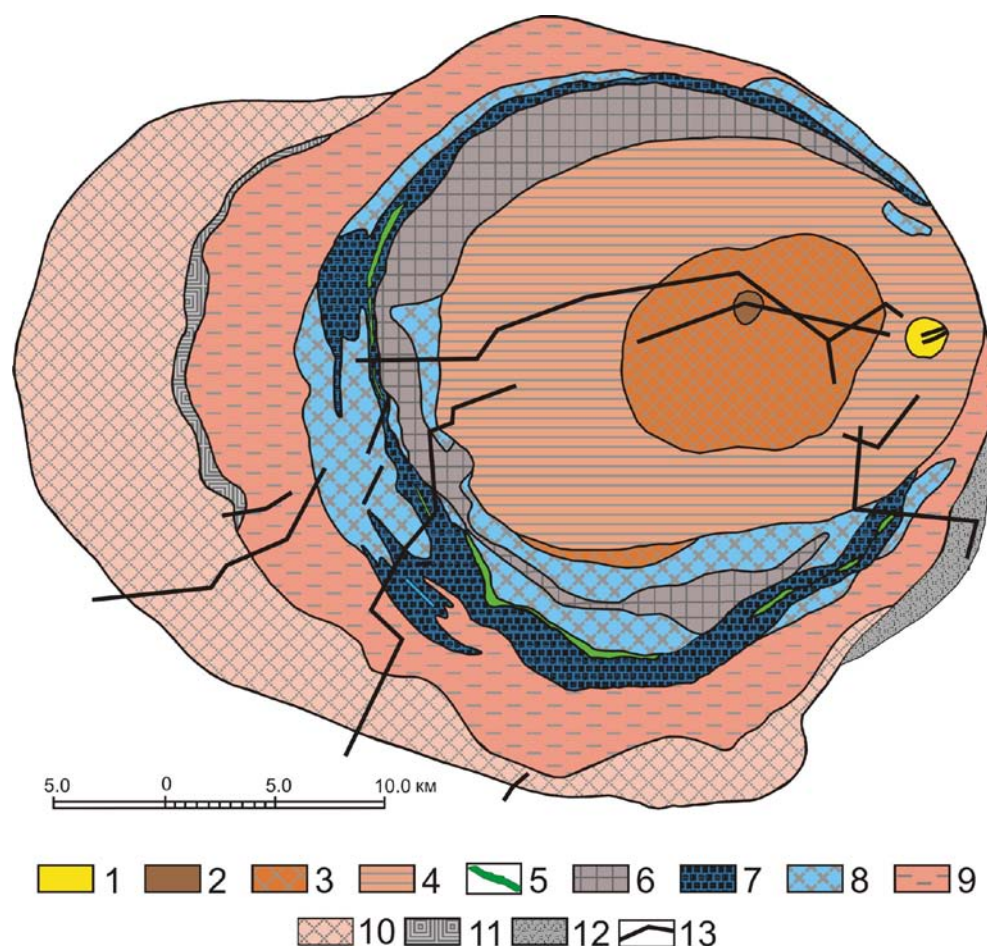


Рис. 1.2. Схематическая геологическая карта Хибинского массива
 1 – карбонатиты, 2 – щелочные сиениты, 3 и 4 – фойяиты массивные и трахитоидные, 5 – апатито-нефелиновые руды, 6 – ляховорриты, 7 – ийолит-уртиты, 8 – рисчорриты, 9 и 10 – хибиниты трахитоидные и массивные, 11 – фенитизированные метавулканиты и фойдолиты, 12 – фениты по гранито-гнейсам, 13 – положение газосъемочных профилей.

современного минералообразования (Горяинов и др., 1998 и др.) и мелкофокусных землетрясений и горных ударов (Сейсмичность..., 2002 и др.). На большем протяжении ЦКС наблюдается симметричная петрографическая зональность: К-Na нефелиновые сиениты (хибиниты) ← рисчорриты ← мельтейгит-уртиты ← апатито-нефелиновые породы → мельтейгит-уртиты → рисчорриты → К-Na нефелиновые сиениты (ляховорриты и фойяиты). Эта зональность подчеркивается наличием по обе стороны от срединной структуры трахитоидных разновидностей нефелиновых сиенитов, участков интенсивной их альбитизации и эгиринизации, с эвдиалитовой, астрофиллитовой, лопаритовой и

пироклоровой минерализацией и многочисленными фенитизированными ксенолитами ороговикованных пород предполагаемой кровли массива (Тихоненков, 1963; Галахов, 1975; Меньшиков, 1987 и др.). Недавно (Коноплева и др., 2005; Иванюк и др., 2009; Яковенчук и др., 2010 и др.) установлены согласующаяся с петрографической зональность минерального состава нефелиновых сиенитов и геохимическая, симметричное относительно ЦКС изменение химического состава породообразующих минералов. АНР образуют линзовидные залежи в апикальных частях зоны развития фойдолитов. Мощность этих залежей изменяется от 200 м в юго-западной части ЦКС до первых метров на северо-востоке. Вопросы генезиса и последовательности образования слагающих массив пород, включая апатитовые руды, до сих пор дискуссионны. По мнению большинства исследователей, формирование ЦКС происходило или, по крайней мере, завершалось на самых поздних этапах становления массива. Имеющиеся геохимические, в первую очередь изотопные, данные свидетельствуют о мантийном (преимущественно деплетированном) источнике вещества Хибинского интрузива и связанных с ним месторождений апатита, отсутствии или ограниченной контаминации коровым материалом (в основном, флюидными компонентами) и о важной роли глубинного мантийного плюма в палеозойском щелочном магматизме и рудообразовании Кольской провинции (Kramm & Kogarko, 1994; Когарко, 1999; Арзамасцев и др., 2001, 2002; Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 2002; Арзамасцев и Митрофанов, 2009; Kogarko et al., 2010; Арзамасцев и др., 2011).

1.2. Ловозерский агпаитовый массив

В большинстве работ выделяются три главных интрузивных фазы формирования массива, находящегося поблизости от Хибинского, в зоне контакта гнейсов и гнейсо-диоритов архея. К первой фазе относят пойкилитовые и неравномернозернистые нозеановые, вишневитовые,

нефелиновые и содалитовые сиениты, которые встречаются в виде, как считается, останцов различной формы и размеров в породах более поздних фаз (рис. 1.3) и, возможно, преобладают в глубоких частях массива. По-видимому, часть пойкилитовых фельдшпатоидных сиенитов, особенно мелких их обособлений, залегающих среди пород второй фазы, и большинство в породах третьей фазы, являются принадлежностью соответствующих комплексов. Во вторую фазу образовался занимающий большую часть доступного объема массива, так называемый дифференцированный (расслоенный, лопаритоносный) комплекс (ДК), сложенный многочисленными (до 200) пологозалегающими, ритмически чередующимися горизонтами (слоями) луявритов, фойяитов и уртитов, которые образуют трех- и двухчленные пачки. Мощность отдельных слоев варьирует от нескольких сантиметров до десятков метров. Кроме указанных преобладающих типов пород, в состав комплекса в подчиненных количествах входят ювиты, ийолиты и малиньиты. Главные породообразующие минералы – нефелин, щелочной (калиево-натриевый) полевой шпат (ЩПШ) и клинопироксен (в основном, эгирин). ДК в значительной своей части перекрыт породами третьей интрузивной фазы, образующими воронкообразное тело эвдиалитоносного комплекса (ЭК). ЭК сложен разнотекстурными эвдиалитовыми луявритами с отдельными пластами фойяитов и ювитов и обособлениями пойкилитовых нефелин-содалитовых сиенитов. Эвдиалит здесь – один из важнейших породообразующих минералов. В ЭК и верхней части разреза ДК встречаются останцы кровли массива, сложенной палеозойской вулканогенно-осадочной толщей. Рудные (лопаритовые), они же, наряду с другими, маркирующие горизонты Ловозерского массива сосредоточены преимущественно в пределах наиболее крупного, дифференцированного комплекса. Лопарит обычно образует пластовые зоны вкрапленности мощностью 0.5 - 2.5 м, согласные с общей (субгоризонтальной) стратификацией комплекса, в низах трехчленных (уртит, фойяит, луяврит)

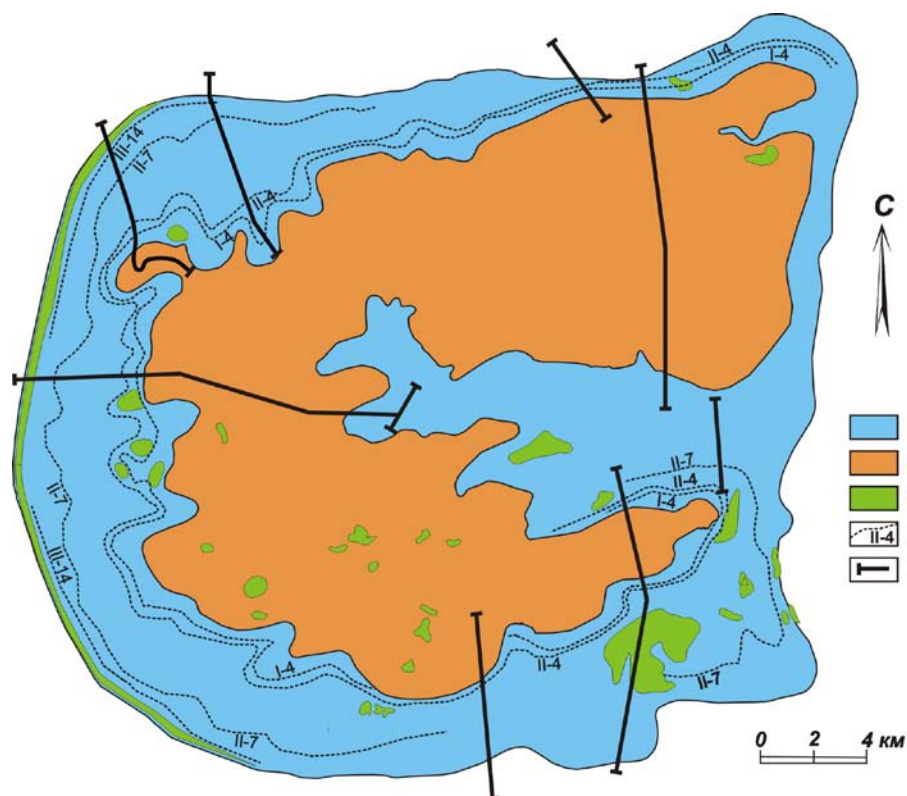


Рис. 1.3. Схематическая геологическая карта Ловозерского массива. Породы эвдиалитоносного (1) и дифференцированного (2) комплексов, пойкилитовые сиениты (3); 4 - маркирующие рудные горизонты; 5 - положение газосъемочных профилей.

пачек, с максимумом по контакту уртитового и нижележащего луявритового слоев. Для маркирующих горизонтов принята номенклатура, включающая номер серии, на которые разделяется ДК (сверху вниз), и порядковый номер горизонта от верхней границы серии. В эвдиалитоносном комплексе известен один горизонт лопаритовых ювитов с промышленно значимым оруденением и отдельные участки, обогащенные лопаритом. Ведущая роль в формировании лопаритовых руд, как и ритмической расслоенности массива в целом, отводится процессам кристаллизационной дифференциации магматического расплава (Когарко, 1999; Kogarko et al., 2002). В то же время, ряд геологических наблюдений указывает на возможность существования двух генераций лопарита в рудных залежах, одна из которых может иметь относительно позднее метасоматическое происхождение (Осокин, 1980). О связи лопаритового оруденения и сопутствующей низкотемпературной минерализации

верхней части ДК с гидротермально-метасоматической переработкой зон контакта разных типов пород свидетельствуют и некоторые минералогические данные (Пахомовский и др., 2006).

1.3. Щелочно-ультраосновные и карбонатитовые (УЩК) комплексы

УЩК массивы Кольской провинции, не смотря на гораздо меньшие размеры, исследованы в общем хуже, чем нефелин-сиенитовые, особенно Хибинский, но все же достаточно детально. Краткие сведения по их геологическому строению, возрасту и минерагении, в числе других щелочных и карбонатитовых комплексов мира, приведены в обзоре (Kogarko et al., 1995), откуда большей частью и заимствованы, а подробную характеристику с упором на минеральные ресурсы можно найти в книге (Афанасьев, 2011). Схематические карты геологического строения большинства УЩК комплексов, в которых в той или иной степени изучалась геохимия газов, представлены на рис. 1.4.

Себьяврский массив размером 5 х 4 км расположен в северо-западной части Кольского полуострова, прорывает архейские гнейсы Кольско-Норвежского блока и представляет собой штокообразное овальное тело концентрически зональной структуры. Центральное ядро, сложенное клинопироксенитами, включающими блоки рудных оливинитов, окружено тонким незамкнутым овалом нефелиновых клинопироксенитов и ийолитов. На некоторых участках комплекса пироксениты преобразованы пневматолитовыми и автometасоматическими процессами в скарноподобные апатит-флогопит-гранат-амфиболовые породы и апатитизированные клинопироксениты. Породы ядра комплекса прорваны несколькими генерациями фоскоритов и карбонатитов, образующих концентрическую сеть даек и жил.

Контозерский вулканоплутонический комплекс прорывает позднеархейские гранитоиды и выполняет кальдерообразную депрессию

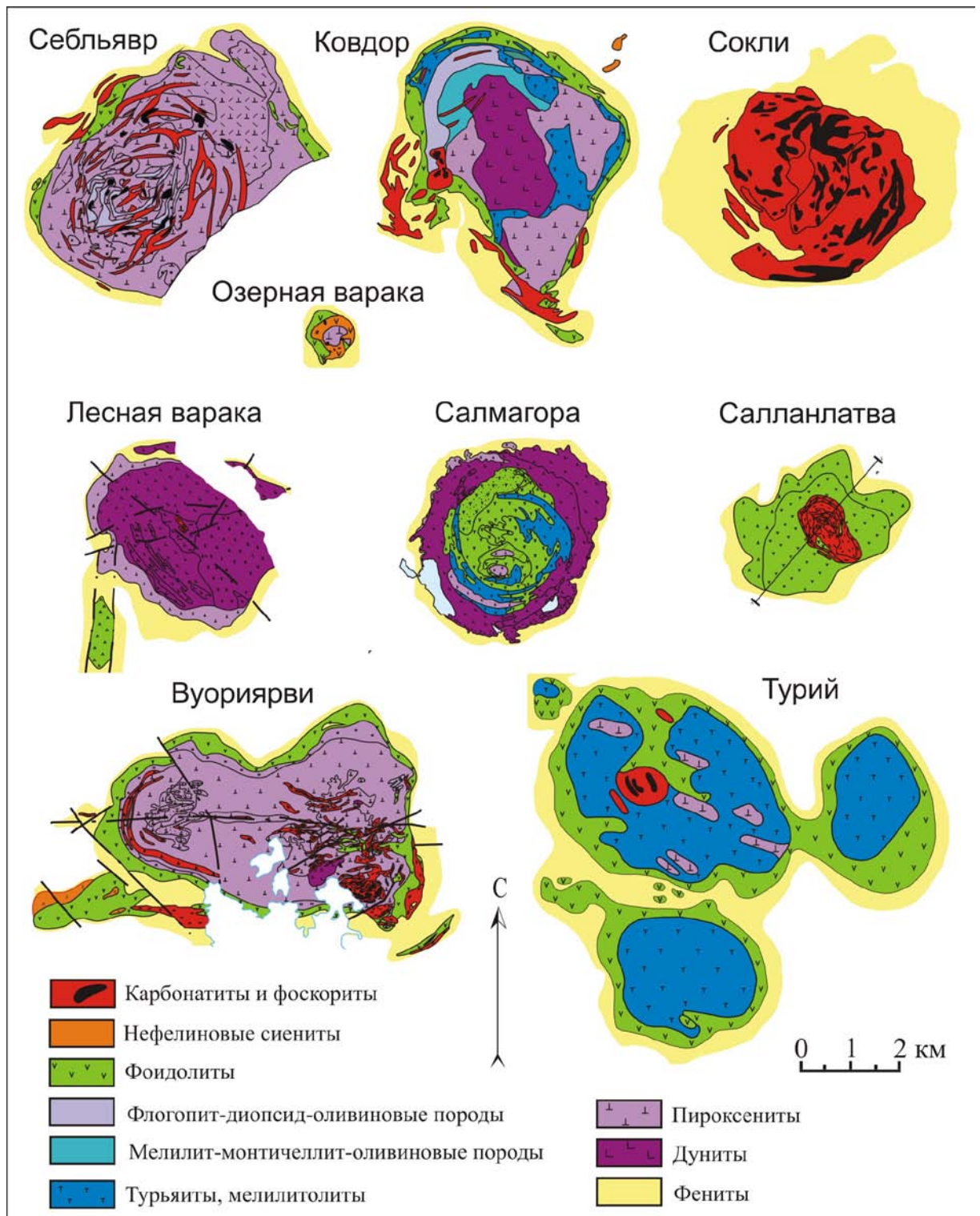


Рис. 1.4. Схематические геологические карты щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексов Кольской провинции По (Арзамасцев и др., 2009, стр. 248) с изменениями и дополнениями по данным (Kogarko et al., 1995; Potter, 2000; Афанасьев, 2011).

диаметром 8 км. Около 10 % вулканогенно-осадочных ловозерской и контозерской свит составляют карбонатитовые туфы и лавы. Интрузивные породы по последним данным (Петровский и др., 2011), представлены

дифференцированной серий щелочно-ультраосновных пород от оливинитов до нефелиновых сиенитов и пуласкитов.

Ковдорский массив площадью 40.5 км², расположенный в юго-западной части Кольского полуострова и внедрившийся в гнейсы Беломорского блока, характеризуется штокообразной формой и концентрически зональной структурой. Центральное ядро массива сложено оливинитами, которые окружены оливин-клинопироксеновыми, флогопит-клинопироксеновыми и клинопироксеновыми породами, включая гигантские пегматитовые тела с кристаллами оливина, клинопироксена и флогопита метровых размеров, а периферийная часть состоит из ранних ийолит-мельтейгитовых и поздних ийолит-уртитовых и мелилитсодержащих пород. В юго-западной части массива между оливин-клинопироксеновыми и ийолитовыми породами залегает небольшое (1.2 x 0.8 км) тело апатит-форстеритовых пород, кальцит-апатит-флогопит-магнетитовых фоскоритов, ранних кальцитовых и поздних доломитовых карбонатитов, называемых рудным комплексом. Далее к западу и юго-западу кальцитовые карбонатиты образуют жилы и штокверковые зоны среди фенитизированных вмещающих пород.

Массив Сокли находится в Финской Лапландии, примерно в 50 км на северо-запад от Ковдорского. Вмещающими являются архейские гранито-гнейсы, сланцы и ультраосновные породы. Площадь массива, представляющего крупнейшее в Кольской провинции проявление карбонатитов и фоскоритов, около 20 км². Согласно (Vartianen & Paarma, 1979), это концентрическая интрузия с фоскорит-карбонатитовым ядром, окруженным мощным фенитовым ореолом. Магматические породы большей частью претерпели интенсивный метасоматоз, изменены пневматолитовыми и гидротермальными процессами. Здесь также закартирована серия лампрофировых даек, напоминающих кимберлиты. Главные рудные минералы – магнетит, апатит и пирохлор.

Массив Озерная варака представляет собой изометричное зональное тело размером 0.8 х 1 км, прорывающее архейские биотито-плагиоклазовые гнейсы Терского блока. Его центральное ядро, составляющее приблизительно 25% площади комплекса, сложено грубозернистыми клинопироксеновыми породами с нефелином, титаномагнетитом, перовскитом, иногда с апатитом, амфиболом и шорломитом. Ядро окружено промежуточной кольцевой зоной шириной до 0.2 км, сложенной ийолит-уртитам. В западный периферийной части комплекса выделен участок мелкозернистых ийолит-мельтейгитов, местами включающих небольшие блоки клинопироксенитов с характерными реакционными оторочками и брекчии. Жилы эгирин-кальцитовых и флогопит-кальцитовых карбонатитов и дайки ийолит-порфиоров, фельдшпатоидных сиенитов, мончикитов и тингуаитов пересекают породы массива и фенитизированные гнейсы в контактовом ореоле, мощностью 200 -300 м.

Массив Лесная варака площадью 10 км² также располагается в пределах Терского блока и представляет собой штокообразное тело, наиболее распространенными породами которого являются оливиниты, слагающие до 85 % площади массива. Среди оливинитов встречаются рудные (с титаномагнетитом и перовскитом) и безрудные разности, пересеченные жилами мелкозернистых ийолитов, грубозернистых ийолит-пегматитов, тремолит-доломитовых пород, доломитовых карбонатитов и более поздними дайками тингуаитов. В юго-западной приконтактной части массива оливиниты окаймлены узкой (шириной до 200 м) зоной клинопироксенитов. В зоне контакта вмещающие архейские гнейсы превращены в типичные эгирин-полевошпатовые фениты.

Салмагорский массив представляет собой шток 5 х 6.5 км в поперечнике, прорывающий архейские гнейсы северо-западной части Терского блока. В зоне контакта гнейсы фенитизированы. Массив характеризуется отчетливо зональной структурой. Его периферийная часть

сложена оливинитами и клинопироксенитами, с повышенной концентрацией титаномагнетита и перовскита в некоторых местах. Внутреннее ядро массива образовано неоднородными по текстуре и составу породами, среди которых наиболее распространены грубозернистые ийолиты, мельтейгиты и уртиты. В юго-западной части между ядром и внешней зоной расположены мелилитсодержащие породы: мелилититы, амфибол-флогопит-мелилитовые породы, турьяиты и др. В пределах массива, главным образом в его центральной части, встречаются жилы и гнезда кальцитовых и доломит-анкерит-кальцитовых карбонатитов.

Массив Салланлатва располагается в толще протерозойских метадиабазов, в непосредственном контакте со щелочными породами превращенных в фениты. Это концентрически-зональная многофазная интрузия центрального типа площадью 9 км², около 83 % которой занимают фойдолиты (мельтейгиты по периферии, ийолиты и уртиты, слагающие внутреннюю зону). Центральная карбонатитовая часть массива также имеет зональное строение. Узкое внешнее кольцо сложено сближенными жилами и неправильной формы телами кальцитовых карбонатитов, а в центре преобладают доломит-анкеритовые и доломит-сидеритовые карбонатиты.

Массив Вуориярви, находящийся в северной Карелии, имеет размеры 3.5 x 5.5 км, прорывает архейские гнейсы Беломорского блока, фенитизированные в зоне контакта и также характеризуется концентрически зональным строением. Центральное ядро сложено клинопироксенитами, занимающими около 60 % площади массива, и окружено 500-метровой зоной нефелинсодержащих клинопироксенитов и периферическим кольцом ийолитов шириной от 10 до 500 метров. В восточной части массива клинопироксениты ядра прорваны субвертикальным штоком фоскоритов. Фоскориты, в свою очередь, прорваны жилами кальцитовых и доломитовых карбонатитов.

Маломощные тела фоскоритов и отдельные жилы карбонатитов мощностью до 50 метров и протяженностью до 1 км наблюдаются в разных частях массива и во вмещающих породах.

Турьинский комплекс расположен на южном берегу Кольского полуострова. Вмещающие породы представлены раннепротерозойскими гранитоидами Терского блока, перекрытыми позднепротерозойскими кварцито-песчаниками и алевролитами. Комплекс включает несколько изометричных в плане массивов общей площадью около 40 км², являющихся, по-видимому, апофизами единого интрузива. Все массивы имеют сходную, концентрически зональную структуру. Внешние зоны сложены ийолит-мельтейгитами, содержащими включения нефелиновых клинопироксенитов, а центральные ядра состоят из мелилитсодержащих пород - в основном ункомпагритов и турьяитов, реже, окаитов и мелилитолитов. В центре наибольшего по площади массива имеется шток фоскоритов площадью около 1 км², пересеченный жилами кальцитовых и доломитовых карбонатитов. Наиболее поздними образованиями комплекса являются жилы оливиновых меланефелинитов, мелилититов, мончикитов и других пород дайковой серии. Ширина зон фенитизации - от 0.2 до 1.5 км.

1.4. Ультрамафит-мафитовые формации

Газовые компоненты изучались в породах и рудах печенгского, аллареченского, мончегорского, ловнозерского, нясюккско-райненчоррского и порьяреченского комплексов и Федорово-Панского интрузива (Нивин и Чашин, 1996; Нивин и др., 2002), относящихся к пяти протерозойским рудоносным базит-гипербазитовым формациям Кольской провинции, краткая характеристика которых дана ниже главным образом по (Магматические..., 1985).

Гипербазитовая формация наиболее широко развита на северо-западе региона, где представлена типовым аллареченским комплексом,

включающим около 400 интрузий. Массивы мощностью от 10 до 300 м и протяженностью 200 – 500, редко до 1000 м, сложены, в основном, одной-двумя разновидностями пород – оливинитами, гарцбургитами (преобладают), ортопироксенитами, а также образованными по ним метаморфическими породами пестрого состава.

Перидотит-пироксенит-габброноритовая формация (расслоенных интрузий) концентрируется в виде двух поясов, пространственно сопряженных с палеопротерозойской Печенга-Имандра-Варзугской рифтогенной структурой и представлена, в частности, мончегорским комплексом и Федорово-Панским интрузивом. Для массивов характерно широкое разнообразие пород, среди которых дуниты, гарцбургиты, ортопироксениты, нориты, габбронориты, анортозиты, часто образующие зоны переслаивания.

Лерцолит-вебстерит-габброноритовая формация представлена примерно 200 разного размера (от десятков метров до 600 x 1500 м), линзовидной, изометричной или неправильной в плане формы интрузиями ловнозерского комплекса в западной части Кольского полуострова. Интрузии дифференцированы в той или иной степени, сложены лерцолитами, вебстеритами (частью оливиновыми и плагиоклазовыми) и габброноритами.

В состав печенгского комплекса, представляющего габбро-верлитовую формацию, входит около 300 массивов линзовидной и факолитобразной формы, дифференцированных от верлитов до габбро. Мощность массивов варьирует от 20 – 50 до 500 – 700 м, протяженность – от 100 – 200 м до 2 – 3 км.

Представителями клинопироксенит-верлитовой формации являются нясюккско-райненчоррский и порьяреченский комплексы, состоящие из концентрически-зональных интрузий размером до 5.5 x 1.1 км и дайками мощностью от 10 до 100 м при протяженности 2 – 4 км. Наиболее крупные

интрузии дифференцированы от оливинитов до клинопироксенитов, дайки сложены преимущественно клинопироксенитами.

Печенгский комплекс является наиболее продуктивным в отношении медно-никелевого оруденения. Такую же рудную специализацию имеют аллареченский, мончегорский и ловнозерский комплексы. В нясюкско-райненчоррском комплексе известны лишь незначительные проявления медно-никелевых руд. Для порьяреченского комплекса характерно титаномagnetитовое оруденение с апатитом. С Федорово-Панским интрузивом связаны платинометалльные месторождения малосульфидного типа.

1.5. Западно-Панский гипербазит-базитовый массив

ЗПМ является центральным из трех крупных структурных блоков раннепротерозойского (2501-2447 млн. лет - Баянова и др., 1994) Федорово-Панского расслоенного ультрамафит-мафитового комплекса в северо-восточной части Балтийского щита. Обозначенные ранее перспективы этого комплекса в отношении комплексного платинометалльного оруденения малосульфидного типа (Митрофанов и др., 1999; Додин и др., 2000) к настоящему времени стали реальностью (Корчагин и Субботин, 2008; Корчагин и др., 2009). Формирование Западно-Панского массива (ЗПМ), как и всего ФПИ, связывается с обширным мантийным плюмом (Митрофанов и др., 2004; Смолькин и др., 2009). По совокупности имеющихся данных (Митрофанов и др., 1995₂; Додин и др., 2000; Латыпов и Чистякова, 2000; Митрофанов и др., 2002, 2004; Габов и др., 2007; Корчагин и Субботин, 2008; Корчагин и др., 2009 и др.) массив представляет собой пластовое тело протяженностью около 30 км, юго-западного падения под углами 30-40°, максимальной мощностью 3840 м и занимает межформационное положение на границе архейских образований и зоны карелид Имандра-Варзуга (рис. 1.5). Сложен он преимущественно мелко- и среднезернистыми габброноритами массивной,

иногда пятнистой текстуры, местами слабо рассланцованными. Комплексное сульфидное Cu-Ni и ЭПГ оруденение сосредоточено, в основном, в двух интенсивно расслоенных горизонтах – Нижнем (НРГ) и Верхнем (ВРГ), мощностью, соответственно, 40 – 80 и 100 – 150 м. Выше последнего по разрезу залегает горизонт ритмично переслаивающихся оливинсодержащих пород (ОГ). Кроме того, в пределах габброноритовой зоны (ГНЗ) выявлены многочисленные слои и линзообразные тела магнетитовых габбро, а также встречаются небольшие линзы габброидов, норитов и, редко, анортозитов. Обычно ГНЗ разделяется на нижнюю (НГНЗ), среднюю (СГНЗ) и верхнюю подзоны, включающие габбронориты, соответственно, ниже НРГ, между НРГ и ВРГ и выше ОГ.

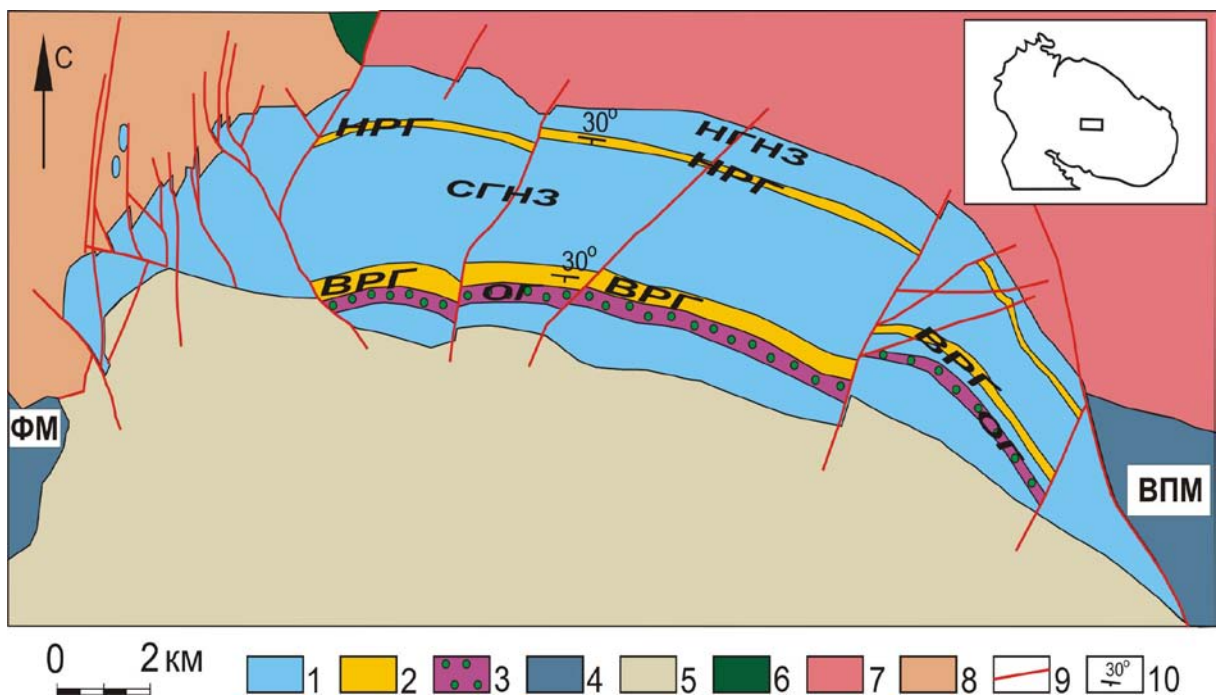


Рис. 1.5. Упрощенная схема геологического строения Западно-Панского массива

По (Корчагин и др., 2009), с изменениями. ЗПМ: 1 – габброноритовая зона (НГНЗ и СГНЗ – нижняя и средняя ее части), 2 – нижний (НРГ) и верхний (ВРГ) расслоенные платиноносные горизонты, 3 – оливинсодержащий горизонт; 4 – Федоровотундровский (ФМ) и Восточно-Панский (ВПМ) массивы Федорова-Панского комплекса; 5 – раннепротерозойские вулканогенно-осадочные породы зоны Имандра-Варзуга; 6 – габбро-анортозиты Цагинского массива; 7 – щелочные граниты массива Белых тундр; 8 – диорито-гнейсы архея; 9 – разрывные нарушения; 10 – элементы залегания расслоенности.

НРГ представляет собой пачку ритмично чередующихся линз и пластов мощностью от 7 – 10 см до нескольких метров, сложенных основными породами различного состава: габброноритами, габбро, норитами, анортозитами, плагиопироксенитами. В большинстве из них плагиоклаз, представленный лабрадором или битовнитом и обычно окрашенный в бурый цвет оксидами железа, является кумулусной, а в плагиопироксенитах и меланократовых норитах – интеркумулусной фазой. Энстатит и авгит могут находиться как в кумулусе, так и в интеркумулусе. В отдельных локальных зонах появляются амфиболы, такие как актинолит, чермакит, эденит и паргасит, иногда ассоциирующие с гранатом альмандинового состава. В небольших количествах в породах НРГ встречаются также биотит, апатит, пренит, пумпеллиит, клинохлорит, стильбит, альбит, калиевый полевой шпат. Рудная минерализация чаще всего связана с лейкократовыми разновидностями пород, однако четкого петрографического контроля оруденения не наблюдается. Сульфиды и ассоциирующие с ними минералы ЭПГ (элементов платиновой группы) развиваются в интерстициях между зернами плагиоклаза вместе с кварцем, клиноцоизитом, амфиболами, биотитом. Размер сульфидных вкрапленников, обычно не превышающих 1-2 % от объема породы, достигает первых миллиметров.

Породы верхнего расслоенного горизонта во многом сходны с породами нижнего. В основании его залегает серия линз анортозитов и лейкогаббро, выше по разрезу - пачка переслаивающихся габбро-норитов, лейкократовых габбро и анортозитов. Распространены здесь также линзы средне- крупнозернистых лейкократовых норитов и габбро-норитов, мезократовых норитов, на отдельных локальных участках встречаются альбит-кварцевые и хлорит-эпидотовые метасоматиты. В породах ВРГ наблюдается амфиболизация (актинолит, антофиллит, куммингтонит), соссюритизация и серицитизация плагиоклаза, хлоритизация и окварцевание. Отмечено образование лизардитового бастита по энстатиту.

Однако первичная структура магматической породы сохраняется в подавляющем большинстве случаев. Сульфидная минерализация с ЭПГ оруденением в ВРГ связана главным образом с анортозитами, а также с граничащими с ними породами – габбро-норитами, норитами.

Постмагматические минералы, с которыми в большинстве случаев ассоциируют сульфиды и ЭПГ, в породах обоих расслоенных горизонтов являются преимущественно продуктами аутометасоматических преобразований (Рундквист, 1999; Волошина и др., 2008).

Вопрос об источнике рудной минерализации массива, в первую очередь, ЭПГ, остается открытым. Поскольку мантийный генезис родительских для ЗПМ расплавов сомнений, по-видимому, не вызывает (Смолькин, 1997; Богомолов и др., 2002 и др.), этот же источник можно предполагать как для рудных, так и флюидных компонентов. С другой стороны, происхождение рудоносной магмы ЗПМ, как и других палеопротерозойских расслоенных комплексов Балтийского щита, связывается с ассимиляцией высокотемпературными мантийными расплавами архейских супракрустальных пород, в частности, сульфидоносных метаосадков, обогащенных рудными компонентами, а также хлор- и серу-содержащими флюидами (Шарков и Богатилов, 1998; Шарков и Дюжиков, 2008; Волошина и др. 2008; Смолькин и др., 2009). В пользу последней точки зрения как будто бы свидетельствует связь рудной минерализации ЗПМ с содержанием в породах рассеянного некарбонатного («органического») углерода, CH_4 и H_2S (Докучаева и Припачкин, 1993; Нивин и др., 2002; Нивин и др., 2009). Что касается механизма формирования ЭПГ оруденения, не смотря на многочисленные свидетельства участия флюидов и постмагматических процессов в рудообразовании, предпочтение отдается магматической модели концентрирования платинометальной минерализации, по крайней мере, в Нижнем расслоенном горизонте (Корчагин и Субботин, 2008; Корчагин и др., 2009).

1.6. Кимберлитовая трубка «Ермаковская-7»

По данным (Калинкин и др., 1993; Калинкин и Поляков, 1997 и др.) трубка «Ермаковская-7» является одной из двух алмазоносных трубок Ермаковского кимберлитового поля, включающего около 60 взрывных объектов и относящегося к Терскобережному кимберлитовому району в южной части Кольского полуострова, имеет размеры в плане 100 x 100 м и состоит преимущественно из субкратерной и жерловой фаций слюдяных кимберлитов (рис. 1.6).

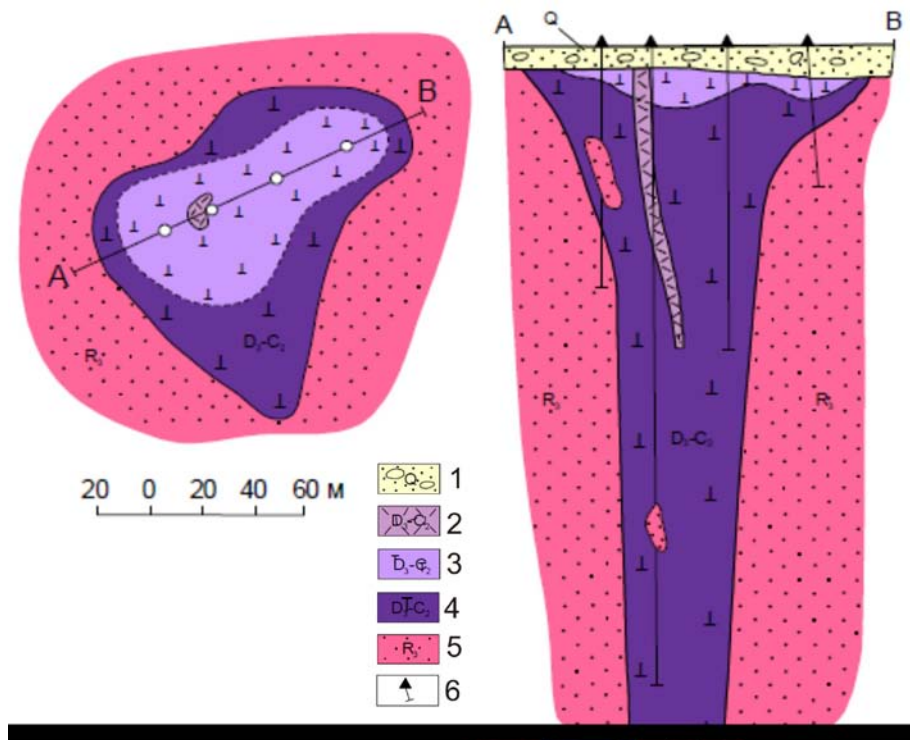


Рис. 1.6. Геологическое строение трубки «Ермаковская-7» (Ustinov et al., 2008, с незначительными изменениями по (Калинкин, Поляков, 1997)
1 – четвертичные отложения; кимберлиты: тетраферрифлогопит-карбонат-оливиновые (2), флогопит-оливиновые мелкозернистые субкратерной фации (3) и средне-крупнозернистые жерловой фации (4); 5 – верхнерифейские песчаники; 6 – буровые скважины.

Пластообразная толща субкратерной фации в верхнем раструбе мощностью до 20 м представлена мелкозернистым флогопит-оливиновым кимберлитом голубовато-серого цвета порфировой структуры. Переход к кимберлиту жерловой фации, содержащим включения округлой формы

оливинового кимберлита, постепенный, на расстоянии 1 – 3 м. Центральная часть трубки прорвана серией крутопадающих жил тетраферрифлогопит-карбонат-оливинового кимберлита. Из минералов-спутников алмаза выделены пироп, хромпироп и хромшпинелиды. В двух технологических пробах трубки «Ермаковская-7» обнаружен 131 алмаз. Размер кристаллов, в большинстве случаев октаэдрической формы, от 0.1 до 1.0.мм. Преобладают мелкие (0.1 – 0.2 мм) индивиды, однако наличие осколков свидетельствует о возможном раскалывании более крупных зерен. Алмазы бесцветны, обладают сине-голубой люминесценцией.

Глава 2. ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Для лабораторной подготовки к анализам и собственно анализов газовой фазы всех форм нахождения, измерения изотопного состава газовых компонентов использовались как обычные (заводского изготовления) приборы и оборудование, так и оригинальные, разработанные в ГИ КНЦ РАН, в основном, предшественниками.

Сопутствующие исследования, например, радиоактивности образцов, анализы химического состава пород и минералов, включая определение содержаний K, Li, U, Th, проводились по стандартным методикам в специализированных лабораториях. Известным, проверенным временем полумикрометодом сжигания образца в токе кислорода (Коршун и Климова, 1947) проводилось и определение содержания углерода в породах. При предварительной обработке порошка породы кислотой, определялась некарбонатная форма углерода ($C_{нк}$). Анализ общего углерода ($C_{общ}$) осуществлялся без кислотной обработки. Карбонатный углерод (C_k) рассчитывался как разница между общим и некарбонатным.

Статистическая обработка полученных данных, графическое их представление осуществлялись также, в основном, с применением стандартных компьютерных программ. Не тривиальный подход, а именно, метод фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС), основанный на представлениях о необратимости пространственно - временной эволюционной динамики реальных систем на всех уровнях иерархии (Тимашев, 2007) был использован лишь при обработке временных рядов хода молекулярного водорода (Тимашев и др., 2011). Сущность метода заключается в придании информационной значимости корреляционным взаимосвязям, которые реализуются в последовательности нерегулярностей хаотических составляющих исследуемых сигналов – всплесков, скачков, изломов производных различных порядков. Эти нерегулярности выступают как носители информации на каждом уровне иерархической организации исследуемой эволюционной динамики, для

которой, в соответствии с парадигмой самоорганизованной критичности, постулируется перемежаемый характер – последовательное чередование резких изменений величин динамических переменных на малых интервалах времени и относительно небольших вариаций этих значений на протяженных интервалах.

Что касается полевых и натурных (в горных выработках рудников) газометрических исследований, то, учитывая слабую разработанность методов изучения газоносности кристаллических пород и связанных с ними месторождений рудных полезных ископаемых (в отличие от газовых угольных и соляных шахт), приходилось при участии и помощи коллег (на первых этапах под руководством и по разработкам С.В. Икорского) модифицировать и адаптировать к конкретным условиям известные приемы и способы наблюдений.

2.1. Экстракция газовой фазы из флюидных включений

Применение того или иного метода изучения газов из флюидных микровключений (окклюдированных) в образцах во многих случаях (в зависимости от типа породы/минерала) влияет на получаемые данные по удельному содержанию и соотношениям газовых компонентов. Обычно, например (Миронова и др., 1985; Миронова, 2010), выделяют две группы таких методов: деструктивные и не деструктивные. Из основных, к первым, являющимися валовыми, относятся газовая хроматография и масс-спектрометрия, а ко вторым (точечным) – микротермометрия и раман-спектроскопия. При использовании валовых методов деструкция образцов для вскрытия флюидных включений может осуществляться механическими или термическим способами. Каждый метод и его разновидности имеет свои, причем неодинаковые по отношению к разным газовым компонентам, преимущества, ограничения и недостатки. Поэтому содержания индивидуальных летучих соединений, полученные с использованием разных способов экстракции и методов анализа, как в

отдельных образцах, так и средние (из сотен анализов) существенно различаются (Миронова и др., 1985, 1992; Миронова, 2010). Степень совпадения результатов зависит от особенностей конкретных образцов, которыми и определяется выбор того или иного подхода. Считается, что в большинстве случаев валовые анализы правильнее отражают среднее содержание флюидных компонентов. Поскольку несоответствия результатов анализа одного и того же образца различными методами могут превышать таковые в анализах разных образцов, выполненных одним методом, корректное сравнение состава и содержания флюидов в породах разных комплексов возможно только, когда исследования проводились по единой методике. В силу ряда причин и обстоятельств подавляющее большинство анализов ОГ в породах щелочных, особенно нефелин-сиенитовых, и карбонатитовых комплексов Кольской провинции, выполнено на газовых хроматографах, а вскрытие включений осуществлялось путем механического измельчения образцов (Петерсилье, 1964; Икорский и Евецкая, 1975; Икорский и др., 1992). Способ термической экстракции флюидов использовался намного реже (Каржавин, 1976; Готтих и др., 2006; Кривдик и др., 2007; Кульчицкая и др., 2007, 2009), в частности, из-за присутствия в породах легко летучих конденсированных органических соединений (Петерсилье, 1964; Флоровская и др., 1968; Чуканов и др., 2006; Ермолаева и др., 2008).

Нами применялись два, неоднократно описанные ранее (например, Петерсилье, 1964; Устройство..., 1989; Икорский и Степанова, 1990; Икорский и др., 1992) варианта механического измельчения образцов для экстракции газовых компонентов из пород и минералов. В первом случае газ извлекался из больших (200 – 350 г) навесок с помощью шаровой вакуумной мельницы и ртутной откачивающей установки. Дробление образца осуществлялось в специальных, предварительно вакуумированных до 1,3 Па герметичных стаканах из нержавеющей стали объемом 580 см³, помещаемых в обойму виброистирателя, в течение 20 минут. Мелющими

талами служили стальные шары диаметром 20 – 22 мм. При загружаемой в стакан фракции $-10 +1$ мм около 60 - 70% пробы измельчалось до частиц размером 0,05 мм. После измельчения образца выделившийся газ откачивался на ртутной установке, схема которой приведена в (Икорский и др., 1992), и затем с помощью шприца вводился в хроматограф.

Для изучения газов в малых навесках С.В. Икорским была создана установка, состоящая из газового хроматографа и виброизмельчающей камеры, приводимой в действие электромагнитным вибратором переменного тока (Устройство..., 1989). Виброкамера включается в линию газа-носителя хроматографа с помощью кранов-переключателей потоков и гибких трубопроводов. Перед измельчением образца виброкамера продувается газом-носителем или газом того же состава из отдельного баллона. Вес измельчаемой пробы 0.5 – 1 г, размер фракции $-0.6+0.2$ мм. После измельчения переключателем потоков газ-носитель направляется в камеру и вымывает выделившиеся газы в хроматографическую колонку.

Экстракция газов путем нагревания образцов осуществлялась в ограниченных объемах (Кривдик и др., 2007; Кульчицкая и др., 2009; Нивин и др., 2009₁). Подробное описание этой методики приведено в (Кульчицкая и др., 1992; Кульчицкая, 2009). Обычно используют промытую водой фракцию 0.5-1 мм, высушенного и раздробленного в чугунной ступке образца. Навеску (0.3-0.6 г) помещали в стеклянную ампулу-реактор и ступенчато нагревали до 1050 или 850⁰С. Через каждые 200⁰С подъема температуры анализировался полный состав продуктов пиролиза. Соответственно, для каждой пробы получали по 5 составов, которые характеризуют пиролизный газ в рамках одного из температурных интервалов, а в сумме – состав пиролизного газа от 50 до 1050⁰С (850⁰С). На каждую ступень отводится фиксированное время нагрева – 5 минут. Особенность данной методики состоит в том, что продукты пиролиза не накапливаются в реакторе, а выносятся газом-носителем из горячей зоны и собираются в криоловушке – полуметровой колонке с полисорбом,

погруженной в жидкий азот. Таким образом, взаимодействие между компонентами образованной газовой смеси сводится к минимуму. Криоловушка действует аналогично запирающему вентилю. Все газовые компоненты, в том числе и метан, стабильно удерживаются в криоловушке сорбентом. Постепенный нагрев криоловушки приводит к разделению компонентов по температуре плавления, последовательному поступлению оттаявших газов в хроматограф и их дальнейшему разделению на рабочей колонке. Использование криоловушки дает возможность определять из одной навески почти все газовые компоненты, выделяющиеся при пиролизе минералов.

2.2. Хроматографический анализ газов и сопоставление основных валовых способов их извлечения

Газы, извлекаемые из флюидных включений измельчением образцов, анализировались на лабораторных хроматографах, в основном, РЕ F-30 и ЦВЕТ-102 в Геологическом институте КНЦ РАН (Икорский и др., 1992). На этих же приборах выполнялся анализ проб диффузно-рассеянных и свободно выделяющихся газов, атмосферы горных выработок и подпочвенного воздуха. Наряду с азотом и кислородом, в той или иной (трудно устанавливаемой) части воздушными, в большинстве случаев определялись содержания CH_4 , H_2 , C_2H_6 и He , постоянно присутствующих в природных газах всех форм нахождения, реже - CO и CO_2 . Минимальные определяемые концентрации индивидуальных газов несколько варьировали в зависимости от типа хроматографа и используемого сорбента, составляя, в среднем, (в процентах по объему) 0.0005 и 0.00005 для метана и этана, соответственно, 0.00032 и 0.00045 для водорода и гелия, 0.013 и 0.042 для оксида и диоксида углерода. Средняя квадратичная ошибка анализа отдельных компонентов составляла 0.4 - 0.8, коэффициент вариации колебался от 2.7 до 4.6 %.

Анализ газов, выделенных нагреванием образцов, проводился на хроматографе ЛХМ-8Мд в Институте геохимии, минералогии и

рудообразования (ИГМР) НАН Украины в Киеве. Совместно с сотрудниками этого института, а также ЦНИГРИ (Москва) была выполнена методическая работа по сопоставлению результатов изучения метана, как важнейшего и в то же время достаточно надежно определяемого компонента газовой составляющей пород щелочных комплексов, экстрагируемого из образцов измельчением и нагреванием (Кульчицкая и др., 2009). Ниже, в таблице 2.1 приведены основные условия подготовки и анализа проб в разных лабораториях.

Таблица 2.1

Параметры используемых методик

	Нагревание		Измельчение	
	ИГРМ	ЦНИГРИ	ГИ КНЦ	ЦНИГРИ
Газ-носитель	Гелий			
Детектор	Катарометр	Пламенно-ионизационный		
Размер фракции, мм	-0,63 +0,25 -1 +0,5	-0,63 +0,25	-10 +1 -0,63 +0,25	-0,63+0,25
Навеска, г	0,5 - 0,7	0,5	200 - 350 0,5-1,0	0,5
Температура десорбции воздуха, °С	50- 60	110	20 - 25	110
Время десорбции воздуха, минут	20	10	Не фиксировалось	10
Температура нагревания / истирания пробы, °С	250 - 450 - 650 -850	500	20 - 25	100
Время нагревания / истирания пробы, мин	5	5	20	7
Ввод продуктов экстракции в хроматограф	Через криоловушку	Краном-дозатором	Шприцом, краном-дозатором	Краном-дозатором

Оказалось, что степень расхождений между данными нагревания и дробления зависит не только от особенностей применяемой методики, но и от газонасыщенности образцов. Так, в пробах Хибинского и Ловозерского массивов, количество метана, извлеченного пиролизом, в среднем на 30 % меньше полученного при измельчении. Для образцов, отобранных на Украинском щите, наблюдается обратная картина: выход метана после

нагревания в среднем в 3 раза больше, а в отдельных пробах - на порядок. Объясняется это разными формами нахождения CH_4 в минералах. Если при измельчении экстрагируется преимущественно молекулярный метан из флюидных включений, то при нагревании к нему добавляется метан, образованный из метильных групп, хемосорбированных поверхностными атомами минерала. Рассмотрены также методические причины и факторы, влияющие на выход метана. Основной вывод заключается в том, что сопоставлять можно лишь результаты анализов, выполненных в совершенно одинаковых условиях. При интерпретации данных, полученных разными методами, должны учитываться ограничения каждого из них.

2.3. Изучение диффузно-рассеянных газов

Эти газы, ранее именовавшиеся сорбированными или остаточными газами открытых микротрещин, большей частью изучались в образцах керна разведочных скважин, помещаемых сразу после выбуривания и подъема на поверхность в герметичные контейнеры из нержавеющей стали (Икорский и др., 1992). Крышка контейнера оборудована отводом с резиновым шлангом и штуцером с прокладкой (также из резины), позволяющими отбирать шприцом пробы газа, выделившегося из образца самопроизвольно с момента его герметизации, и подключаться к откачивающей установке. Вес образцов варьировал от 300 до 800 граммов. Реже использовался керн скважин рудничных служб прогноза и профилактики горных ударов. Извлечение газов из образцов керна через некоторое время (обычно несколько недель) после их отбора проводилось в лабораторных условиях посредством вакуумной (при комнатной температуре) и/или термовакуумной (с подогревом до $70 - 80^\circ \text{C}$) дегазации (Отбор проб..., 1985; Икорский и др., 1992). Вакуум (относительно низкий или более высокий) в дегазационной установке создавался с помощью насоса. В качестве затворной жидкости использовались, соответственно, насыщенный раствор поваренной соли

или ртуть. В ряде случаев из контейнеров откачивался и анализировался газ, выделившийся из образцов самопроизвольно, до принудительного его извлечения.

В небольшом количестве образцов изучались газы закрытых микротрещин, выделяемые путем раскалывания куска керна, помещенного в герметичную, вакуумированную или заполненную разреженным инертным газом камеру (Икорский, 1985).

Важная информация о характере выделения ДРГ из породного массива после нарушения его целостности взрыванием была получена в ходе достаточно длительного эксперимента, начавшегося в горной выработке подземного рудника (Ловозерский массив) и завершившегося в лаборатории. В этом случае непосредственно после взрывания в тупиковом забое штрека отбирались пробы рудничного воздуха, после чего небольшую часть (42 кг) отбитой взрывом горной массы поместили в 38-литровую герметизируемую металлическую емкость (рис. 2.1), поднятую затем на поверхность. Размер обломков пород, представленных фойяитом, уртитом и малиньитом, варьировал от пылеватых частиц до 0.2 м в поперечнике.

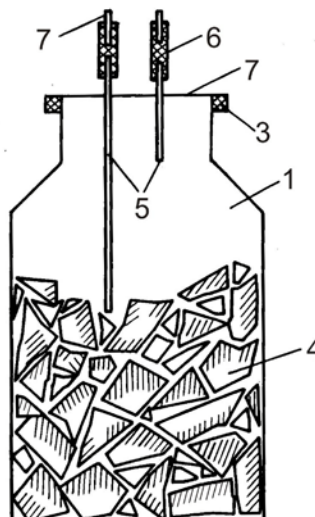


Рис. 2.1. Герметизируемая емкость для изучения дегазации отбитой взрывом горной массы

1 – корпус, 2 – крышка, 3 – уплотнительная прокладка, 4 – куски породы, 5 – металлические трубки, 6 – резиновые шланги, 7 – заглушки.

На второй стадии эксперимента около суток периодически анализировался состав газовой смеси в свободном пространстве емкости без ее разгерметизации. Затем емкость открыли, проветрили в течение нескольких минут при перемешивании обломков породы и снова загерметизировали. Третья стадия опыта длилась две недели. За это время была отобрана еще серия проб изолированной атмосферы емкости. Во всех пробах определялись концентрации природных метана, водорода и гелия, а также оксида углерода, очевидно, техногенного (за счет разложения взрывчатого вещества) происхождения.

В других экспериментах по ходу наблюдений за дегазацией отбитой взрывом породы периодически осуществлялась разгерметизация вмещающей емкости.

2.4. Измерение изотопного состава благородных газов

Используемая методика изучения изотопного состава гелия и аргона была неоднократно опубликована ранее (Каменский и др., 1984; Kamensky et al., 1990; Икорский и Каменский, 1998; Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 2002). Извлечение редких газов из образцов пород и минералов осуществлялось двумя методами - плавлением в высоковакуумной электропечи и механическим измельчением в вакуумированных стеклянных ампулах. В первом случае газ экстрагировался полностью, из всего объема образца ($X_{\text{общ}}$), а во втором - главным образом, из флюидных микровключений в слагающих образец минералах ($X_{\text{фв}}$). Вычитая из первого второе, получали содержания газов в кристаллической матрице образца ($X_{\text{км}}$). Для плавления навеска породы или минерала 0.2 – 0.4 г, раздробленная до 0.25 – 0.6 мм, закладывалась в кассету емкостью до 7 образцов, которая откачивалась до достижения высокого вакуума. После этого образцы последовательно сбрасывались в молибденовый тигель, где в течение 30 минут нагревались до 1700°C. Для выделения газов измельчением фракция 0.25 – 0.6 мм образца массой 1.5 – 2 г вместе с

мельющими стальными роликами и/или шариками помещалась в стеклянную ампулу, которая затем вакуумировалась и отпаивалась. Собственно измельчение производилось на виброустановке. Химически активные компоненты выделенных газов поглощались титан-циркониевыми геттерами. Разделение легких и тяжелых благородных газов осуществлялось с помощью угольных ловушек, охлаждаемых жидким азотом. Содержания и изотопный состав гелия и аргона измерялись на статическом масс-спектрометре МИ-1201. Чувствительность по гелию и аргону – соответственно, 5×10^{-5} и 3×10^{-4} А/торр. Погрешность определения концентраций (методом высоты пика) равнялась 5 % ($\pm 1\sigma$). Отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ при значениях 10^{-6} и 10^{-8} измерялись с ошибками, соответственно, ± 2 и ± 20 %. Погрешность измерения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношения, равного 3000, составляла 0.3 %, а для значения 50000 – 25 %. Объем газа приводился к нормальным условиям.

Захваченная компонента газов количественно оценивалась путем сопоставления общих концентраций изотопов гелия и аргона в породе с теоретически ожидаемыми, рассчитанными исходя из содержания родительских (U, Th, Li, K) элементов, возраста пород и допущения закрытости системы (Mamyrin & Tolstikhin, 1984).

Анализ концентраций урана и тория осуществлялся главным образом в Центральной лаборатории ГП «Невскгеология» лазерно-флуоресцентным и рентгеноспектральными методами с чувствительностью 0.3 и 1 г/т, соответственно. Содержания калия и лития определялись спектрофотометрией с ошибкой ± 10 % в химико-аналитической лаборатории ГИ КНЦ РАН.

Интерпретация газо-геохимических данных основывалась на известных, различной степени достоверности, оценках концентраций и изотопных отношений благородных газов в метеорных водах с растворенным в них атмосферным воздухом, земной коре и субконтинентальной литосферной мантии (Верховский и Шуколюков,

1991; Tolstikhin & Marty, 1998; Burnard et al., 1999; Hu et al., 2004; Gautheron et al., 2005 и ссылки в этих работах). В частности, для перечисленных резервуаров принимались следующие оценки отношений $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ и $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, соответственно: 1.4×10^{-6} , 295.6, $(5-30) \times 10^{-8}$ и 1×10^{-4} (метеорные воды), $(1-7) \times 10^{-8}$, > 40000 , $(1.7 - 20) \times 10^{-4}$ и $4 - 6.4$ (кора), $(0.8 - 1.0) \times 10^{-5}$, < 40000 , $0.1 - 1$ и $0.3 - 3$ (литосферная мантия). Как при интерпретации, так и представлении, особенно, графическом, результатов масс-спектрометрических измерений во многом использовались подходы И.Н. Толстихина.

2.5. Натурные наблюдения в рудничных горных выработках

В горных выработках подземных рудников, отрабатывающих Хибинские апатито-нефелиновые и Ловозерские редкометалльные месторождения, наряду с отбором образцов каменного материала для изучения окклюдированных и диффузно-рассеянных газов, была получена основная часть материалов по составу, характеру и интенсивности выделения, избыточному давлению газов свободной фазы. Следует отметить, что прямых методов надежного определения газонасыщенности магматических пород в отношении свободно (спонтанно) выделяющихся газов не существует. Обычно используют различные косвенные приемы для оценки количества газов, масштабов выделения и избыточного давления в коллекторе, характеристики которого, как правило, также гипотетичны. В нашем случае этот морфотип газов изучался преимущественно шпуровым методом. Суть метода заключается в бурении горизонтального шпура диаметром около 40 мм и глубиной около 2 м в стенке горной выработки и герметизации его тем или иным способом на расстоянии 20-40 см от устья сразу после окончания бурения. Через герметизирующее устройство или цементную пробку проходят одна или две тонких трубки, позволяющих периодически отбирать пробы газовой смеси из изолированной части канала шпура для

последующего анализа, измерять дебит шпура и величину избыточного давления газовой фазы с помощью простых приспособлений. Так, отбор проб осуществлялся в стеклянные бюретки, предварительно заполненные насыщенным раствором хлористого натрия, с помощью оригинального устройства (рис. 2.2), описанного в (Икорский и др., 1992). Наряду с показанными на этом рисунке способами изоляции рабочей камеры шпура в его приустье части использовался герметизатор конструкции С.В. Икорского (рис. 2.3).

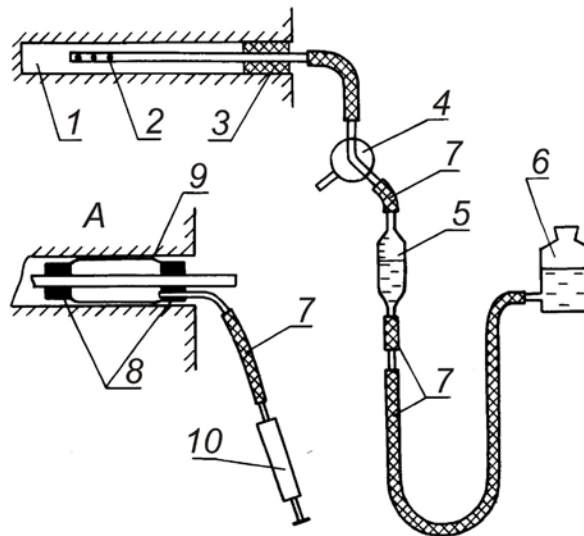


Рис. 2.2. Схема устройства для газометрических наблюдений в шпурах
1 – канал шпура, 2 – металлическая трубка с перфорацией, 3 – герметизирующее уплотнение, 4 – трехходовой кран, 5 – стеклянная бюретка (при измерении дебита – градуированная), 6 – уравнивательная склянка с раствором хлористого натрия; 7, 8 и 9 – резиновые шланги, пробки и манжета; 10 – воздушный насос.

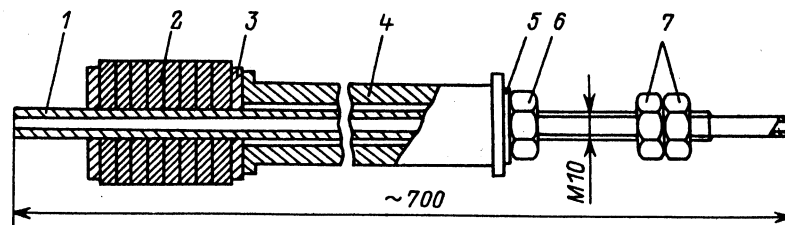


Рис. 2.3. Распорный герметизатор
1 – трубка из нержавеющей стали с приваренным фланцем и резьбой; 2 – набор шайб из вакуумной резины; 3 – скользящая шайба; 4 – толкатель; 5 – шайба; 6 – стягивающая гайка; 7 – удерживающие гайки (по Икорский и др., 1992, стр. 14).

Для изучения неравномерности газовыделения по каналу шпура применялся секционный пробоотборник, позволяющий определять газометрические параметры в любом интервале шпура за исключением коротких призабойного и устьевого участков (рис. 2.4). Определение дебита ГСВ от 10 мл/мин и выше проводилось расходомером типа ротаметра. Для измерения избыточного давления газов выше 0.1 атмосферы применялись стрелочные манометры.

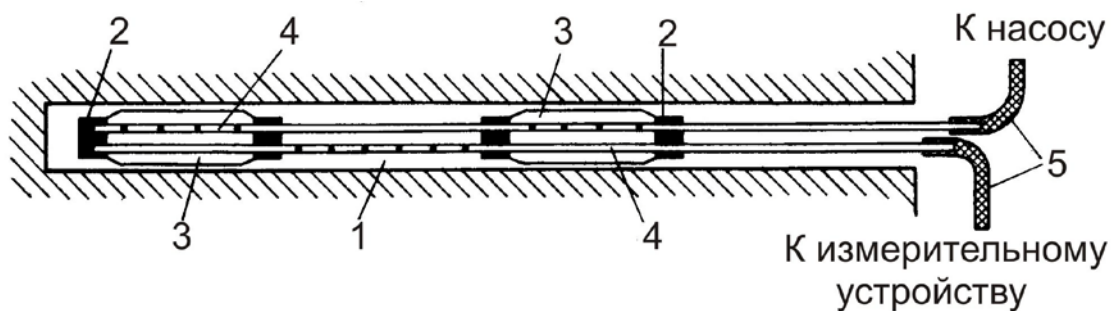


Рис. 2.4. Секционный пробоотборник газов из шпура
1 – канал шпура, 2 и 3 – резиновые пробки и манжеты, 4 – металлические трубки с перфорацией, 5 – резиновые шланги.

Газометрические шпуры использовались также для качественной оценки и сравнения относительной проницаемости породного массива в газонасыщенных зонах и на участках, где газовыделение не было обнаружено. С этой целью герметизировалось несколько близко (0.2 – 0.5 м) расположенных шпуров. В один из них, нагнетательный, подавался сжатый воздух из магистрали под давлением 6 – 7 атмосфер, а в других, приемных, по манометру велось наблюдение за темпом нарастания давления, характеризующим газопроницаемость пород. При этом выявлялись и различия данного параметра по разным направлениям. В случае единственного на участке шпура о проницаемости массива судили по падению созданного давления воздуха. Кроме специально пробуренных для газометрических наблюдений использовались шпуры и скважины, пройденные для других целей, в частности, прогнозные и разгрузочные скважины служб прогноза и профилактики горных ударов.

Для обнаружения фильтрации газов со стенок горных выработок применялось приспособление, представляющее собой металлическую воронку с основанием 350 мм, снабженную штуцером для отбора газовых проб. Воронка герметично закреплялась на стенке на время от 10 до 60 минут. Выделение газов из пород устанавливалось по приращению концентраций не воздушных компонентов в отобранных пробах.

Более общие представления о газоносности пород и масштабах газовыделения, оценки абсолютной и относительной газообильности рудников получали путем массового опробования атмосферы и горных выработок и исходящих вентиляционных струй. В этом случае пробы отбирались путем выливания заполненной соевым раствором бутылки объемом 0.25 л.

2.6. Газовая съемка по подпочвенному воздуху

Пробы подпочвенного воздуха (ППВ) в ходе приповерхностной профильной газовой съемки отбирались из загерметизированных в приустьевой части субвертикальных скважин глубиной от 0.7 до 1.4 м, проходимых вручную в рыхлых отложениях. Технические приемы их проходки по мере накопления опыта постоянно модифицировались. Так, после использования стального бура, стальных же тяжелых бурильных труб диаметром 50 – 60 мм с заостренным концом и соответствующей кувалды (рис. 2.5) стали применяться титановые трубы меньшего диаметра, которые забивались легкой кувалдой или молотком. Вместо водяного насоса для откачки воздуха из скважины был приспособлен поршневой велосипедный насос, предварительно оборудованный оригинальной откачивающей системой, что позволило более качественно проводить отбор проб газовой смеси. Усовершенствована была также и процедура извлечения труб из грунта. Непосредственное опробование ППВ осуществлялось с помощью газоотборника, представляющего собой перфорированную с одного конца латунную

трубку диаметром 8 - 10 мм. Вблизи верхнего конца трубки крепились или резиновые кольца, несколько превышающие в поперечнике диаметр скважины, или набор пробок в виде усеченного конуса, обтянутый резиной. С помощью этих приспособлений достигалась достаточная герметизация скважины, обычно на глубине около 0.2 - 0.3 м от поверхности. Расстояние между скважинами по профилю варьировалось от 100 до 600 м. Для географической привязки газосъемочных скважин использовались GPS навигаторы eTrex Summit и eTrex Vista.



Рис. 2.5. Проходка газосъемочной скважины

В полевых условиях концентрации метана и диоксида углерода в ППВ измерялись переносными оптическими газоанализаторами (интерферометрами) ШИ-11 и Riken-18. Чувствительность этих приборов довольно низкая (0.2 и 0.1 об. %, соответственно), тем не менее, результаты таких измерений позволили составить представление о пространственных вариациях интенсивности газовыделения и, при необходимости, оперативно скорректировать шаг газовой съемки и направление профиля. Содержание молекулярного водорода в подпочвенной атмосфере определялось высокочувствительным (разрешающая способность 0,0001 об. %) портативным газоанализатором ВГ-3, описание которого будет дано в следующем разделе. Хорошо зарекомендовавший себя в процессе мониторинга временных вариаций H_2

в стационарных условиях, для газовой съемки ВГ-3 оказался не столь эффективен как раз из-за высокой чувствительности. Есть основания предполагать, что на его показания влияет не только концентрация водорода, но и изменение инсоляции, барометрического давления, температуры и влажности на поверхности и трех последних параметров в скважине. Наряду с измерением содержаний газовых компонентов в ППВ портативными приборами, из скважины отбирались также в предварительно заполненные насыщенным соевым раствором стеклянные бутылки пробы газовой смеси для последующего хроматографического анализа в лаборатории с определением CH_4 , C_2H_6 , CO_2 . В части проб определялись также H_2 и более тяжелые гомологи метана (до пентанов включительно). Минимальные определяемые концентрации перечисленных газовых компонентов примерно соответствовали или незначительно превышали их средние содержания в чистом атмосферном воздухе.

2.7. Мониторинг хода водорода

Долго назревавшую необходимость длительных режимных наблюдений за динамикой выделения ВУВГ в щелочных массивах удалось реализовать лишь в последние годы и пока только по молекулярному водороду. Этот газовый компонент выбран из-за его высокой подвижности, ожидаемого быстрого отклика даже на слабые изменения состояния породного массива и наличия чувствительного сенсорного датчика, позволяющего автоматизировать измерения. Мониторинг осуществляется с помощью разработанного в СКБ МИФИ газоанализатора ВГ-3 (рис. 2.6). Прибор состоит из чувствительного элемента (ЧЭ) с усилителем, двухканального измерительного модуля и блока питания. Принцип работы ЧЭ основан на изменении электрической емкости пленочной структуры металл-диэлектрик-полупроводник под действием водорода, который сорбируется напыленным на структуру

палладием (Николаев и др., 2007). Сигнал от ЧЭ отображается на жидкокристаллическом индикаторе и с заданным интервалом времени регистрируется в энергонезависимой памяти. Питается газоанализатор от сети 220 в. На случай перебоев (до суток) с электроэнергией, как и в полевых условиях, предусмотрено питание от внешнего аккумулятора. Установка времени, даты и периодичности измерений, чтение (съем) данных осуществляются с ноутбука с помощью прилагаемой программы. Диапазон измерений концентрации водорода в воздухе от 0,0001 до 0,01 об. % (1 - 100 ppm), разрешающая способность - 0,0001 об. %, относительная ошибка $\pm 3\%$, период записи в память – от 1 с до 99 часов.



Рис. 2.6. Внешний вид газоанализатора ВГ-3

В нашем случае оптимальной оказалась запись измерений с дискретностью 5 минут. Газоанализатор может эксплуатироваться при температуре окружающей среды от -20 до $+50$ °C, относительной влажности до 90 % и давлении воздуха от 720 до 780 мм рт. ст. При выборе места для организации станций (пунктов) мониторинга водорода одним из факторов является необходимость обеспечения стабильных режимов температуры и влажности, устойчивого электропитания и сохранности

оборудования. Калибровка сенсора, позволяющая переводить измеряемый в милливольтках сигнал в величины концентрации водорода в единицах ppm, осуществляется производителем с использованием набора водородсодержащих воздушных смесей. Поскольку зависимость между показаниями прибора и измеряемой концентрацией H_2 обычно не линейная, а если и линейная, то не во всем диапазоне измерений, каждый сенсор имеет индивидуальный калибровочный график. Необходимо отметить, что в случае стационарного пункта мониторинга, прибор измеряет не абсолютную величину концентрации водорода, а ее дисперсию (приращение) относительно фона, который может различаться и, скорее всего, различается в разных точках наблюдения.

Первый пункт мониторинга водорода был организован совместно с В. Сывороткиным (МГУ) в Хибинах. Место для этого выбиралось с учетом данных поверхностных газовых съемок. Измерительный модуль и блок питания газоанализатора установлены в полуподвальном помещении на промплощадке рудника, в котором ведется разработка апатито-нефелинового месторождения, а датчик (чувствительный элемент) вынесен в траншею глубиной около 1 м, перекрытую сверху и выходящую за пределы здания. Таким образом, здесь отслеживается временной ход концентрации H_2 в «подпочвенном» воздухе. В геологическом отношении это зона пересечения Центральной кольцевой структуры массива и одного из радиальных разломов.

Вторая станция наблюдения оборудована в тупиковой горной выработке подземного рудника, в котором разрабатываются две пластовые рудные залежи редкометального (лопаритового) месторождения в Ловозерском массиве, в центральной части шахтного поля на горизонте +430 м (~ 300 м от поверхности). В данном случае осуществляется мониторинг концентрации водорода, выделяющегося в атмосферу выработки преимущественно через микротрещины в скальном массиве.

Здесь же расположена сейсмостанция «Ловозеро» Геофизической службы РАН.

С 2011 года мониторинг водорода проводится также за пределами щелочных массивов. Пункт наблюдения был оборудован вблизи сейсмической станции Кольского филиала Геофизической службы РАН, в 18 км от г. Апатиты. Здесь отслеживается ход H_2 в ППВ рыхлых отложений, перекрывающих гранито-гнейсовый комплекс архея.

Глава 3. ВОДОРОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫЕ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ГАЗЫ ХИБИНСКОГО И ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВОВ

Газовая фаза щелочных пород стала привлекать пристальное внимание в середине прошлого столетия, после имевших место вспышек и взрывов горючих газов, выделявшихся из породного массива в атмосферу подземных горных выработок при эксплуатации апатитовых месторождений в Хибинах. Оказалось, что в породах Хибинского и соседнего Ловозерского нефелин-сиенитовых массивов присутствуют необычные для магматических образований газы водородно-углеводородного состава (ВУВГ). В качестве их основных форм нахождения (морфологических типов) обычно рассматривались (1) газы закрытых пор, называемые также микровключенными или окклюдированными (ОГ), находящиеся главным образом в вакуолях флюидных и, редко, расплавных флюидсодержащих микровключений в минералах, и (2) газы свободной фазы (фильтрационные, струйные), или свободных (спонтанных) выделений (ГСВ), самопроизвольно эманулирующие, преимущественно путем фильтрации, из пород при выходе их скоплений или газоподводящих зон на дневную поверхность, а также при вскрытии шпуром, скважиной или горной выработкой (Петерсилье, 1964; Кравцов, Григорук, 1972; Хитаров и др., 1979; Икорский и др., 1992; Nivin et al., 2005₂; Нивин, 2006). В массиве ГСВ чаще всего заполняют системы в той или иной степени связанных микротрещин, а также другие полости в породах. К остаточным данного морфотипа или же «сорбированным» относились газы, которые извлекались термовакuumной дегазацией предварительно загерметизированных образцов керна буровых скважин (Припачкин, Каменев, 1968; Кравцов, Григорук, 1971; Нивин и др., 1991; Икорский и др., 1992). Часть этих газов через некоторое время (недели, месяцы) после герметизации образца выделялась самопроизвольно. В атмосфере подземных горных выработок они создают

сравнительно низкие, превышающие, однако, таковые в воздухе, фоновые концентрации водорода, гелия и метана. Впервые проведенное нами обобщение имеющихся материалов по составу, содержанию, условиям и характеру выделения таких газов показало, что в отличие от ГСВ, они, как и окклюдированные, в тех или иных количествах распространены в породном массиве повсеместно, находятся в замкнутых и полукоткрытых, тонких и субкапиллярных микротрещинах и порах, удерживаясь, в значительной степени, в адсорбированном состоянии, а в их перемещении преобладает диффузионный перенос (Нивин, 2007, 2009₁). Поэтому было предложено относить такие газы к отдельному морфотипу и по аналогии с подобной формой газовой фазы в других геологических обстановках (например, Войтов, 1971) именовать диффузно-рассеянными (ДРГ).

3.1. Окклюдированные (микровключенные) газы

Геохимии газов этой формы нахождения в хибинских и ловозерских породах и минералах посвящены десятки опубликованных работ, в том числе монографии (Петерсилье, 1964; Икорский, 1967; Икорский и др., 1992). Однако лишь недавно удалось собрать в электронном банке данных и систематизировать все накопленные за более чем полвека исследований хроматографические анализы ОГ, выполненные по единой, в общем, методике, с разной степенью полноты (определялись от 2 до 17 компонентов). Извлечение газов для анализа осуществлялось механическим измельчением образцов. После ревизии и отбраковки в базе осталось около 8000 анализов по Хибинам и более 1600 по Ловозерскому массиву. При этом подавляющее большинство ловозерских и примерно пятая часть хибинских образцов были отобраны диссертантом.

3.1.1. Состав и удельное содержание газов в породах и минералах

Главным компонентом в составе окклюдированных газов в рассматриваемых массивах является метан (Петерсилье, 1964; Икорский и

др., 1992 и др.). В подчиненных и микроколичествах постоянно присутствуют H_2 (при низком общем газосодержании часто преобладает), гомологи метана (до пентанов включительно), ненасыщенные УВГ (алкены), N_2 , O_2 и He. Диоксид и, особенно, оксид углерода обнаруживаются далеко не всегда и, как правило, в незначительных концентрациях. Ниже приведены пределы колебаний и средние содержания газовых компонентов в массивах (табл. 3.1), а также средние их содержания и количество образцов по типам пород и комплексам (табл. 3.2). Поскольку разброс содержаний индивидуальных компонентов в большинстве случаев составляет порядки величины, а распределение их не соответствует нормальному закону, в качестве оценки среднего выбрана медиана.

Таблица 3.1

Пределы колебаний и средние (медианы) содержания газов ($см^3/кг$)

	Хибинский массив			Ловозерский массив		
	Мин.	Макс.	Среднее	Мин.	Макс.	Среднее
CH_4	0.00035	365.4	10.0	< 0.0003	100.65	5.48
C_2H_6	< 0.00003	8.61	0.40	0.00014	5.58	0.33
$C_3-C_5^*$	< 0.00001	1.705	0.040	< 0.00001	2.46	0.041
H_2	0.0003	28.0	0.57	0.008	25.15	1.14
He	0.000011	0.71	0.0098	0.0001	0.26	0.0044
N_2	0.018	14.3	0.86	< 0.013	16.05	0.54
O_2	< 0.001	1.84	0.079	0.0034	2.94	0.066
CO	< 0.00013	3.03	0.0072	< 0.00013	0.23	0.0026
CO_2	< 0.0002	69.1	0.02	< 0.0002	7.43	0.007

* $C_3H_8 + nC_4H_{10} + iC_4H_{10} + nC_5H_{12} + iC_5H_{12}$

Сравнение газонасыщенности пород обоих массивов показывает, что в Хибинах выше удельные содержания большинства компонентов, за исключением H_2 (ниже в два раза). Средние суммарные концентрации тяжелых алканов практически равны. Однако следует иметь в виду, что в совокупности анализов ловозерских пород значительно преобладают образцы, отобранные в верхней части дифференцированного комплекса, которая характеризуется относительно низким общим газосодержанием. Потому оценки средних концентраций метана в этом случае, по-видимому,

Таблица 3.2

Средние (медианы) удельные содержания окклюдированных газов в породах Хибинского и Ловозерского массивов

Порода	Содержание, см ³ /кг количество образцов								
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ C ₅	H ₂	He	N ₂	O ₂	CO	CO ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Хибинский массив</i>									
Хибинит	<u>10.9</u>	<u>0.32</u>	<u>0.038</u>	<u>0.53</u>	<u>0.006</u>	<u>0.50</u>	<u>0.07</u>	<u>0.06</u>	<u>0.04</u>
массивный	235	163	142	234	30	74	62	8	76
Хибинит	<u>15.7</u>	<u>0.50</u>	<u>0.05</u>	<u>0.6</u>	<u>0.008</u>	<u>0.47</u>	<u>0.08</u>	<u>0.03</u>	<u>0.06</u>
трахитоидный	235	178	170	318	35	90	71	3	69
Рисчоррит	<u>6.5</u>	<u>0.4</u>	<u>0.05</u>	<u>0.6</u>	<u>0.02</u>	<u>0.85</u>	<u>0.07</u>	<u>0.07</u>	<u>0.07</u>
	779	458	290	779	224	142	141	45	275
Малиньит	<u>10.2</u>	<u>0.6</u>	<u>0.13</u>	<u>0.6</u>	<u>0.01</u>	<u>0.9</u>	<u>0.09</u>	<u>0.08</u>	<u>0.16</u>
	95	46	16	95	32	27	26	3	11
Ювит	<u>23.9</u>	<u>0.7</u>	<u>0.10</u>	<u>0.7</u>	<u>0.023</u>	<u>1.2</u>	<u>0.11</u>	<u>0.15</u>	<u>0.1</u>
массивный	161	115	58	161	93	65	63	2	27
Ювит	<u>7.3</u>	<u>0.61</u>	<u>0.1</u>	<u>0.2</u>	<u>0.03</u>	<u>1.9</u>	<u>0.22</u>	Н.о.	<u>0.22</u> ¹⁸
трахитоидный	55	21	19	55	13	5	5		
Мельтейгит	<u>5.8</u>	<u>0.24</u>	<u>0.05</u>	<u>0.4</u>	<u>0.005</u>	<u>0.51</u>	<u>0.05</u>	<u>0.007</u>	<u>0.07</u>
	109	64	25	108	54	28	28	2	16
Ийолит	<u>7.3</u>	<u>0.43</u>	<u>0.06</u>	<u>0.6</u>	<u>0.007</u>	<u>1.0</u>	<u>0.08</u>	<u>0.01</u>	<u>0.06</u>
массивный	395	233	58	393	288	73	73	12	56
Ийолит	<u>8.7</u>	<u>0.4</u>	<u>0.06</u>	<u>0.4</u>	<u>0.01</u>	<u>0.67</u>	<u>0.05</u>	<u>0.009</u>	<u>0.06</u>
трахитоидный	844	515	300	827	339	149	144	12	258
Ийолит-уртит	<u>8.4</u>	<u>0.4</u>	<u>0.06</u>	<u>0.69</u>	<u>0.01</u>	<u>1.05</u>	<u>0.07</u>	<u>0.003</u>	<u>0.04</u>
	146	97	20	146	116	66	66	2	11
Уртит	<u>13</u>	<u>0.73</u>	<u>0.066</u>	<u>0.7</u>	<u>0.02</u>	<u>1.1</u>	<u>0.1</u>	<u>0.05</u>	<u>0.06</u>
массивный	1193	723	213	1180	805	427	425	19	81
Уртит	<u>10.4</u>	<u>0.33</u>	<u>0.07</u>	<u>0.34</u>	<u>0.011</u>	<u>0.81</u>	<u>0.06</u>	<u>0.03</u>	<u>0.07</u>
трахитоидный	331	72	72	330	83	58	58	8	22
Уртит	<u>27.6</u>	<u>1.2</u>	<u>0.14</u>	<u>0.74</u>	<u>0.027</u>	<u>1.2</u>	<u>0.16</u>	Н.о.	<u>0.05</u>
пегматоидный	52	32	11	52	27	13	13		
Уртит с апатитом	<u>14.8</u>	<u>0.53</u>	<u>0.08</u>	<u>0.59</u>	<u>0.009</u>	<u>1.0</u>	<u>0.08</u>	<u>0.06</u>	<u>0.05</u>
	137	117	44	137	87	82	82	3	20
Уртит апатитовый	<u>8.2</u>	<u>0.86</u>	<u>0.23</u>	<u>0.3</u>	<u>0.035</u>	<u>0.64</u>	<u>0.08</u>	<u>0.004</u>	<u>0.4</u>
	33	13	5	33	11	10	10	9	5
АНР ¹⁾	<u>5</u>	<u>0.14</u>	<u>0.016</u>	<u>0.275</u>	<u>0.002</u>	<u>0.565</u>	<u>0.06</u>	<u>0.056</u>	<u>0.027</u>
сетчатая	31	16	2	30	10	8	81	1	9
АНР	<u>2.0</u>	<u>0.1</u>	<u>0.01</u>	<u>0.29</u>	<u>0.004</u>	<u>0.51</u>	<u>0.06</u>	<u>0.003</u>	<u>0.06</u>
полосчатая	328	221	54	324	203	179	177	36	54
АНР	<u>1.4</u>	<u>0.09</u>	<u>0.005</u>	<u>0.27</u>	<u>0.005</u>	<u>0.26</u>	<u>0.04</u>	Н.о.	<u>0.06</u>
блоковая	22	20	3	22	18	16	16		

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
АНР массивная	<u>1.06</u> 121	<u>0.06</u> 70	<u>0.006</u> 21	<u>0.23</u> 121	<u>0.005</u> 76	<u>0.5</u> 58	<u>0.07</u> 58	<u>0.003</u> 8	<u>0.04</u> 1
АНР титанитовая	<u>2.5</u> 23	<u>0.08</u> 11	<u>0.015</u> 5	<u>0.19</u> 23	<u>0.003</u> 4	<u>0.15</u> 4	<u>0.016</u> 4	<u>0.0025</u> 3	<u>0.08</u> 7
Лявочоррит	<u>28.8</u> 1021	<u>0.72</u> 366	<u>0.09</u> 104	<u>0.98</u> 1000	<u>0.016</u> 345	<u>1.1</u> 343	<u>0.11</u> 339	<u>0.003</u> 8	<u>0.17</u> 22
Фойяит массивный	<u>9.2</u> 91	<u>0.19</u> 67	<u>0.017</u> 54	<u>0.49</u> 90	<u>0.001</u> 13	<u>0.28</u> 19	<u>0.03</u> 19	<u>0.71</u> 1	<u>0.05</u> 47
Фойяит трахитоидный	<u>8.2</u> 138	<u>0.19</u> 109	<u>0.015</u> 82	<u>0.45</u> 138	<u>0.002</u> 22	<u>0.52</u> 39	<u>0.04</u> 39	<u>0.44</u> 1	<u>0.07</u> 81
Фойяит карбонатизир.	<u>0.3</u> 13	<u>0.006</u> 11	<u>0.004</u> 11	<u>1.8</u> 13	<u>0.004</u> 13	<u>1.0</u> 13	<u>0.03</u> 13	<u>0.0013</u> 1	<u>5.6</u> 10
Карбонатит	<u>0.35</u> 94	<u>0.015</u> 78	<u>0.007</u> 66	<u>0.85</u> 93	<u>0.006</u> 92	<u>0.38</u> 93	<u>0.05</u> 87	<u>0.019</u> 30	<u>4.2</u> 64
Карбонатит альбитизир.	<u>0.89</u> 20	<u>0.07</u> 19	<u>0.06</u> 16	<u>2.4</u> 20	<u>0.004</u> 20	<u>0.44</u> 19	<u>0.05</u> 19	Н.о.	<u>2.5</u> 16
Альбитит	<u>0.44</u> 34	<u>0.02</u> 34	<u>0.013</u> 32	<u>3.1</u> 34	<u>0.007</u> 34	<u>0.50</u> 34	<u>0.04</u> 32	<u>0.003</u> 4	<u>4.0</u> 30
Пегматит	<u>12.9</u> 191	<u>0.71</u> 135	<u>0.11</u> 51	<u>0.66</u> 190	<u>0.012</u> 105	<u>1.05</u> 98	<u>0.09</u> 97	<u>0.002</u> 9	<u>0.09</u> 34
Гидротерма- лит	<u>4.5</u> 4	<u>0.29</u> 3	<u>0.03</u> 3	<u>0.33</u> 3	<u>0.009</u> 2	<u>0.96</u> 2	<u>0.21</u> 2	Н.о.	Н.о.
Мончикит	<u>0.38</u> 58	<u>0.051</u> 32	<u>0.002</u> 15	<u>0.89</u> 57	<u>0.004</u> 35	<u>1.06</u> 29	<u>0.04</u> 26	<u>0.0009</u> 2	<u>0.08</u> 9
Габброид щелочной	<u>3.7</u> 19	<u>0.13</u> 19	<u>0.006</u> 16	<u>1.4</u> 19	<u>0.03</u> 19	<u>1.8</u> 15	<u>0.31</u> 15	<u>0.0011</u> 1	Н.о.
Тингуаит	<u>1.0</u> 19	<u>0.32</u> 14	<u>0.016</u> 13	<u>1.2</u> 19	<u>0.002</u> 15	<u>1.3</u> 11	<u>0.085</u> 11	<u>0.009</u> 7	<u>0.13</u> 8
<i>Зона экзоконтакта</i>									
Роговик ²⁾	<u>0.11</u> 10	<u>0.001</u> 10	<u>0.0001</u> 8	<u>1.47</u> 10	<u>0.026</u> 1	<u>1.1</u> 8	<u>0.1</u> 7	<u>0.13</u> 1	<u>0.05</u> 10
Фенит апогнейсовый	<u>8.6</u> 50	<u>0.06</u> 36	<u>0.004</u> 24	<u>0.7</u> 50	<u>0.002</u> 5	<u>0.9</u> 11	<u>0.14</u> 9	Н.о.	<u>0.04</u> 34
<i>Вмещающие породы</i>									
Диабаз ³⁾	<u>1.7</u> 8	Н.о.	Н.о.	<u>0.6</u> 8	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
Сланец ³⁾	<u>1.5</u> 45	<u>0.05</u> 11	<u>0.003</u> 1	<u>0.85</u> 45	То же	То же	То же	<u>0.31</u> 1	<u>0.12</u> 21
Гнейс ⁴⁾	<u>0.7</u> 72	<u>0.01</u> 35	<u>0.0007</u> 28	<u>0.91</u> 77	<u>0.004</u> 2	<u>0.5</u> 13	<u>0.07</u> 10	<u>0.05</u> 62	<u>0.06</u> 54
<i>Ловозерский массив</i>									
<i>Эвдиалитоносный комплекс</i>									
Луяврит	<u>5.2</u> 51	<u>0.27</u> 42	<u>0.06</u> 6	<u>0.73</u> 49	<u>0.005</u> 33	<u>0.52</u> 33	<u>0.08</u> 33	<u>0.003</u> 12	<u>0.62</u> 6

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ювит	$\frac{6.7}{4}$	$\frac{0.24}{4}$	$\frac{0.041}{2}$	$\frac{1.9}{4}$	$\frac{0.001}{4}$	$\frac{0.7}{4}$	$\frac{0.09}{4}$	Н.о.	Н.о.
Ювит лопаритовый	$\frac{5.36}{5}$	$\frac{0.215}{5}$	$\frac{0.09}{4}$	$\frac{1.3}{5}$	$\frac{0.0017}{5}$	$\frac{0.75}{5}$	$\frac{0.074}{5}$	То же	То же
<i>Дифференцированный комплекс</i>									
Луяврит: I серия, в.ч.	$\frac{1.3}{15}$	$\frac{0.12}{14}$	Н.о.	$\frac{1.03}{11}$	$\frac{0.0085}{11}$	$\frac{0.35}{11}$	$\frac{0.06}{11}$	Н.о.	- « -
I-4	$\frac{2.4}{46}$	$\frac{0.23}{45}$	$\frac{0.045}{5}$	$\frac{0.91}{44}$	$\frac{0.006}{44}$	$\frac{0.35}{44}$	$\frac{0.055}{44}$	$\frac{0.0017}{7}$	- « -
I-4, лопаритовый	$\frac{1.9}{16}$	$\frac{0.17}{16}$	$\frac{0.052}{3}$	$\frac{0.48}{16}$	$\frac{0.0049}{16}$	$\frac{0.42}{16}$	$\frac{0.08}{16}$	$\frac{0.001}{7}$	- « -
II серия, в.ч.	$\frac{2.6}{11}$	$\frac{0.19}{11}$	Н.о.	$\frac{1.46}{11}$	$\frac{0.0061}{11}$	$\frac{0.28}{11}$	$\frac{0.033}{11}$	$\frac{0.005}{1}$	- « -
II серия, н.ч.	$\frac{4.9}{84}$	$\frac{0.32}{83}$	$\frac{0.065}{4}$	$\frac{0.9}{84}$	$\frac{0.003}{84}$	$\frac{0.65}{84}$	$\frac{0.063}{84}$	$\frac{0.007}{11}$	- « -
III серия, в.ч.	$\frac{16.8}{3}$	$\frac{0.5}{42}$	Н.о.	$\frac{0.61}{43}$	$\frac{0.008}{43}$	$\frac{0.52}{43}$	$\frac{0.099}{43}$	$\frac{0.001}{2}$	- « -
III-14	$\frac{14.3}{42}$	$\frac{0.53}{40}$	Н.о.	$\frac{0.63}{42}$	$\frac{0.008}{42}$	$\frac{0.62}{42}$	$\frac{0.13}{42}$	$\frac{0.009}{1}$	- « -
Фойяит: I серия, в.ч.	$\frac{16.5}{29}$	$\frac{0.44}{29}$	$\frac{0.62}{1}$	$\frac{1.7}{29}$	$\frac{0.002}{28}$	$\frac{0.71}{29}$	$\frac{0.098}{28}$	$\frac{0.002}{1}$	- « -
I - 4	$\frac{5.25}{17}$	$\frac{0.5}{16}$	$\frac{0.14}{1}$	$\frac{2.12}{17}$	$\frac{0.002}{17}$	$\frac{0.57}{17}$	$\frac{0.06}{17}$	Н.о.	- « -
II серия, в.ч.	$\frac{5.7}{20}$	$\frac{0.38}{20}$	$\frac{0.10}{1}$	$\frac{1.48}{20}$	$\frac{0.003}{20}$	$\frac{0.46}{20}$	$\frac{0.06}{20}$	$\frac{0.001}{1}$	- « -
II - 4	$\frac{5.7}{322}$	$\frac{0.29}{315}$	$\frac{0.05}{25}$	$\frac{1.4}{314}$	$\frac{0.002}{316}$	$\frac{0.4}{315}$	$\frac{0.05}{314}$	$\frac{0.004}{15}$	$\frac{0.55}{2}$
II серия, н.ч.	$\frac{6.2}{33}$	$\frac{0.46}{33}$	$\frac{0.1}{2}$	$\frac{1.2}{31}$	$\frac{0.001}{31}$	$\frac{0.75}{31}$	$\frac{0.064}{31}$	$\frac{0.004}{4}$	Н.о.
III серия, в.ч.	$\frac{27.8}{54}$	$\frac{0.81}{53}$	$\frac{0.94}{1}$	$\frac{1.25}{53}$	$\frac{0.006}{53}$	$\frac{0.68}{53}$	$\frac{0.12}{53}$	$\frac{0.0011}{4}$	То же
III - 14	$\frac{27.9}{27}$	$\frac{0.65}{26}$	Н.о.	$\frac{1.0}{27}$	$\frac{0.007}{27}$	$\frac{0.87}{27}$	$\frac{0.16}{27}$	Н.о.	- « -
III серия, н.ч.	$\frac{47.1}{23}$	$\frac{1.5}{23}$	$\frac{0.38}{1}$	$\frac{1.95}{21}$	$\frac{0.015}{21}$	$\frac{0.92}{21}$	$\frac{0.17}{21}$	То же	- « -
IV и V серии	$\frac{40.9}{4}$	$\frac{1.5}{4}$	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
Ювит-уртит ⁵⁾ : I серия, в.ч.	$\frac{16.0}{15}$	$\frac{0.58}{15}$	$\frac{0.015}{1}$	$\frac{2.9}{13}$	$\frac{0.002}{13}$	$\frac{0.79}{13}$	$\frac{0.079}{13}$	Н.о.	Н.о.
I - 4	$\frac{6.7}{77}$	$\frac{0.64}{76}$	$\frac{0.26}{6}$	$\frac{2.28}{75}$	$\frac{0.006}{75}$	$\frac{0.6}{75}$	$\frac{0.06}{74}$	$\frac{0.002}{11}$	Н.о.
I - 4, лопаритовый	$\frac{4.5}{13}$	$\frac{0.64}{13}$	$\frac{0.25}{2}$	$\frac{1.2}{12}$	$\frac{0.044}{12}$	$\frac{0.54}{13}$	$\frac{0.065}{13}$	$\frac{0.0014}{3}$	То же

Окончание таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
II - 4	<u>2.9</u> 159	<u>0.23</u> 157	<u>0.009</u> 13	<u>1.2</u> 152	<u>0.009</u> 152	<u>0.48</u> 152	<u>0.045</u> 152	<u>0.0009</u> 7	- « -
II - 4, лопаритовый	<u>2.0</u> 40	<u>0.23</u> 39	<u>0.04</u> 2	<u>1.0</u> 37	<u>0.03</u> 37	<u>0.31</u> 37	<u>0.05</u> 37	<u>0.0004</u> 1	<u>0.013</u> 1
II серия, н.ч.	<u>6.5</u> 38	<u>0.62</u> 36	<u>0.78</u> 1	<u>1.18</u> 38	<u>0.001</u> 38	<u>0.72</u> 38	<u>0.07</u> 38	<u>0.003</u> 1	Н.о.
III серия, в.ч.	<u>5.6</u> 17	<u>0.44</u> 17	Н.о.	<u>1.4</u> 16	<u>0.007</u> 16	<u>0.53</u> 16	<u>0.09</u> 16	<u>0.003</u> 1	То же
III - 14	<u>26.0</u> 14	<u>0.6</u> 13	То же	<u>1.2</u> 14	<u>0.006</u> 14	<u>0.7</u> 14	<u>0.13</u> 14	Н.о.	- « -
IV и V серии	<u>16.3</u> 7	<u>0.6</u> 6	<u>0.02</u> 1	<u>0.8</u> 4	<u>0.019</u> 4	<u>0.38</u> 4	<u>0.03</u> 4	То же	- « -
Пегматит	<u>4.4</u> 17	<u>0.25</u> 15	<u>0.004</u> 1	<u>0.9</u> 16	<u>0.002</u> 14	<u>0.52</u> 14	<u>0.07</u> 14	<u>0.004</u> 3	<u>0.52</u> 2
Гидротерма- лит	<u>0.08</u> 4	<u>0.005</u> 4	<u>0.0014</u> 1	<u>0.48</u> 4	<u>0.0007</u> 4	<u>0.34</u> 4	<u>0.07</u> 4	Н.о.	<u>0.018</u> 1
<i>Комплекс пойкилитовых сиенитов</i>									
П. с.-н.с. ⁶⁾	<u>3.4</u> 56	<u>0.24</u> 4	<u>0.02</u> 1	<u>0.62</u> 55	<u>0.0027</u> 28	<u>0.52</u> 29	<u>0.05</u> 29	<u>0.0054</u> 5	<u>0.32</u> 10
Ювит-уртит	<u>2.75</u> 10	<u>0.15</u> 10	<u>0.0005</u> 1	<u>0.82</u> 10	<u>0.001</u> 10	<u>0.29</u> 10	<u>0.027</u> 10	<u>0.002</u> 4	<u>0.029</u> 1
М.н.с. ⁷⁾	<u>0.33</u> 7	<u>0.33</u> 1	Н.о.	<u>0.97</u> 7	<u>0.0006</u> 2	<u>0.76</u> 2	<u>0.11</u> 2	Н.о.	<u>0.02</u> 3
Лопаритит	<u>0.11</u> 2	<u>0.015</u> 2	<u>0.003</u> 1	<u>0.51</u> 2	<u>0.24</u> 2	<u>0.22</u> 2	<u>0.034</u> 2	<u>0.0017</u> 1	<u>0.064</u> 1
<i>Дайковый комплекс</i>									
Мончикит	<u>0.16</u> 8	<u>0.005</u> 6	Н.о.	<u>0.51</u> 7	<u>0.0003</u> 6	<u>0.65</u> 7	<u>0.06</u> 7	<u>0.002</u> 4	Н.о.
<i>Останцы кровли массива</i>									
Базальтоид	<u>0.31</u> 19	<u>0.009</u> 10	Н.о.	<u>1.6</u> 17	<u>0.001</u> 11	<u>0.84</u> 11	<u>0.1</u> 11	<u>0.004</u> 7	<u>0.025</u> 6
<i>Вмещающие породы</i>									
Фенит ⁸⁾	<u>4.7</u> 12	<u>0.06</u> 8	Н.а.	<u>1.11</u> 9	<u>0.0011</u> 1	<u>1.66</u> 1	<u>0.11</u> 1	Н.о.	<u>0.035</u> 8
Гнейс ⁴⁾	<u>0.12</u> 7	<u>0.011</u> 2	То же	<u>0.55</u> 4	<u>0.0001</u> 2	<u>0.64</u> 2	<u>0.01</u> 2	То же	Н.о.

¹⁾ Апатито-нефелиновая руда; ²⁾ по протерозойским зеленокаменным породам (сланцам, диабазам); ³⁾ протерозойские зеленокаменные породы; ⁴⁾ архейские гнейсы и гнейсо-граниты; ⁵⁾ а также ийолиты и малиниты; ⁶⁾ пойкилитовые и неравнозернистые содалит-нефелиновые сиениты; ⁷⁾ мелкозернистые нефелиновые сиениты; ⁸⁾ апогнейсовые фениты и фенитизированные гнейсы; в.ч. и н.ч. - соответственно, верхняя и нижняя часть серии; Н.о. – не обнаружено; Н.а. – не определялось (не анализировалось).

занижены, а молекулярного водорода и ТУВГ, напротив, несколько завышены.

Наиболее насыщены окклюдированными газами в Хибинском массиве ливчорриты, пегматоидные уртиты и массивные ювиты, а низкими газосодержаниями характеризуются апатито-нефелиновые руды (особенно, богатые массивные) и большая часть дайковых пород. Породы рудного комплекса в целом, слагающие срединную структуру массива, характеризуются максимальным разбросом содержаний газов. Минимальными средними концентрациями УВГ, но повышенными H_2 и максимальными диоксида углерода отличаются породы карбонатитового комплекса. При низкой газонасыщенности непосредственно вмещающих докембрийских пород, содержание УВГ в фенитах по архейским гнейсам приближается к среднему по массиву.

В Ловозерском массиве различия средних содержаний ОГ в однотипных породах в зависимости от положения в вертикальном разрезе оказались значительнее, чем в разных породах на одних и тех же или близких уровнях разреза (табл. 3.2). Наиболее газонасыщенными являются породы нижней зоны дифференцированного комплекса. Вверх по разрезу этот показатель постепенно снижается, достигая минимума в лопаритовых рудных залежах горизонтов II-4 и I-4, и выше снова несколько увеличивается. По уменьшению среднего газосодержания породные комплексы располагаются в такой последовательности: дифференцированный, эвдиалитоносный, фельдшпатоидных пойкилитовых сиенитов, дайковый.

Как показала статистическая обработка всей совокупности данных по окклюдированным газам, их состав в значительной мере определяется удельным содержанием метана, при снижении которого, как правило, в той или иной степени увеличивается относительная концентрация не углеводородных компонентов (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Вариации состава окклюдированных газов в зависимости от удельного содержания метана в породах нефелин-сиенитовых массивов

Породы	CH ₄ , см ³ /кг	Состав газов, об. %						
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ -C ₅	H ₂	He	N ₂	O ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Хибинский массив</i>								
Хибиниты	> 40	92.7	2.4	0.19	1.8	0.02	2.2	0.6
	10-40	91.0	2.9	0.24	3.1	0.04	2.4	0.4
	1-10	85.2	1.9	0.20	5.9	0.03	6.1	0.6
	< 1	33.7	0.6	0.06	23.1	0.19	36.5	5.9
Рисчорриты	> 40	91.3	2.8	0.14	1.8	0.14	3.4	0.4
	10-40	86.5	3.8	0.30	3.7	0.28	4.9	0.5
	1-10	74.1	3.1	0.34	8.7	0.18	12.8	0.8
	< 1	25.0	0.8	0.10	28.2	0.31	41.0	4.6
Ювиты	> 40	91.2	3.3	0.35	1.7	0.05	3.0	0.4
	10-40	88.1	2.9	0.48	2.4	0.08	5.5	0.6
	1-10	78.4	2.9	0.26	5.2	0.33	12.1	0.7
	< 1	21.5	2.2	0.07	18.7	0.05	54.0	3.5
Ийолиты, мельтейгиты	> 40	91.6	2.9	0.29	1.2	0.02	3.7	0.3
	10-40	88.6	3.0	0.34	2.5	0.06	5.1	0.4
	1-10	78.3	3.2	0.50	7.1	0.12	10.1	0.7
	< 1	27.1	1.2	0.05	25.9	0.30	40.1	5.3
Уртиты	> 40	91.6	2.9	0.29	1.2	0.02	3.7	0.3
	10-40	88.6	3.0	0.34	2.5	0.06	5.1	0.4
	1-10	78.3	3.2	0.50	7.1	0.12	10.1	0.7
	< 1	27.1	1.2	0.05	25.9	0.30	40.1	5.3
Апатито- нефелиновые руды	> 40	91.6	2.9	0.29	1.2	0.02	3.7	0.3
	10-40	88.6	3.0	0.34	2.5	0.06	5.1	0.4
	1-10	78.3	3.2	0.50	7.1	0.12	10.1	0.7
	< 1	27.1	1.2	0.05	25.9	0.30	40.1	5.3
Лявочорриты	> 40	90.9	3.3	0.30	2.5	0.07	2.7	0.3
	10-40	88.4	3.1	0.35	3.4	0.08	4.2	0.4
	1-10	86.7	3.2	0.28	11	0.10	9.5	0.7
	< 1	16.8	1.0	0.31	24.8	0.07	42.6	14.5
Фойяиты	> 40	95.0	1.8	0.12	1.5	0.00	1.4	0.2
	10-40	90.6	1.6	0.11	4.1	0.02	3.3	0.3
	1-10	87.6	1.4	0.14	6.2	0.02	4.3	0.3
	< 1	34.3	0.5	1.14	27.0	0.07	35.5	1.5
Карбонатитовый комплекс	1-10	95.0	1.8	0.12	1.5	0.00	1.4	0.2
	< 1	90.6	1.6	0.11	4.1	0.02	3.3	0.3
Пегматиты, Гидротермалиты	> 40	89.6	3.7	0.51	2.4	0.05	3.4	0.3
	10-40	86.8	3.8	0.47	3.7	0.07	4.7	0.4
	1-10	74.7	3.4	0.35	6.8	0.13	13.5	1.1

Окончание таблицы 3.3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гидротермалиты	< 1	29.6	1.2	0.11	19.3	0.18	43.7	5.9
<i>Ловозерский массив</i>								
Эвдиалитовый комплекс	10 - 30	85.8	3.6	0.42	10.9	0.02	4.6	0.5
	1 – 10	76.0	3.1	0.52	20.7	0.04	8.2	0.9
	< 1	43.6	2.0	Н.о.	54.5	0.11	27.4	2.8
Ювит-уртиты, ийолиты, малиньиты	> 40	70.1	5.1	0.90	24.1	0.08	2.7	0.2
	10-40	76.8	5.2	1.34	17.7	0.02	4.2	0.3
	1-10	67.2	6.5	0.26	24.4	0.14	8.5	0.9
I и II серий ДК*	< 1	36.0	3.9	0.89	59.4	0.17	19.2	3.5
	> 40	91.9	3.3	Н.о.	4.8	0.03	1.6	0.2
	10-40	91.4	2.6	0.10	4.6	0.02	2.9	0.5
III – V серий ДК	1-10	72.6	4.2	Н.о.	20.3	0.12	6.5	0.9
	< 1	44.6	2.1	То же	51.7	0.16	21.4	3.8
	> 40	90.2	3.9	0.39	6.2	0.01	3.2	0.5
Фойяиты I и II серий ДК	10-40	87.1	2.6	0.26	9.3	0.03	2.7	0.4
	1-10	72.7	4.5	0.72	21.9	0.02	7.5	0.7
	< 1	48.3	2.6	0.09	47.7	0.10	18.2	3.2
Фойяиты III – V серий ДК	> 40	93.5	3.0	0.67	3.9	0.02	1.8	0.3
	10-40	93.2	2.7	Н.о.	4.0	0.02	2.6	0.5
	1-10	82.0	3.9	То же	10.0	0.05	5.0	0.9
Луявриты I и II серий ДК	< 1	25.4	0.9	- « -	73.4	0.12	25.9	4.4
	> 40	96.7	2.3	0.07	1.1	0.01	2.7	1.2
	10-40	88.1	3.4	0.73	8.1	0.05	4.3	0.6
Луявриты III серии ДК	1-10	71.0	5.5	1.30	21.1	0.10	8.5	1.0
	< 1	40.2	3.6	Н.о.	55.8	0.29	24.0	3.9
	> 40	94.0	3.0	То же	3.0	0.03	2.4	0.4
Комплекс пойкилитовых сиенитов	10-40	93.7	2.8	- « -	3.4	0.05	3.1	0.6
	1-10	91.6	1.8	- « -	6.5	0.07	6.6	1.4
	> 10	84.6	3.0	- « -	6.3	0.03	2.1	0.3
Пегматиты, гидротермалиты	1-10	80.8	5.4	- « -	12.4	0.05	8.6	0.7
	< 1	4.1	1.7	0.07	95.5	0.11	29.3	2.9
	1-10	74.2	3.7	Н.о.	22.0	0.03	7.4	1.1
	< 1	53.7	1.5	0.46	45.0	0.05	51.6	7.6

*Дифференцированный комплекс. Н.а. - не определялось.

Между концентрациями большинства компонентов ОГ во всех типах пород и в массивах в целом обнаруживается положительная корреляция. Проверка формы распределения переменных показала, что чаще всего оно соответствует или близко к экспоненциальному и гамма, реже логнормальному и хи-квадрат. Поэтому сила взаимосвязи отдельных

компонентов ОГ оценивалась с помощью непараметрической статистики Спирмена (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Коэффициенты* парной ранговой корреляции Спирмена между компонентами окклюдированных газов

	Хибинский массив			Ловозерский массив		
	По типам (комплексам) пород		Все породы	По типам (комплексам) пород		Все породы
	От	До		От	До	
CH ₄ —C ₂ H ₆	0,64	0,96	0,87	0,73	0,96	0,84
CH ₄ —C ₃ -C ₅	0,44	0,98	0,64	0,11	0,45	0,77
CH ₄ —H ₂	0,12	0,79	0,38	0,22	0,82	0,47
CH ₄ —N ₂	0,22	0,74	0,55	0,39	0,70	0,52
CH ₄ —O ₂	0,17	0,97	0,46	0,20	0,75	0,48
CH ₄ —He	0,26	0,77	0,48	0,26	0,75	0,32
CH ₄ —CO	-0,45	-0,12	-0,19	-0,70	0,49	0,30
CH ₄ —CO ₂	-0,38	0,58	-0,09			
C ₂ H ₆ —C ₃ -C ₅	0,64	0,91	0,84	0,11	0,68	0,90
H ₂ —C ₂ H ₆	0,11	0,71	0,37	0,30	0,88	0,52
H ₂ —C ₃ -C ₅	-0,43	0,90	0,20	0,19	0,31	0,42
H ₂ —N ₂	0,23	0,84	0,34	-0,31	0,63	0,31
H ₂ —He	0,13	0,73	0,13	0,25	0,91	0,30
N ₂ —O ₂	0,39	0,89	0,67	0,50	0,94	0,66
O ₂ —He	0,15	0,78	0,25	0,32	0,46	0,19

*При 95 % вероятности.

Теснее всего и прямо связаны между собой углеводородные газы, особенно метан и этан, а также этан и более тяжелые алканы. При этом в Хибинах относительно слабая корреляция этих компонентов в бедных сетчатых рудах и уртитах с апатитом, а из ловозерских пород – в первой серии дифференцированного комплекса и пойкилитовых фельдшпатоидных сиенитах. Достаточно тесная связь обнаруживается и между азотом и кислородом, которым часто приписывается атмосферное «методическое» происхождение. Однако корреляция их содержания с таковым метана, сопоставимая или даже более сильная, чем в парах H₂ – CH₄ или He – CH₄, не согласуются с подобными утверждениями. По-видимому, значительная, если не основная, часть N₂ и O₂ извлекается из

тех же флюидных включений, что и УВГ, а их взаимосвязь действительно может быть обусловлена общей атмогенной природой – из воздуха, растворенного в палеометеорных водах. В Ловозерском массиве наиболее низкий коэффициент парной корреляции этих компонентов в рудных горизонтах I-4 и II-4. Здесь же самая слабая взаимосвязь между CH_4 и H_2 . В обоих массивах хуже всего коррелируют с другими газами оксиды углерода.

Водородно-углеводородный и/или существенно углеводородный состав окклюдированных газов, извлекаемых измельчением, согласуется с данными микротермобарометрии и раман-спектроскопии (Когарко и др., 1986; Beeskow et al., 2006; Beeskow, 2007; Potter, 2000; Potter et al., 1998, 2004 и др.), а также опытами по экстракции газов путем растворения образцов в кислотах (Икорский и др., 1992). Тем не менее, принимая во внимание имеющиеся ограничения используемой методики для определения некоторых газов, несколько десятков хибинских и ловозерских образцов были изучены методом пиролитической хроматографии с экстракцией газов для анализа ступенчатым нагреванием (Кривдик и др., 2007). Как и ожидалось, главным флюидным компонентом (более 90 % в мольном выражении) является вода. Выделяющийся в температурном интервале 250 – 450°C, как предполагалось, преимущественно из флюидных микровключений, сухой газ оказался существенно углекислым (в среднем около 60 % CO_2 и по 7 – 12 % CH_4 , CO , SO_2 и H_2) в Хибинах и углекисло-водородным в Ловозерском массиве. В последнем при средней доле углеводородных газов менее 10 % обнаруживается также около 14 об. % H_2S . Термометрия индивидуальных флюидных включений, как первичных, так и вторичных, не выявила присутствия в них достаточно легко диагностируемого этим методом диоксида углерода (Базарова, 1965; Икорский, 1967; Закржевская, 1972; Potter et al., 1998, 2004; Beeskow et al., 2006 и др.). Приведенные в некоторых работах (Базарова, 1969; Икорский и Шугурова, 1974) данные,

полученные волюмометрическим микроанализом индивидуальных включений, о наличии и даже преобладании CO_2 в ФВ хибинских и ловозерских минералов, по-видимому, ошибочны, поскольку ни одним другим методом прямого анализа включений не подтверждены. Поэтому следует предполагать другие источники выделяющихся при нагревании оксидов углерода и части молекулярного водорода.

3.1.2. Закономерности и факторы распределения

Как уже отмечалось, в Хибинах максимальные вариации состава и содержания ОГ наблюдаются в породах Центральной кольцевой структуры и ее непосредственного обрамления, а в Ловозерском массиве - в пачках слоев лопаритоносного комплекса, включающих рудные горизонты. Даже в однотипных, без видимых вторичных изменений, породах на расстоянии менее метра концентрации УВГ могут различаться на два порядка величины. По образцам, отобранным главным образом с поверхности Хибинского массива, установлены зоны повышенной газонасыщенности, в значительной степени совпадающие с участками альбитизации нефелиновых сиенитов по обе стороны от ЦКС (Икорский, Припачкин, 1971; Икорский, 1977; Икорский и др., 1992). Хотя после обобщения всех имеющихся данных по содержанию в породах УВГ картина распределения газов по сводному разрезу через массив изменилась, отмеченная выше зональность в принципе сохранилась (рис. 3.1).

В хибинских апатитовых и ловозерских редкометальных месторождениях проявляется сходная закономерность распределения ОГ (Нивин, 1985; Икорский, Фаныгин, 1986; Нивин, 1988_{1,2}; Икорский и др., 1992): собственно рудные залежи отличаются сравнительно низким газосодержанием, а выше и ниже фиксируются субсогласные зоны повышенной газонасыщенности (рис. 3.2). Аналогичная газовая зональность наблюдается относительно многих пегматитовых тел и в Хибинском (Икорский, 1967), и в Ловозерском (рис. 3.3а) массивах. В то

же время в последнем, например, на контакте безрудного уртитового горизонта I-2 с луявритами (рис. 3.3б) распределение газов отличается от такового в похожей геологической ситуации рудной залежи I-4 (рис. 3.2А).

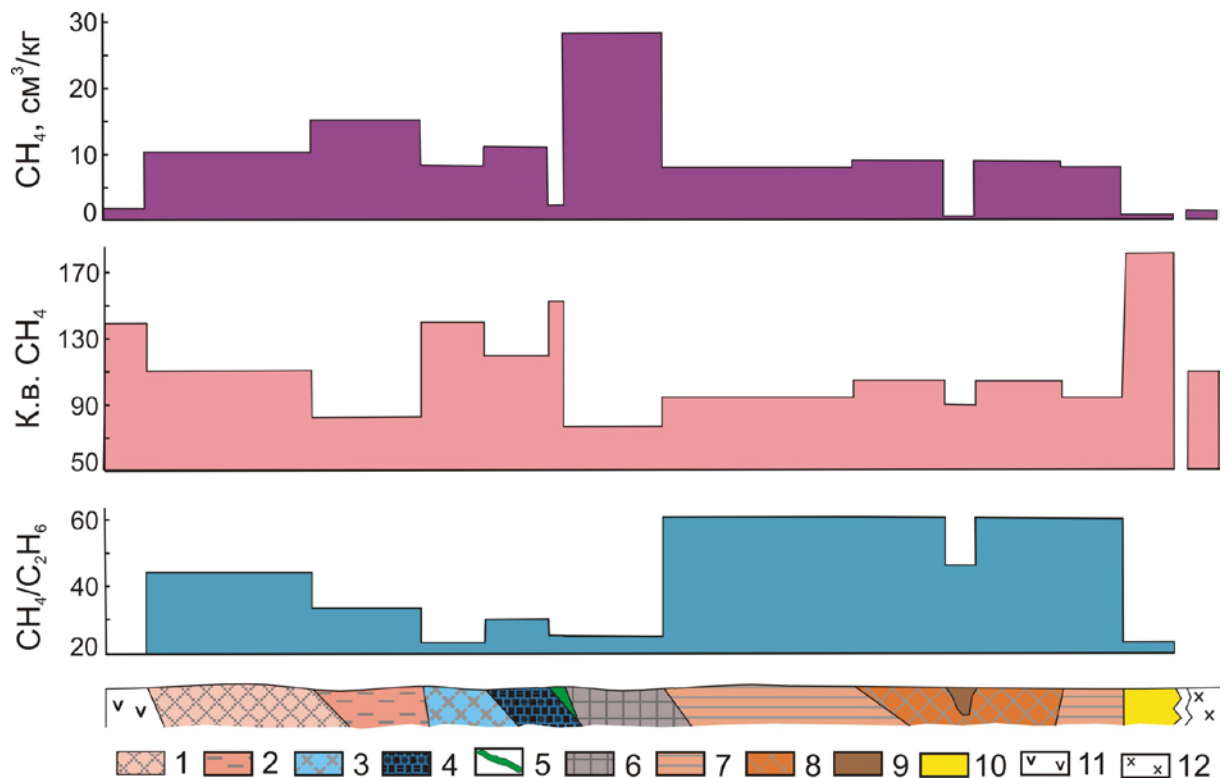


Рис. 3.1. Вариации средних содержания и коэффициента вариации (К.в.) метана, а также отношения метана к этану, по обобщенному субширотному разрезу Хибинского массива

Породы: 1 и 2 – хибиниты массивные и трахитоидные, 3 – рическорриты, 4 – ийолит-уртиты, 5 – апатито-нефелиновые руды, 6 – ливчорриты, 7 и 8 – фойяиты трахитоидные и массивные, 9 – щелочные сиениты, 10 – карбонатиты, 11 – протерозойские вулканиты, 12 – гнейсо-граниты.

Анализ рассматриваемой зональности в сводных и индивидуальных разрезах позволяет предположить, что первоначально наиболее газонасыщенными были именно рудные залежи и пегматиты. Однако в дальнейшем, под воздействием низкотемпературных процессов преобразования газов (окисления, полимеризации и поликонденсации) их концентрация здесь снизилась.

В отличие от удельной концентрации ОГ, зависящей в Ловозерском массиве в большей степени от места породы в вертикальном разрезе, а в Хибинском – от положения относительно ЦКС и рудных залежей,

установлен общий для обоих массивов тренд изменения по вертикали состава водородно-углеводородных газов (рис. 3.4): с увеличением глубины, в общем, наблюдается уменьшение в составе газов доли водорода и этана, и, соответственно, повышение отношений CH_4/H_2 и $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (Икорский, Нивин, 1990; Нивин и др., 2007).

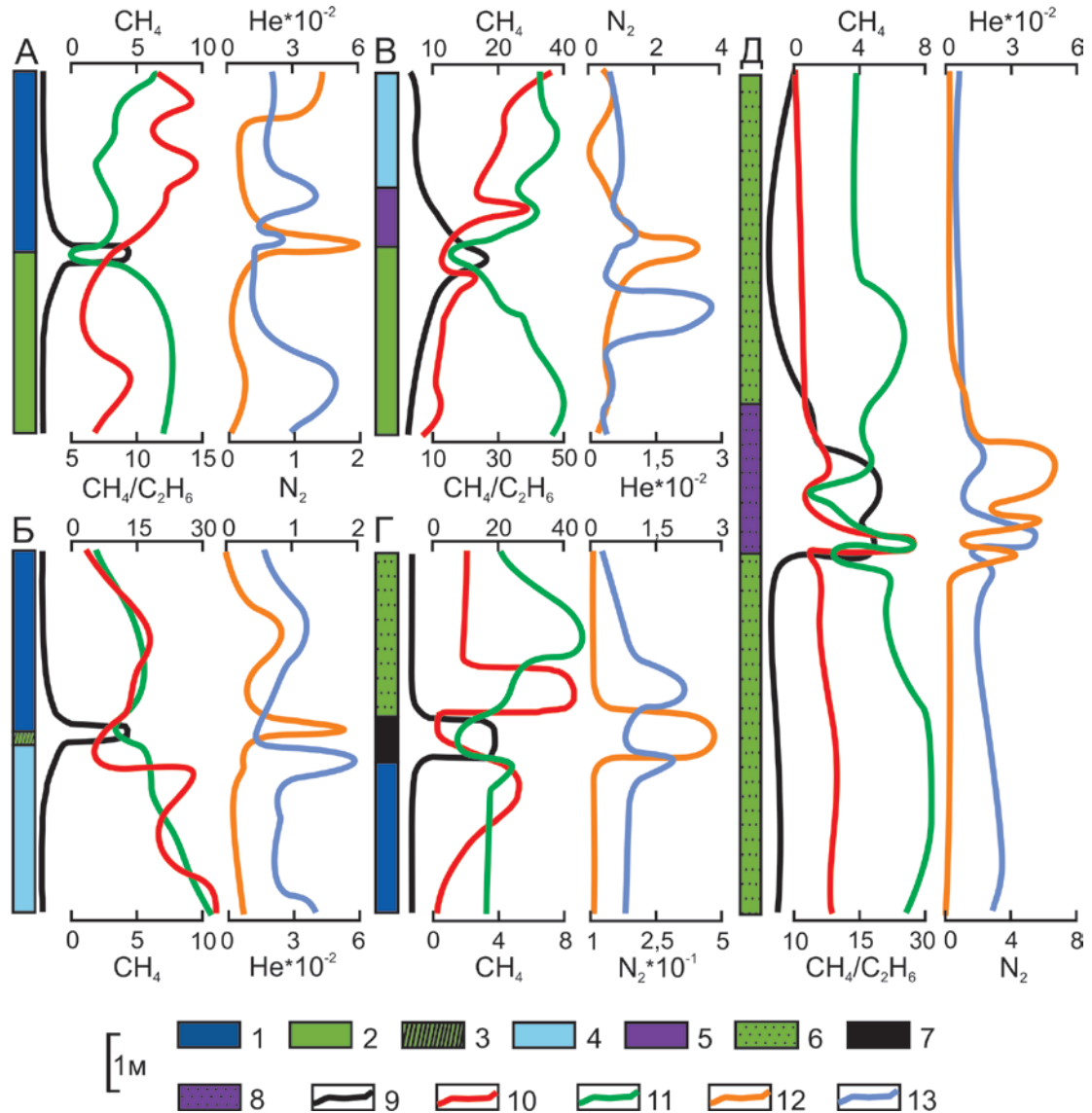


Рис. 3.2. Распределение ОГ в сводных разрезах через рудные залежи Ловозерского массива

А, Б и В – соответственно, горизонты I-4, II-4 и III-14 лопаритоносного комплекса; Г – рудопроявление в зоне контакта главных комплексов; Д – горизонт ювитов эвдиалитоносного комплекса; породы: 1 – уртиты, 2 – луявриты, 3 – малиньиты, 4 – фойяиты, 5 – ювиты, 6 – эвдиалитовые луявриты, 7 – лопарититы, 8 – эвдиалитовые ювиты; распределение: 9 – лопаритовой минерализации, 10 – метана, 11 – $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, 12 – гелия, 13 – азота.

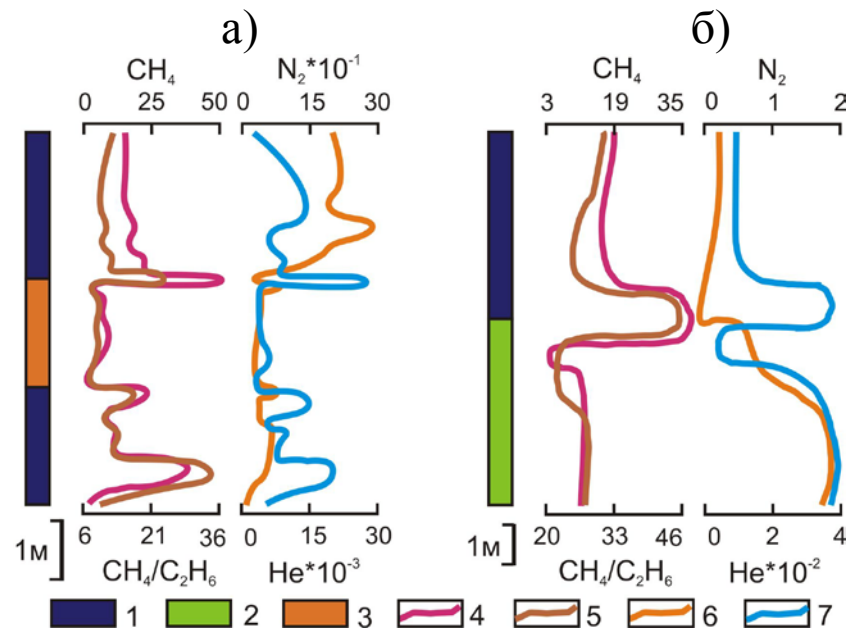


Рис. 3.3. Распределение газов в разрезах через пегматитовое тело (а) и контакт безрудного уртитового горизонта I-2 (б), Ловозерский массив. Породы: 1 – уртиты, 2 – луявриты, 3 – пегматит; распределение: 4 – метана, 5 – CH₄/C₂H₆, 6 – гелия, 7 – азота.

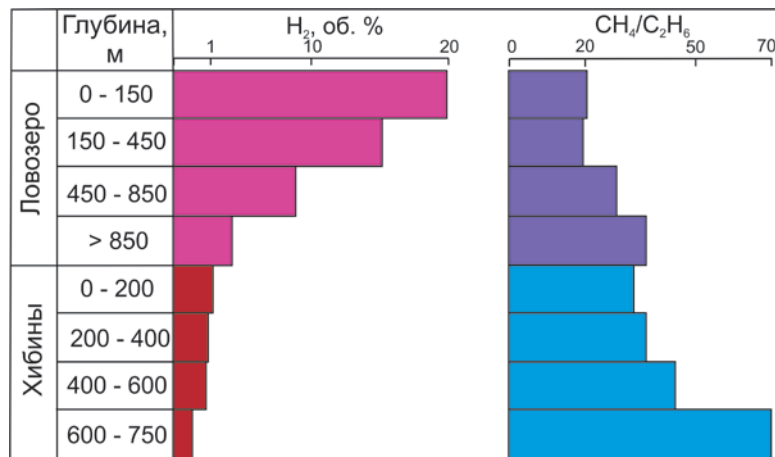


Рис. 3.4. Изменение содержания водорода и отношения метана к этану в окклюдируемых газах по вертикальному разрезу дифференцированного комплекса в Ловозерском и комплекса лавочорритов в Хибинском массивах

Важнейшие минералы-концентраторы ОГ в щелочных породах – содалит, нефелин и калий-натриевый полевой шпат (Нивин, 1991₂, 2002, 2011). Последние два являются также и главными газоносителями, поскольку в них сосредоточена основная часть окклюдируемых в породе газов. Повышенные газосодержания установлены также в анальците, титаномagnetите и энigmatите. Газонасыщенность всех минералов прямо,

но в неодинаковой степени, связана с общим содержанием газов в породе (рис. 3.5).

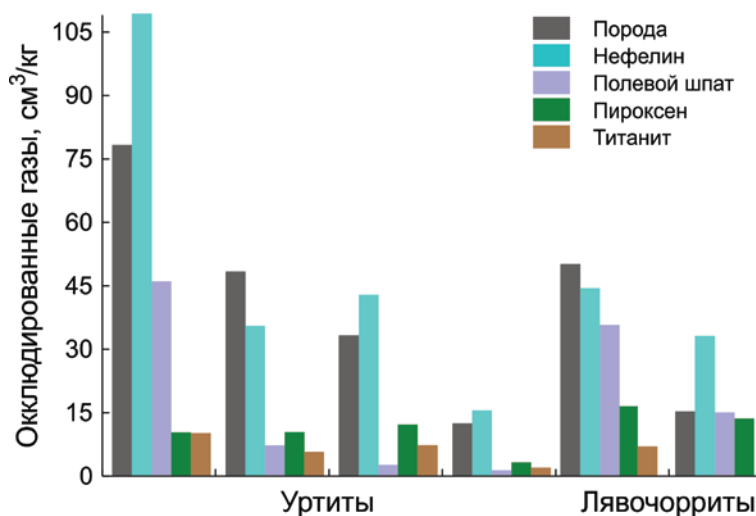


Рис. 3.5. Распределение ОГ в парагенных хибинских минералах

Выявлены взаимосвязи различной силы и направленности в разных петрографических группах пород между концентрациями углеводородных компонентов и щелочей в нефелинах и полевых шпатах (рис. 3.6, 3.7).

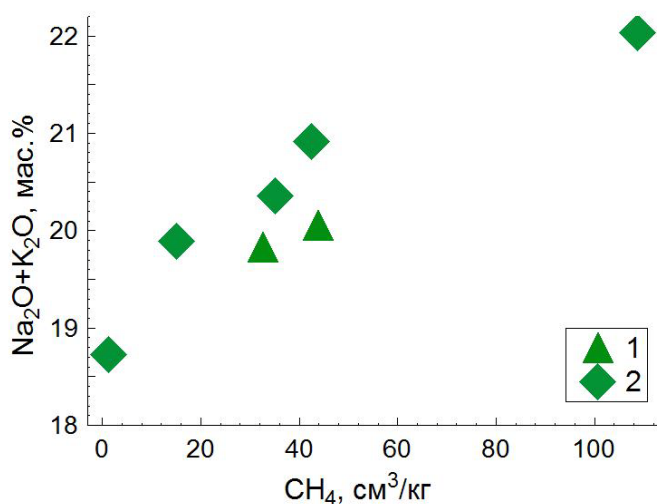


Рис. 3.6. Взаимосвязь газонасыщенности и концентрации щелочей в нефелинах хибинских пород: 1 - лявочорритов, 2 – уртитов

Снижение средней газонасыщенности главных породообразующих минералов от нефелина к полевому шпату и эгирину, как и увеличение в той же последовательности отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, отражающее повышение доли мантийной компоненты в захваченном флюиде, а также вариации газосодержания одного и того же минерала в разных типах пород,

обуславливаются уменьшением длительности, интенсивности и изменением физико-химических параметров постмагматических преобразований этих минералов.

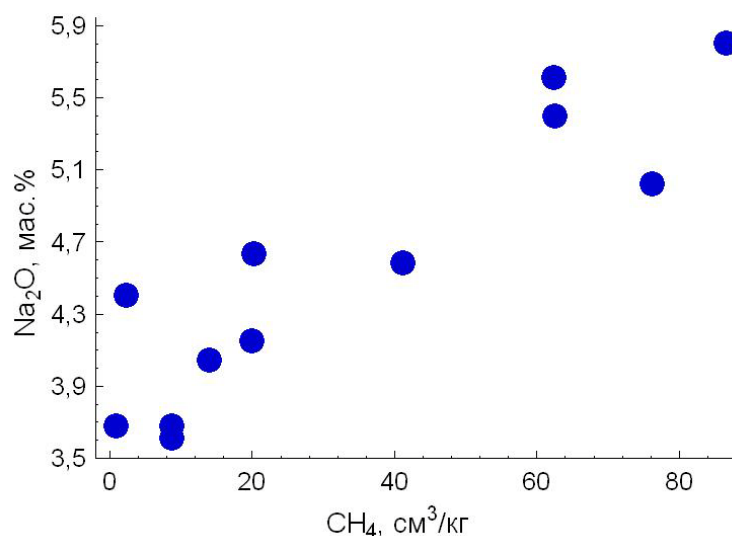


Рис. 3.7. Взаимосвязь содержаний метана и натрия в полевых шпатах фойяитов Ловозерского массива

В ловозерских породах установлена положительная корреляционная связь между их газонасыщенностью и содержанием содалита (+анальцима), альбита, виллиомита и отрицательная – между содержаниями газов и цеолитов группы натролита (Нивин, 1991₂; Икорский и др., 1992; рис. 3.8.).

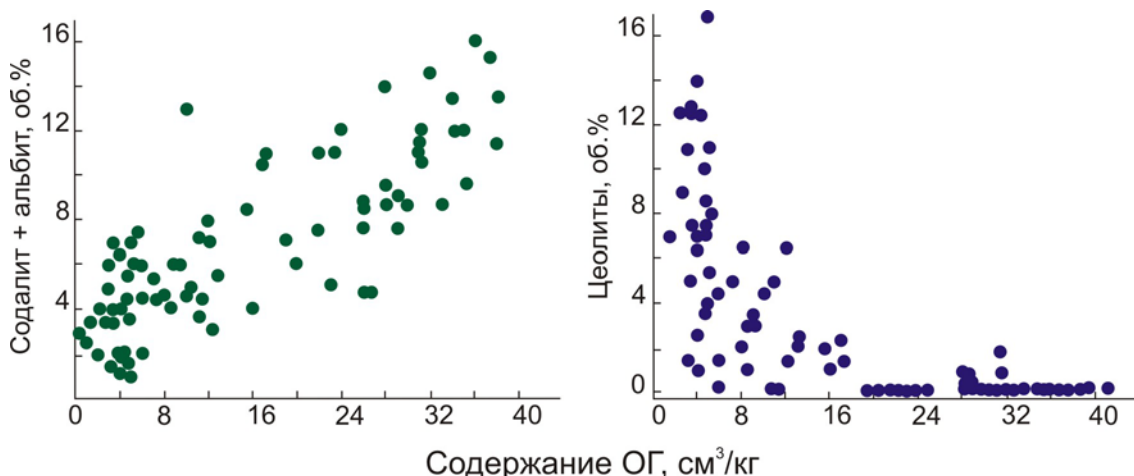


Рис. 3.8. Характер связи газонасыщенности и особенностей минерального состава ловозерских фойяитов.

В этих же породах обнаруживается прямая корреляция насыщенности ОГ и концентраций натрия, фтора, хлора, серы и обратная

связь между содержанием главных газовых компонентов и рудогенных элементов.

3.2. Диффузно-рассеянные газы

Систематизация имеющихся материалов по газам этого морфотипа осуществлена лишь недавно (Нивин, 2009₂). Колебания и средние удельные концентрации гелия, водорода, метана, этана и диоксида углерода в диффузно-рассеянных и, для сравнения, в окклюдированных газах из одних и тех же образцов керна хибинских и ловозерских пород приведены в таблице 3.5, где данные сгруппированы по типам пород и условиям извлечения газов (самопроизвольное выделение, под действием низкого вакуума без – и с подогревом – для хибинских образцов, посредством низкого и высокого вакуума при комнатной температуре и высокого вакуума с подогревом – для ловозерских). В Хибинском массиве в группу нефелиновых сиенитов объединены относящиеся к комплексам лавочорритов и рисчорритов породы висячего бока апатито-нефелиновых рудных залежей, а к фойдолитам отнесены уртиты, ийолит-уртиты и ийолиты лежащего бока. Поскольку разброс содержаний индивидуальных компонентов достигает нескольких порядков величины, в качестве оценки среднего выбрана медиана.

Общие концентрации принудительно извлекаемых ДРГ в породах обычно на порядок-полтора (в нефелиновых сиенитах Хибин – в 3 раза) ниже, чем ОГ. Главным компонентом ДРГ, как и других морфотипов газовой фазы в щелочных породах, является метан. Обращает на себя внимание довольно частое присутствие в этих газах CO_2 , причем в значительных концентрациях, большей частью нарастающих по мере увеличения полноты дегазации образцов (то есть от смеси газов, выделившихся самопроизвольно до экстрагируемых с под действием вакуума и нагревания), тогда как в составе ОГ данный компонент при используемой методике извлечения фиксируется редко, а в приведенных

Таблица 3.5

Содержание (см³/кг) диффузно-рассеянных и окклюдированных газов в породах нефелин-сиенитовых массивов

Форма газов*	Над чертой - пределы колебаний, под чертой - средние (медианы) значения (в скобках - количество образцов)				
	He	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂
1	2	3	4	5	6
Хибинский массив					
<i>Нефелиновые сиениты (лявочорриты, рисчорриты, малиньиты)</i>					
СВ	<u>0.0015 – 0.094</u> (30) 0.052	<u>0.0043 – 0.068</u> (3) 0.005	<u>0.025 – 7.25</u> (3) 4.32	<u>0.67 – 0.67</u> (1) 0.67	He обн.
НВ	<u>0.0037 – 0.13</u> (12) 0.052	<u>0.003 – 1.22</u> (12) 0.074	<u>0.91 – 6.97</u> (12) 4.2	<u>0.11 – 0.49</u> (8) 0.25	<u>0.02 – 0.15</u> (2) 0.09
НВП	<u>0.0008 – 0.17</u> (195) 0.0056	<u>0.0012 – 4.29</u> (195) 0.035	<u>0.0008 – 14</u> (242) 0.38	<u>0.0004 – 0.7</u> (85) 0.031	<u>0.013 – 30</u> (41) 0.28
ОГ	<u>0.00042 – 0.43</u> (257) 0.041	<u>0.13 – 6.1</u> (254) 0.91	<u>0.055 – 68.1</u> (258) 12.35	<u>0.005 – 2.92</u> (231) 0.52	He обн.
<i>Уртиты, ювиты, ийолиты</i>					
СВ	<u>0.0002 – 0.067</u> (21) 0.003	<u>0.0001 – 0.03</u> (18) 0.0016	<u>0.004 – 7.64</u> (17) 0.14	<u>0.0006 – 2.2</u> (12) 0.018	<u>0.12 – 3.6</u> (10) 0.48
НВ	<u>0.0006 – 0.052</u> (56) 0.0038	<u>0.0004 – 0.39</u> (54) 0.58	<u>0.001 – 11.5</u> (56) 0.26	<u>0.0002 – 0.38</u> (41) 0.018	<u>0.02 – 3.6</u> (37) 0.30
НВП	<u>0.0011 – 0.033</u> (61) 0.0031	<u>0.001 – 1.6</u> (70) 0.018	<u>0.0001 – 9.6</u> (159) 0.12	<u>0.00001 – 0.7</u> (128) 0.007	<u>0.02 – 6.6</u> (70) 1.4
ОГ	<u>0.00015 – 0.40</u> (212) 0.0076	<u>0.089 – 2.55</u> (212) 0.86	<u>0.029 – 83.1</u> (213) 9.4	<u>0.003 – 2.37</u> (182) 0.40	He обн.
<i>Апатито-нефелиновые руды</i>					
СВ	<u>0.0018 – 0.009</u> (9) 0.0034	<u>0.002 – 0.034</u> (9) 0.0044	<u>0.005 – 0.38</u> (9) 0.058	<u>0.0002 – 0.02</u> (6) 0.0048	<u>0.074 – 1.1</u> (4) 0.47
НВ	<u>0.0008 – 0.107</u> (66) 0.0034	<u>0.0006 – 2.4</u> (57) 0.005	<u>0.001 – 3.28</u> (60) 0.048	<u>0.0001 – 0.09</u> (43) 0.0025	<u>0.01 – 2.2</u> (34) 0.21
ОГ	<u>0.0003 – 0.058</u> (92) 0.0026	<u>0.037 – 1.62</u> (92) 0.315	<u>0.05 – 28.05</u> (89) 1.65	<u>0.0004 – 0.88</u> (85) 0.072	He обн.
<i>Пегматиты</i>					
СВ	<u>0.0045 – 0.012</u> (3) 0.005	<u>0.004 – 0.05</u> (3) 0.012	<u>0.51 – 0.51</u> (1) 0.51	<u>0.07 – 0.07</u> (1) 0.07	<u>0.49 – 0.54</u> (2) 0.52
НВ	<u>0.0029 – 0.004</u> (3) 0.0037	<u>0.01 – 0.07</u> (3) 0.026	<u>0.21 – 0.55</u> (3) 0.23	<u>0.07 – 0.07</u> (1) 0.07	<u>0.22 – 0.22</u> (1) 0.22
НВП	<u>0.0016 – 0.16</u> (15) 0.005	<u>0.0016 – 2.5</u> (15) 0.025	<u>0.0011 – 9.2</u> (20) 0.12	<u>0.0007 – 1.96</u> (13) 0.01	<u>0.28 – 3.16</u> (5) 1.54

Окончание таблицы 3.5

1	2	3	4	5	6
ОГ	$\frac{0.0006 - 0.34}{(23) 0.02}$	$\frac{0.23 - 8.32}{(23) 0.63}$	$\frac{0.05 - 51.5}{(23) 5.37}$	$\frac{0.005 - 2.4}{(22) 0.26}$	Не обн.
<i>Ловозерский массив</i>					
<i>Фойяиты</i>					
НВ	$\frac{0.00141 - 0.01}{(6) 0.009}$	$\frac{0.027 - 0.99}{(13) 0.33}$	$\frac{0.25 - 11.0}{(14) 2.4}$	$\frac{0.005 - 0.45}{(9) 0.15}$	$\frac{0.05 - 0.3}{(3) 0.22}$
ВВ	$\frac{0.00002 - 0.01}{(9) 0.00016}$	$\frac{0.0002 - 0.11}{(9) 0.02}$	$\frac{0.004 - 0.8}{(9) 0.06}$	$\frac{0.002 - 0.04}{(5) 0.009}$	Не обн.
ВВП	$\frac{0.0001 - 0.001}{(13) 0.00012}$	$\frac{0.003 - 0.49}{(13) 0.02}$	$\frac{0.03 - 2.01}{(13) 0.29}$	$\frac{0.003 - 0.12}{(13) 0.02}$	$\frac{0.01 - 0.1}{(3) 0.045}$
ОГ	$\frac{0.0003 - 0.02}{(14) 0.004}$	$\frac{0.91 - 4.8}{(14) 2.0}$	$\frac{3.7 - 49.9}{(14) 18.6}$	$\frac{0.22 - 2.14}{(14) 0.66}$	Не обн.
<i>Ювит-уртиты</i>					
НВ	$\frac{0.003 - 0.03}{(8) 0.008}$	$\frac{0.002 - 0.36}{(9) 0.05}$	$\frac{0.004 - 6.8}{(10) 0.26}$	$\frac{0.002 - 0.21}{(6) 0.005}$	$\frac{1.3 - 1.7}{(2) 1.5}$
ВВ	$\frac{0.0001 - 0.004}{(3) 0.0003}$	$\frac{0.0005 - 0.01}{(3) 0.0006}$	$\frac{0.001 - 0.3}{(3) 0.01}$	$\frac{0.0004 - 0.03}{(3) 0.001}$	$\frac{0.54 - 0.9}{(2) 0.73}$
ВВП	$\frac{0.0001 - 0.006}{(9) 0.0007}$	$\frac{0.001 - 0.03}{(10) 0.006}$	$\frac{0.02 - 0.12}{(10) 0.026}$	$\frac{0.001 - 0.007}{(8) 0.0026}$	$\frac{1.5 - 2.5}{(3) 1.7}$
ОГ	$\frac{0.0005 - 0.04}{(10) 0.009}$	$\frac{0.65 - 1.54}{(10) 1.2}$	$\frac{0.6 - 8.4}{(10) 1.5}$	$\frac{0.01 - 0.51}{(10) 0.1}$	Не обн.

*Газы диффузно-рассеянные, выделяющиеся самопроизвольно (СВ), экстрагируемые из образцов при низком (НВ) и высоком (ВВ) вакууме без подогрева, с подогревом до 80° С (НВП и ВВП) и окклюдированные (ОГ).

здесь выборках не обнаружен ни в одном из образцов. В хибинских породах средние количества углеводородных компонентов ДРГ, извлеченных разными способами, обычно близки или же их выделяется меньше на последней стадии экстракции с подогревом образцов. Из ловозерских пород заметно больше УВГ извлекается уже при низком вакууме, по сравнению с оставшимися и потом выделенными под воздействием высокого вакуума и нагревания. Похожая динамика принудительного выделения свойственна и водороду. Средние концентрации гелия в наименьшей степени обусловлены методом извлечения газов. Вообще же зависимость состава диффузно-рассеянных

газов от способа дегазации образцов удобнее рассматривать через отношения метана, как ведущего компонента, к каждому из остальных. Из имеющихся данных следует, что почти не зависят от условий извлечения газов из хибинских образцов средние отношения CH_4/He в нефелиновых сиенитах и фойдолитах, а также CH_4/H_2 и $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ в апатито-нефелиновых рудах. С увеличением полноты дегазации закономерно уменьшаются CH_4/He в рудах и пегматитах, CH_4/H_2 в нефелиновых сиенитах, фойдолитах и пегматитах, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ в нефелиновых сиенитах и фойдолитах. Последнее отношение аналогично изменяется и в ловозерских образцах. В целом, состав ДРГ в меньшей степени, чем удельное содержание газов, связан с петрографическим типом пород. В разных породах прослеживаются сходные тренды изменения соотношений индивидуальных газов в зависимости от условий их выделения.

Проверка формы распределения переменных показала, что лишь в нескольких выборках распределение некоторых компонентов соответствует логнормальному. В большинстве же случаев можно говорить о той или иной степени близости распределения к логнормальному, экспоненциальному или хи-квадрат. Поэтому сила взаимосвязи отдельных компонентов в диффузно-рассеянных и окклюдированных газах оценивалась с помощью непараметрической статистики Спирмена. Для Хибинского массива результаты такой оценки частично представлены в табл. 3.6. В обоих морфотипах газов выявлена положительная корреляция между CH_4 , C_2H_6 , H_2 и He . Обратная зависимость обнаружена только между содержаниями диоксида углерода и углеводородных компонентов в ДРГ. Как и в окклюдированных, в диффузно-рассеянных газах хибинских пород наиболее сильная взаимосвязь, несколько ослабевающая в самопроизвольно выделяющейся части газов, характерна для метана и этана (рис. 3.9). Тенденция усиления корреляции по мере полноты дегазации образцов лучше проявляется в остальных парах индивидуальных компонентов ДРГ. Слабее всего связан с

другими газами H_2 . В принудительно экстрагируемых в разных условиях ловозерских диффузно-рассеянных газах, из-за малого объема выборок, надежная взаимосвязь (статистически значимые коэффициенты ранговой корреляции от 0.78 до 0.97) устанавливается преимущественно опять же между углеводородными компонентами.

Таблица 3.6

Коэффициенты* парной ранговой корреляции Спирмена между газовыми компонентами в породах Хибинского массива

Форма газов**	$CH_4 - C_2H_6$	$CH_4 - H_2$	$CH_4 - He$	$CH_4 - CO_2$	$H_2 - He$
1	2	3	4	5	6
Нефелиновые сиениты					
НВП	0.90	0.53	0.76	-	0.67
ОГ	0.89	0.57	0.46	-	0.30
Фоидолиты					
СВ	0.64	-	-	-0.82	-
НВ	0.97	0.47	0.41	-0.47	0.42
НВП	0.96	0.48	0.59	-	0.40
ОГ	0.81	0.71	0.45	-	0.17
Апатито-нефелиновые руды					
СВ	0.98	-	-	-	-
НВ	0.92	0.39	0.63	-	0.31
НВП	0.86	-	-	-0.67	-
ОГ	0.86	0.69	0.64	-	0.41
Пегматиты					
НВП	0.91	-	-	-	0.86
ОГ	0.97	0.60	-	-	0.58
Все породы					
СВ	0.74	-	-	-	-
НВ	0.95	0.48	0.52	-0.33	0.47
НВП	0.94	0.52	0.69	-	0.65
ОГ	0.89	0.71	0.50	-	0.37

* При 95 % уровне вероятности; прочерки означают отсутствие значимой корреляции.

** СВ, НВ и НВП - диффузно-рассеянные газы, которые, соответственно, выделяются самопроизвольно, экстрагируются из образцов при низком вакууме без подогрева и с подогревом до 80°C; ОГ - окклюдированные газы.

Нестабильность состава и характер выделения ДРГ обуславливаются и контролируются, очевидно, многими факторами, среди которых неодинаковые природа и физические свойства индивидуальных газов, общая газонасыщенность пород, и геомеханическое состояние породного

массива или образца. Так, известно (например, Нивин и др., 2001₂), что наряду с гелием, захваченным породами при становлении щелочных интрузивов, присутствует (и преобладает) непрерывно продуцируемый *in situ* радиогенный гелий, количество которого определяется содержанием в породах родительских радиоактивных урана и тория и который большей частью теряется породами, мигрируя из кристаллической матрицы минералов по микротрещинам. Кроме пост- или магматического молекулярного водорода, часть этого газа в составе ДРГ образовалась, вероятно, после консолидации массивов (Нивин, 1989; Nivin et al., 2001₁). Именно общностью происхождения и относительно близкими (по сравнению с He, H₂ или CO₂) летучестью и сорбируемостью определяется тесная взаимосвязь CH₄ и C₂H₆ в ДРГ.

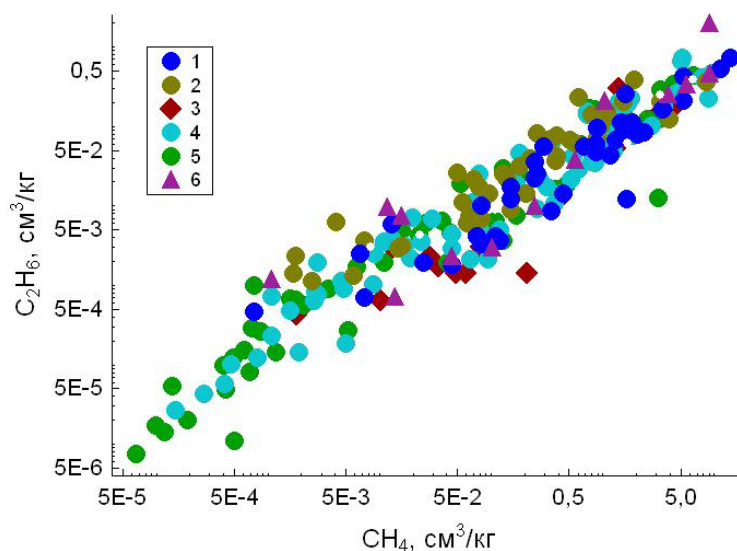


Рис. 3.9. Корреляция метана и этана, экстрагированных из хибинских пород под действием низкого вакуума и подогрева образцов
Породы: 1 – лавочорриты, 2 – рисчорриты и малиньиты, 3 – апатито-нефелиновые руды, 4 – уртиты, 5 – ийолиты и ийолит-уртиты, 6 – пегматиты.

Ранее неоднократно была показана зависимость содержания и соотношений индивидуальных газовых компонентов ДРГ (называемых тогда остаточными газами открытых микротрещин) от упруго-прочностных свойств хибинских и ловозерских пород в образцах (Нивин, Белов, 1992; Nivin et al., 2001₁; Нивин, 2004). Зависимость эта в первую

очередь обусловлена неодинаковой интенсивностью образования новых, роста имеющихся трещин и их объединения в результате разгрузки образцов от избыточных напряжений различной величины. Такое объемное саморазрушение породы есть проявление тектоно-кессонного эффекта, возникающего при резком снятии давления (Горяинов, Давиденко, 1979; Горяинов и др., 1998). Дело в том, что наряду с повышенной газоносностью, Хибинский и Ловозерский массивы отличаются высокой современной геодинамической активностью, существенной природной и наведенной сейсмичностью, неравномерно распределенными тектоническими напряжениями, нередко в 10 – 20 раз превышающими литостатические (Марков, 1977; Козырев, 2001; Сейсмичность..., 2002). Влияние изменения напряженно-деформированного состояния пород на характер газовыделения подтверждается и другими лабораторными экспериментами и натурными наблюдениями (Нивин, Белов, 1992; Белов, Нивин, 1995; Нивин, 2004).

С практической точки зрения, особый интерес представляет та часть диффузно-рассеянных газов, которая выделяется из породного массива (или образца) самопроизвольно. Кинетика выделения таких газов различна. Наиболее интенсивная газоотдача образцов керна, помещенных в герметичные контейнеры, происходит в первые сутки после герметизации, в одних случаях на этом и заканчиваясь, независимо от количества выделившегося газа (рис. 3.10), в других – постепенно затухая в течение месяца (рис. 3.11). Эти наблюдения позволяют предполагать, что выделение газа происходит за счет диффузии и до выравнивания концентраций каждого компонента в воздушном пространстве контейнера и открытых на данный момент микротрещинах образца, а интенсивность эмиссии определяется процессом раскрытия микротрещин, зависящем, в свою очередь, от напряженно-деформированного состояния участка породного массива при выбуривании керна и физических свойств породы в образце.

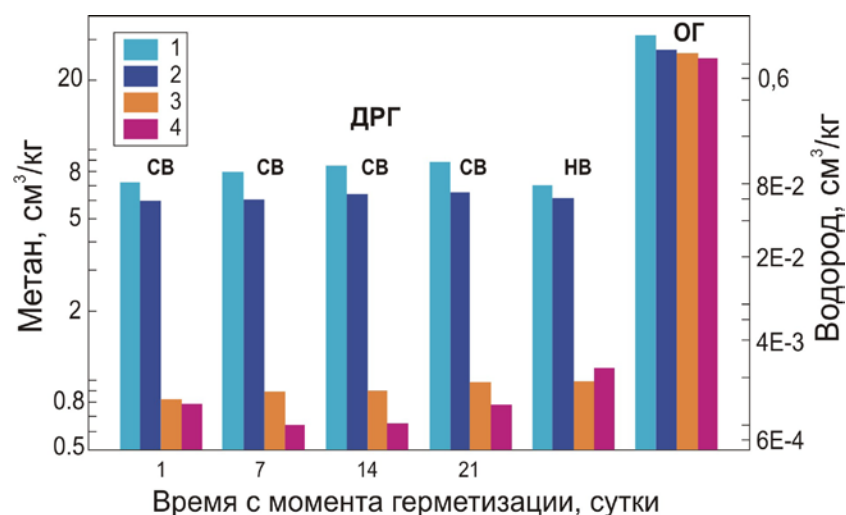


Рис. 3.10. Удельные содержания окклюзированных газов (ОГ) и диффузно-рассеянных (ДРГ), выделяющихся в герметичный контейнер самопроизвольно (СВ) и экстрагируемых под действием низкого вакуума (НВ) из хибинских пород

1 и 2 – соответственно, метан и водород в ричесоррите, 3 и 4 – то же в апатитовом уртите.

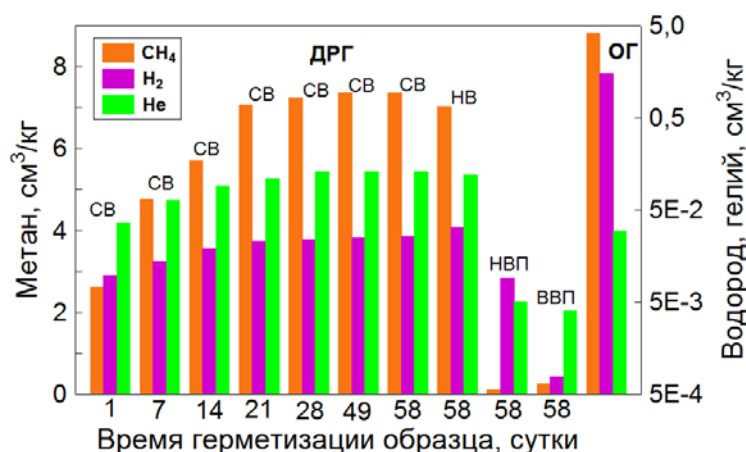


Рис. 3.11. Удельные содержания окклюзированных газов (ОГ) и диффузно-рассеянных (ДРГ), выделяющихся из хибинского ийолита в герметичный контейнер самопроизвольно (СВ) и экстрагируемых под действием низкого и высокого вакуума с подогревом (НВП и ВВП) В течение 58 суток контроля СВ газов контейнер не разгерметизировался.

Количество газов, выделившихся самопроизвольно и оставшихся в образце, экстрагируемых затем под воздействием низкого вакуума, часто сопоставимо, а при более глубокой экстракции, с применением подогрева и высокого вакуума, газов уже выделяется существенно меньше. Учитывая чрезвычайно низкие сорбционную емкость и газопроницаемость (тысячные доли миллиарды) монолитных блоков щелочных

магматических пород (Петерсилье, 1964; Кравцов и Григорук, 1971), здесь следует предполагать преимущественно свободную молекулярную и поверхностную диффузию ДРГ по капиллярным и микротрещинам, в отличие от намного более проницаемых и являющихся лучшими адсорбентами осадочных пород, где имеет место сложное сочетание практически всех видов диффузии газов (Зорькин и др., 1984).

Особенности выделения диффузно-рассеянных газов из породного массива после нарушения его целостности взрыванием иллюстрируются рис. 3.12.

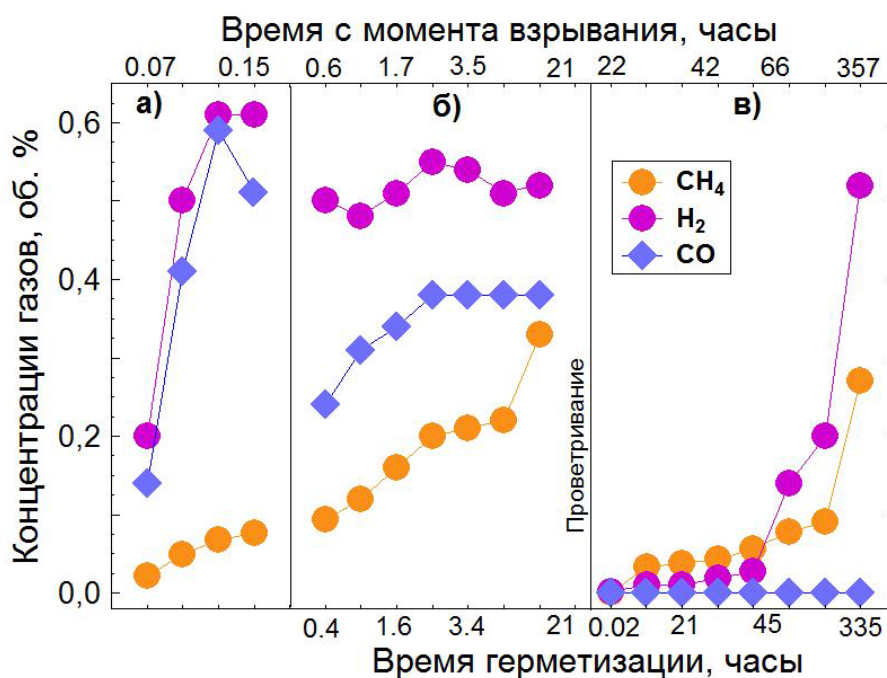


Рис. 3.12. Вариации концентраций газов в забое горной выработки после взрыва (а) и свободном пространстве загерметизированной 38-литровой емкости с обломками отбитой взрывом породы до и после проветривания - (б) и (в)

Наиболее интенсивно с вновь образованных взрывом поверхностей породного массива выделялся H₂, содержание которого в атмосфере выработки резко возросло в первые же секунды и в течение нескольких минут превысило 0.6 об. %. Далее масштабы его выделения несколько уменьшились и концентрация в рудничном воздухе, частью попавшем в емкость вместе с кусками породы, снизилась за счет естественной вентиляции. В загерметизированной емкости установилось

приблизительное равновесие концентраций водорода (около 0.5 об. %) в свободном пространстве и микротрещинах обломков породы. После проветривания и повторной герметизации емкости выделение H_2 возобновилось, что свидетельствует о продолжающемся раскрытии и, очевидно, формировании новых микротрещин в релаксирующих кусках породы. Через 2 недели концентрация его снова несколько превысила 0.5 об. %. Газоотдача метана была не столь интенсивна и более равномерна. Характер выделения гелия (в количествах на два порядка меньших) похож на таковой водорода, с той лишь разницей, что после проветривания емкости его концентрация в воздухе незначительно снизилась. По-видимому, обладая высокой проникающей способностью, оба этих компонента могли частично теряться при отборе проб или из-за недостаточно плотной герметизации, только потери H_2 компенсировались его поступлением из породы. Концентрация в атмосфере выработки оксида углерода, образующегося при взрыве, вначале резко возросла, но уже через несколько минут стала снижаться. Значительные поначалу содержания этого компонента в емкости явились следствием дегазации сорбиовавших его мелких частиц породы, продолжавшейся около трех часов. После проветривания емкости диоксид углерода уже не обнаруживался.

Различия в выделении из взорванной горной массы индивидуальных газов дополнительно свидетельствуют об их разной природе и, как следствие, не всегда совпадающем местонахождении в породах. Подтверждается, например, взрывное происхождение оксида углерода и, напротив, естественное, а не техногенное, как иногда предполагалось (Шашмурин и др., 1971) – водорода, по крайней мере, подавляющего его количества. Выявленные особенности газовыделения подтвердились наблюдениями за дегазацией отбитой взрывом породы при изменении условий опыта, когда осуществлялась периодическая, разной продолжительности (до 4 недель) разгерметизация вмещающей емкости. В этих случаях газовыделение снижалось, но полностью не прекращалось,

иногда и по истечении пяти месяцев наблюдений. Водорода всегда выделялось больше чем метана. Таким образом, стало понятным подмеченное в хибинских (Линде, 1961), а позже и в ловозерских (Икорский, Нивин, 1984; Нивин, 1989) рудниках «несоответствие», когда в рудничном воздухе и в буровой жидкости водород встречается гораздо чаще и в больших пропорциях, чем в газах закрытых пор. Относительно меньшая доля H_2 в ДРГ керновых образцов обусловлена их небольшими размерами, благодаря чему основная часть этого самого подвижного компонента успевает улетучиться во время выбуривания керна и его подъема, до помещения в герметизируемый контейнер.

Описанные наблюдения еще раз показывают, что важным фактором газоотдачи является релаксация породы после нарушения целостности массива и снятия избыточного напряжения. Понятно, что количество и интенсивность выделения ДРГ зависят от их концентрации в породах, скорости и продолжительности релаксации, степени разуплотнения образца после снятия нагрузки, а значит и от исходной величины действовавших напряжений. Можно было предположить, что из образцов, отобранных на более напряженных участках массива, а значит и сильнее разрушающихся при разгрузке, газовыделение будет интенсивнее. Однако выяснилось, что от величины тектонических напряжений в большей мере зависит концентрация ДРГ в еще ненарушенном породном массиве (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Зависимость содержания диффузно-рассеянных газов от геомеханического состояния породного массива (Хибины)

Порода	Категория удароопасности ¹⁾	Средние содержания, см ³ /кг			
		CH ₄	H ₂	C ₂ H ₆	He
Уртит	I-II	1.64	0.015	0.001	0.0038
То же	III	5.04	0.257	0.013	0.0032
АНР	I-II	0.12	0.006	0.005	0.0078
То же	III	0.19	0.012	0.010	0.0048

¹⁾ Породы I и II категорий удароопасности характеризуются большей величиной действующих напряжений в ненарушенном массиве, чем породы III категории

Напряженно- деформированное состояние пород оценивалось рудничными службами в специально пробуренных скважинах, глубиной около 3 метров. Удароопасность локальных участков массива снижается 1 к 3 категории с уменьшением величины действующих напряжений.

Оказалось, что из образцов керна, отобранных при бурении скважин в высоконапряженных блоках пород, диффузно-рассеянных газов выделяется гораздо меньше, чем из однотипных пород 3 категории удароопасности. Еще одно объяснение этих наблюдений – более быстрое саморазрушение сильнее напряженных пород и, соответственно, дегазация образцов до помещения их в герметизируемый контейнер. Более ожидаемой является подобная зависимость содержаний ДРГ в атмосфере стволов скважин (табл. 3.8), поскольку при бурении в высоконапряженных породах концентрация напряжений на контуре скважины увеличивается, препятствуя, таким образом, свободному газовыделению. Выделение гелия практически не зависит от тектонофизического состояния породного блока.

Таблица 3.8

Средние концентрации газов (об. %) в атмосфере стволов буровых скважин

Порода	Категория удароопасности ¹⁾	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₆	He
Хибинские месторождения					
Уртит	I - II	0.009	0.0006	0.0002	0.0009
То же	III	0.280	0.002	0.011	0.0010
АНР	I - II	0.002	0.002	0.00001	0.0019
То же	III	0.005	0.004	0.00007	0.0009
Ловозерские месторождения					
Уртит	I - II	0.0009	0.002	He опр.	0.0014
То же	III	0.020	0.015	То же	0.0014

¹⁾ См. примечание к табл. 3.7.

Полученные данные являются дополнительным аргументом в пользу дальнейшего изучения взаимосвязи газометрических и геомеханических особенностей пород и потенциала использования газо-геохимических показателей для оценки напряженно-деформированного состояния массива

и в качестве предвестников таких разрушительных геодинамических явлений как горные и горно-тектонические удары и мелкофокусные землетрясения. С другой стороны, наблюдения за изменениями напряженности локальных участков пород могут быть полезными для прогнозирования природных газовыделений в рудничные выработки.

3.3. Свободно выделяющиеся газы

Для изучения газов этого морфологического типа необходимы трудозатратные натурные наблюдения, которые проводились обычно по заказу производственных организаций для решения практических задач. В данном разделе представлены результаты систематизации и обобщения большей частью не опубликованных материалов таких наблюдений и полевых работ, главным образом собственных.

3.3.1. Состав и характер выделения

При исследованиях не образующих крупных скоплений газов свободных (спонтанных) выделений в магматических комплексах, чаще всего приходится иметь дело с их смешиванием с атмосферным воздухом. Пропорции этих составляющих в газовой смеси зависят от интенсивности выделения газов из породного массива, степени герметичности и времени накопления газа в шпуре или ином опробуемом резервуаре, от частоты и других условий отбора проб. Примеры анализа реальных газовых смесей, относительно слабо загрязненных воздухом, приведены в таблице 3.9. Для сопоставления ГСВ из разных и по-разному опробованных проявлений данные анализа обычно пересчитываются на безвоздушную смесь определяемых компонентов. В таблице 3.10 представлены разброс и средние (медианы) значения результатов такого пересчета в зависимости от концентрации метана в газовой смеси. Как и можно было ожидать, с увеличением степени разбавления воздухом увеличивается и колебания соотношений

постоянно присутствующих индивидуальных компонентов в отдельных пробах, однако средний состав газов, особенно хибинских, меняется не очень значительно.

Таблица 3.9

Результаты хроматографического анализа состава (об. %) наименее контаминированных воздухом газов ГСВ в шпурах и скважинах

Индекс пробы	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ –C ₅	H ₂	He	N ₂	O ₂
<i>Хибинский массив</i>							
9-6	75.0	8.1	0.86	17.6	0.31	1.1	0.1
36	76.6	5.9	0.52	19.0	0.42	8.8	1.3
Нн	79.7	5.2	0.7	2.9	0.22	9.1	2.1
ИХС-12	64.6	3.6	Н. о.	17.9	0.64	8.9	2.2
360/1190	66.8	3.2	0.32	18.9	0.65	8.2	2.3
721-2	62.3	2.6	0.81	26.5	0.26	7.5	0.8
50P434	31.2	2.26	0.16	4.9	0.05	49.7	10.2
<i>Ловозерский массив</i>							
1/51	49.6	2.75	0.14	41.6	0.87	1.4	0.43
14/26	51.4	2.07	0.10	33.0	0.95	9.7	3.0
25/26	57.2	3.23	0.13	29.0	0.75	6.6	1.8
45/21	65.8	6.32	0.37	10.9	1.87	11.7	2.5
110/19	52.6	3.15	0.11	37.0	1.0	4.2	1.15
173/37	34.6	1.28	0.06	57.8	0.89	4.0	0.68

Н.о. – не определялось.

Как и в газах других форм нахождения, в ГСВ наиболее тесная взаимосвязь наблюдается между углеводородными компонентами (табл. 3.11). По сравнению с ОГ и ДРГ здесь сильнее корреляция концентраций молекулярного водорода и гелия с УВГ. Рассчитывать коэффициенты корреляции N₂, O₂ и оксидов углерода с другими компонентами не имеет смысла, поскольку невозможно учесть долю не воздушной составляющей первых двух и техногенной – вторых.

Из-за преобладания микротрещинного типа коллекторов свободных газов в нефелин-сиенитовых массивах, обычным для ГСВ является сочетание фильтрационного (струйного) и диффузионного истечения газов из породного массива, реже наблюдается пробулькивание пузырьков через воду. Совсем редко и пока только в Хибинах фиксировались

кратковременные высокодебитные выбросы газа и промывочной жидкости из буровых скважин. Интенсивность выделения газов зависит от степени насыщенности ими породы и величины избыточного давления и, как правило, достаточно резко снижается в первые десятки минут после вскрытия резервуара шпуром, скважиной или горной выработкой.

Таблица 3.10

Состав свободно выделяющихся газов Хибинского и Ловозерского массивов

CH ₄ в ГВС*, об. %	Состав в пересчете на безвоздушную смесь** (об. %): пределы колебаний (над чертой) и средние значения (под чертой); (в скобках - количество опробованных шпуров и скважин***)				
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ – C ₅	H ₂	He
1	2	3	4	5	6
Хибинский массив					
> 50	<u>68 - 99</u>	<u>0.1 – 9.5</u>	<u>0.2 – 0.8</u>	<u>0.5 – 29</u>	<u>0.3 – 2.1</u>
	87 (12)	3.9 (9)	0.5 (5)	9 (12)	0.7 (6)
< 50 > 10	<u>56 – 98</u>	<u>1.2 – 8.3</u>	<u>0.4 – 2.2</u>	<u>0.7 – 40</u>	<u>0.1 – 1.6</u>
	84 (23)	5.3 (18)	0.7 (9)	11 (23)	0.8 (20)
< 10 > 1	<u>83 – 94</u>	<u>3.2 - 7.2</u>	<u>0.5 – 0.5</u>	<u>2.8 – 13.4</u>	<u>0.1 – 0.7</u>
	88 (8)	4.4 (4)	0.5 (1)	9.7 (8)	0.6 (5)
< 1 > 0.1	<u>2.5 – 99</u>	<u>0.7 - 22</u>	<u>0.2 – 13</u>	<u>0.2 – 97</u>	<u>0.04 – 17</u>
	87 (51)	4.5 (18)	0.6 (17)	9 (8)	0.6 (42)
< 0.1	<u>4.9 – 99</u>	<u>0.5 - 33</u>	<u>0.2 – 4.3</u>	<u>0.9 – 92</u>	<u>0.6 – 32</u>
	82 (165)	6 (49)	0.8 (25)	9 (164)	4 (133)
Ловозерский массив					
> 50	<u>60 – 73</u>	<u>2.4 – 6.3</u>	<u>0.1 – 0.3</u>	<u>18 – 36</u>	<u>0.8 – 2.6</u>
	64 (4)	3 (4)	0.2 (3)	32 (4)	0.9 (4)
< 50 > 10	<u>37 – 92</u>	<u>1.0 – 3.6</u>	<u>0.02 – 0.2</u>	<u>2 – 61</u>	<u>0.8 – 3.1</u>
	60 (14)	2.4 (11)	0.12 (6)	38 (14)	1.0 (13)
< 10 > 1	<u>18 – 96</u>	<u>0.2 – 4.5</u>	<u>0.04 – 2.3</u>	<u>4 – 81</u>	<u>0.1 – 12</u>
	57 (51)	1.7(26)	0.14 (10)	40 (51)	1.0 (46)
< 1 > 0.1	<u>9 – 99</u>	<u>0.5 – 6</u>	<u>0.02 – 0.5</u>	<u>0.2 – 90</u>	<u>0.1 – 3.5</u>
	59 (59)	1.2 (5)	0.06 (3)	40 (59)	1.0 (57)
< 0.1	<u>8 – 97</u>	<u>0.9 – 42</u>	<u>1.0</u>	<u>1 – 91</u>	<u>0.3 – 79</u>
	65 (285)	15 (26)	1.0 (1)	24 (265)	9 (264)

*Газовоздушная смесь. ** Пересчет проведен на смесь лишь постоянно присутствующих (хотя и определяемых не во всех пробах) компонентов. *** По шпурам и скважинам, в которых пробы отбирались неоднократно, состав газов предварительно усреднялся.

Таблица 3.11

Коэффициенты* парной ранговой корреляции Спирмена между компонентами свободно выделяющихся газов

	Хибинский массив			Ловозерский массив		
	По степени разбавления воздухом		Вся выборка	По степени разбавления воздухом		Вся выборка
	От	До		От	До	
CH ₄ —C ₂ H ₆	0,45	0,94	0,90	0,62	0,89	0,98
CH ₄ —C ₃ -C ₅	0,51	0,55	0,82	0,56	0,56	0,79
CH ₄ —H ₂	0,38	0,81	0,75	-0,64	0,66	0,90
CH ₄ —He	0,31	0,84	0,52	0,14	0,78	0,87
C ₂ H ₆ —C ₃ -C ₅	0,53	0,90	0,93	0,72	0,72	0,90
H ₂ —C ₂ H ₆	0,39	0,63	0,82	-0,44	0,49	0,64
H ₂ —He	0,59	0,81	0,58	0,73	0,85	0,84

При 95 % вероятности.

Дренирующую роль для скоплений ГСВ могут также выполнять протяженные макротрещины. Интенсивность газовыделения характеризуется, в частности, дебитом шпуров (скважин), вскрывающих в той или иной степени газоносный участок пород. Поскольку величина дебита во времени не постоянна, в ходе натурных наблюдений обычно измерялось (или рассчитывалось по приращению концентраций газовых компонентов) его начальное значение в первые 10 минут после окончания бурения.

Дебит отдельных шпуров (глубиной 1.8 - 2 м и диаметром 40 мм) и грифонов не превышал 0.5 л/мин, скважин – 5 л/мин, однако преобладают на 1 – 2 порядка меньшие значения этого показателя. Продолжительность газовыделения в шпуров варьирует от нескольких суток до 20 и более лет. Измеренное избыточное давление газов варьирует от 1 до 100 гПа, редко немногим выше, но, по некоторым оценкам, может достигать нескольких мегапаскалей (Икорский и др., 1992). Часто в течение нескольких десятков минут после бурения и герметизации шпура фиксируется разрежение до 25 гПа.

3.3.2. Особенности пространственной локализации

Опубликованные сведения о пространственных вариациях состава и интенсивности выделения ГСВ, главным образом, в горных выработках подземных рудников и в геологоразведочных скважинах, весьма ограничены (Петерсилье, 1964; Икорский и др., 1992; Нивин, 2006). Представление об особенностях распределения газов данного морфотипа в массивах в целом на сегодняшний день можно составить, пожалуй, только путем проведения газовой съемки, хотя бы в профильном ее варианте, по подпочвенному воздуху. В Хибинах такие исследования фрагментарно были проведены более полувека назад (Петерсилье, 1964). В более полном объеме, с пересечением профилями всех важнейших породных комплексов обоих массивов и выходом во вмещающие породы, приповерхностную газовую съемку нам удалось осуществить лишь недавно (Нивин, Аведисян, 2007).

На Хибинских апатито-нефелиновых и Ловозерских редкометалльных месторождениях скопления и зоны миграции свободно выделяющихся газов локальны. Ни содержания их в естественном состоянии породного массива, ни размеры коллекторов сколько-нибудь надежной количественной оценке не поддаются. В общем случае газопроявления тяготеют к необводненным блокам породного массива с развитой системой микротрещин, окруженных практически непроницаемыми, монолитными или же с изолированными, несвязанными между собой микро- и макрополостями, участками пород.

Разномасштабная пространственная неравномерность распределения газов в пределах хибинских апатитовых и ловозерских лопаритовых месторождений иллюстрируется рис. 3.13 – 3.15. Диссертанту в 80-х годах прошедшего столетия довелось наблюдать в подземном руднике «Карнасурт» (Ловозерский массив) горение очистного забоя через короткое время после взрывания («отпалки»). Пульсирующие языки пламени горящего газа трассировали ветвящуюся сеть трещин, сходную с

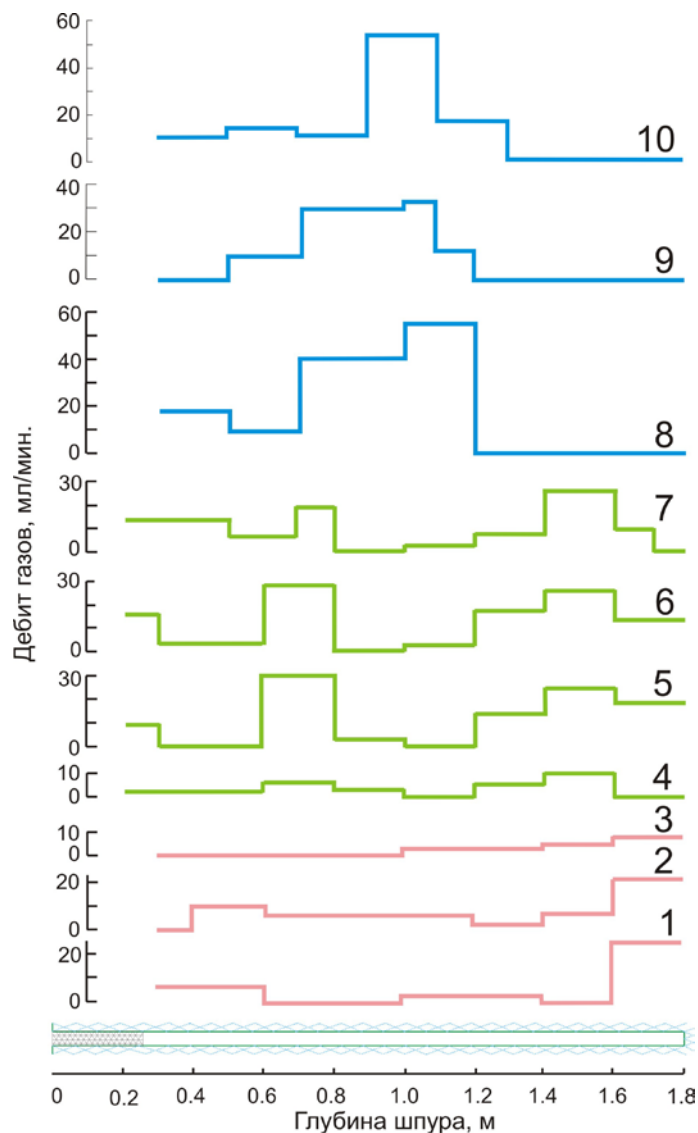


Рис. 3.13. Пространственно-временные вариации интенсивности выделения ВУВГ в загерметизированные шпуры (Карнасуртский рудник, Ловозерский массив)
Измерения проводились через 16 (1), 77 (2), 169 (3), 15 (4), 68 (5), 69 (6), 161 (7), 8 (8), 63 (9) и 154 (10) дня после бурения.

перколяционной, описанной, в частности, в Хибинах (Иванюк и др., 2002, 2009 и др.). Площадь обнаженного забоя составляла примерно 1 x 7 м, расстояние между трещинами, среди которых преобладали субгоризонтальные, варьировало от 1 до 20 см. Интенсивность горения была неравномерной как в данный момент времени даже на протяжении одной трещины, так и в разные временные интервалы на одном и том же участке, где пламя могло исчезать и появляться вновь. Судя по неодинаковому цвету пламени (от красного до голубого) горящий газ был

неоднороден по составу, в котором преобладали то водород, то метан и его ГОМОЛОГИ.

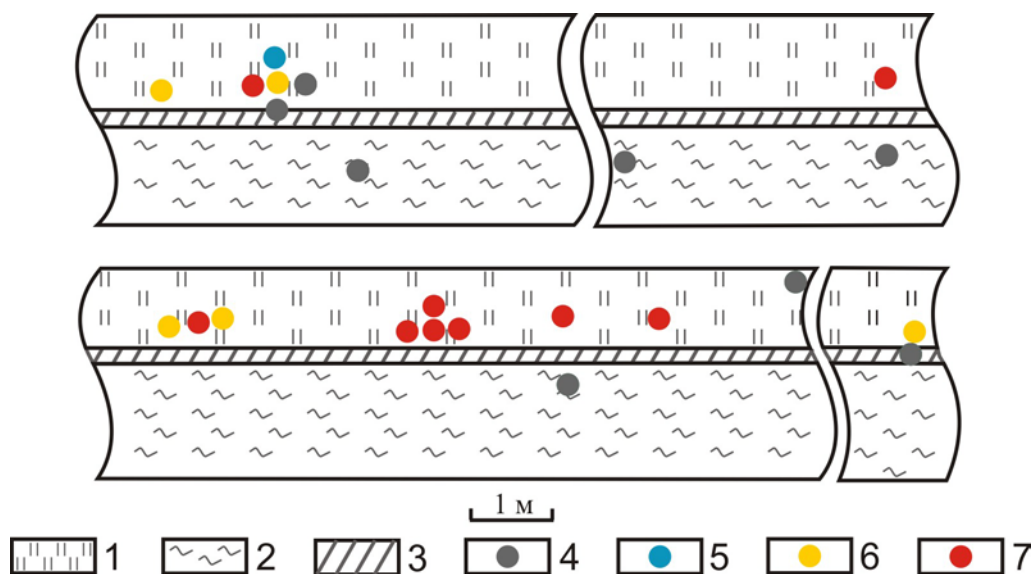


Рис. 3.14. Положение горизонтальных шпуров с разным дебитом газов в стенках восстающего 8/25 (а) и штрека 23 восточный рудный (б), Карнасуртский рудник, Ловозерский массив

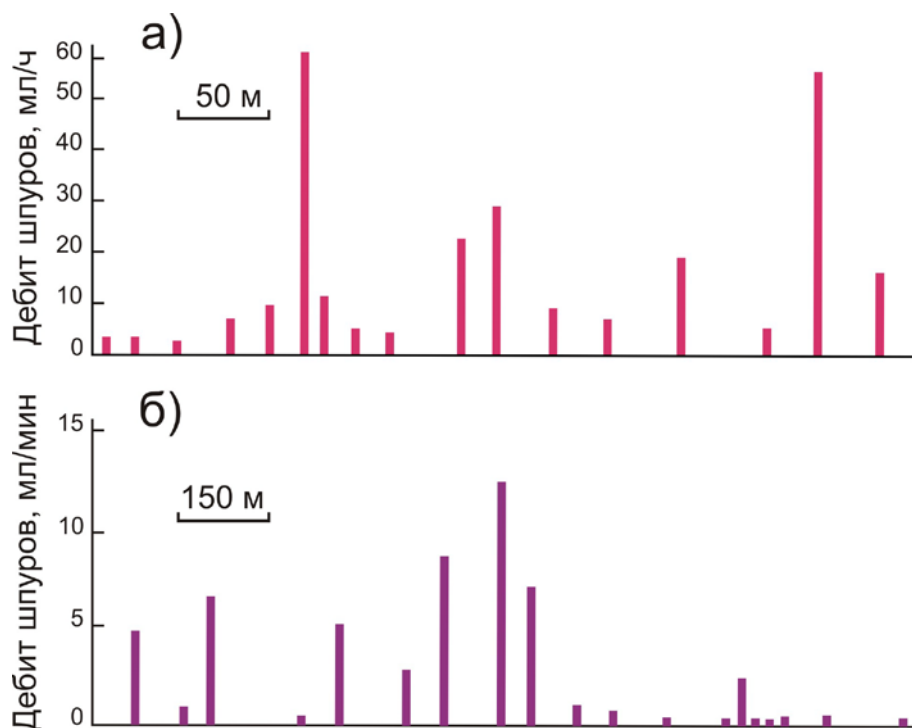


Рис. 3.15. Распределение ГСВ в уртигах месторождения Апатитовый цирк в Хибинах (а) и в фойяитах Ловозерского массива (б)

Разные проявления ГСВ различаются также величиной и динамикой изменения избыточного, по отношению к атмосферному, давления (рис. 3.16).

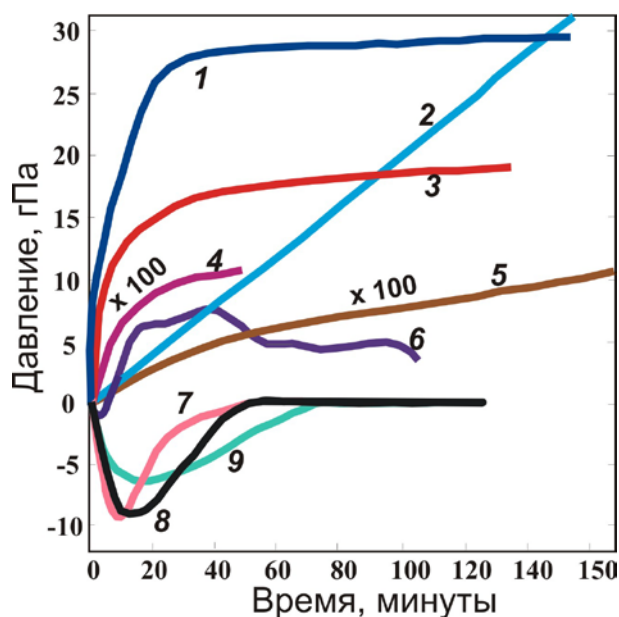


Рис. 3.16. Изменения давления газа в загерметизированных шпурах
Время от бурения шпуров до герметизации и последующих измерений: (1)
9 месяцев, (2) 8 дней и (3-9) 1-2 минуты.

В отличие от окклюдированных газов, каких-либо закономерностей распределения ГСВ в пределах месторождений установить не удалось. В Хибинском массиве все известные значимые выделения свободных газов сосредоточены в пределах Центральной кольцевой структуры. Отчасти это может быть обусловлено намного лучшей изученностью данной структуры в отношении ГСВ, поскольку именно здесь сосредоточены подземные горные выработки и большинство буровых скважин, относительно благоприятных для такого рода исследований. Тем не менее, в далеко не единичных скважинах за пределами ЦКС сопоставимых по интенсивности газовыделений не обнаружено. Эта тенденция подтверждается и результатами газовой съемки по подпочвенному воздуху. Таким образом, локализация ГСВ, как и характер распределения окклюдированных газов, содовой минерализации, пегматитов и гидротермалитов, согласуется (Nivin et al., 2005₂) с представлениями о развитии в срединной структуре массива долгоживущей высоко иерархичной перколяционной тектонической сети (Горяинов и др., 1998; Иванюк и др., 2002 и др.).

Об особенностях распределения ГСВ по массивам в целом можно в определенной степени судить данным профильной газовой съемки по

подпочвенному воздуху. Положение газосъемочных профилей показано на схематических геологических картах массивов (рис. 1.2 и 1.3).

В Хибинах наблюдения были проведены в 334 точках (газосъемочных скважинах). Зоны повышенных содержаний метана в ППВ соответствуют площадям развития пород Центральной кольцевой структуры (рудного комплекса) и трахитоидных хибинитов (рис. 3.17).

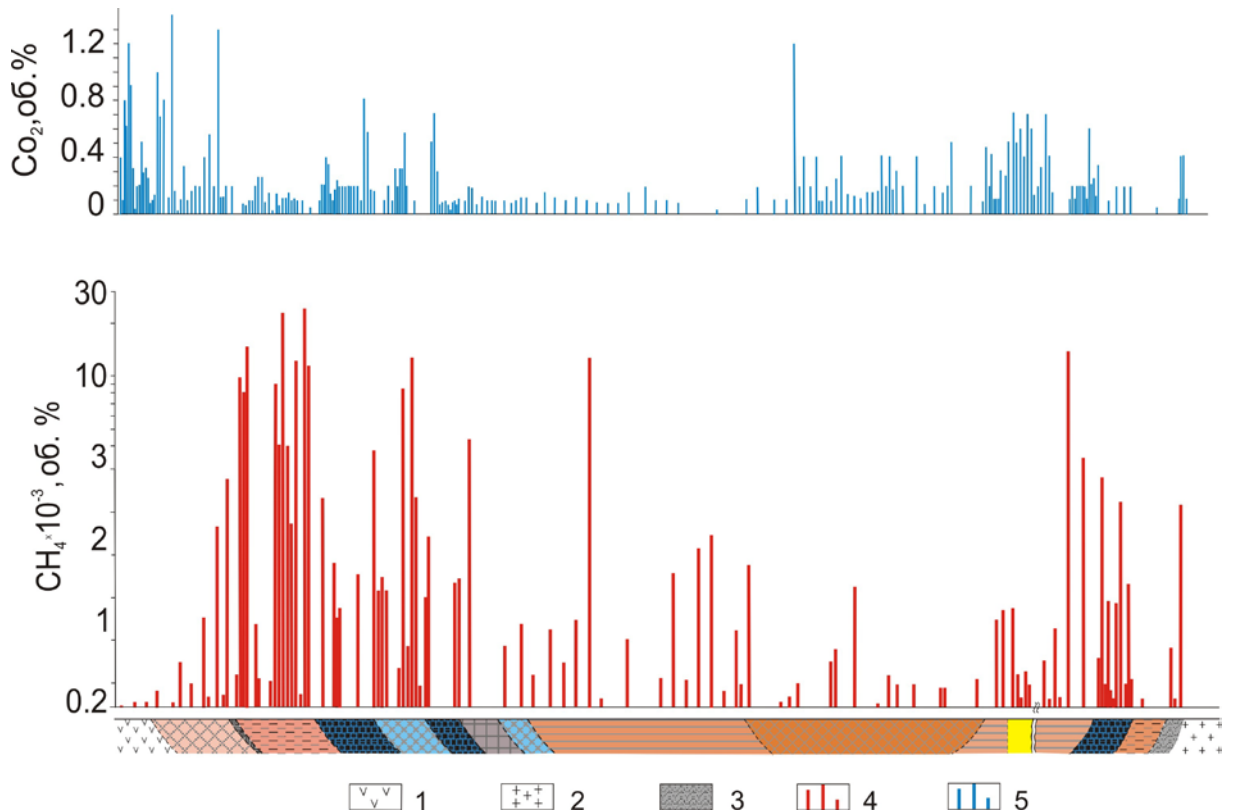


Рис. 3.17. Концентрации метана и диоксида углерода в подпочвенном воздухе по объединенному профилю через Хибинский массив

1 – протерозойские вулканиты, 2 – гнейсо-граниты, 3 – фениты, 4 и 5 – содержания CH_4 и CO_2 ; другие условные обозначения см. на рис. 1.2 и 3.1.

При этом максимальные концентрации CH_4 , в среднем, на порядок превышающие остальные, выявлены только на участке трахитоидных хибинитов в западной части массива между ЦКС и Малой дугообразной зоной, сложенной ороговикованными вулканогенно-осадочными породами и фойдолитами. Для нефелиновых сиенитов данного промежутка характерны наибольшие колебания их состава (Коноплева, 2009; Иванюк и др., 2009). На этом же участке установлены наиболее высокие отношения

$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ в газах подпочв. Уровень выделения метана в других местах развития трахитоидных хибинитов почти не отличается от такового над хибинитами массивными. Средние отношения метана к этану в подпочвенной атмосфере, в целом, значительно выше чем в окклюдированных газах и, особенно, в газах спонтанных выделений в глубоких скважинах и рудничных горных выработках. Это может быть связано как с известным газохроматографическим эффектом разделения газов при их миграции, так и с более глубинным происхождением УВГ, эманлирующих с поверхности массива. Корреляция метана и этана в газах ППВ существенно слабее, чем в ОГ и свободных шпуровых газах месторождений. Полоса максимальных концентраций диоксида углерода выявлена в зоне контакта массива с протерозойскими вулканитами (рис. 3.17). Повышенные содержания снова характерны для ЦКС, включая карбонатитовый штокверк. Массивные фойяиты по сравнению с трахитоидными отличаются более интенсивной газоотдачей.

В Ловозерском массиве на первом этапе газовая съемка была проведена в северо-западной его части с трехкратным пересечением дифференцированного комплекса с выходом во вмещающие породы, в меньшей степени захвачен другой из двух главных комплексов пород – эвдиалитоносный (рис. 1.3). Здесь лишь в 20 из 61 газосъемочной скважины концентрации метана в подпочвенных отложениях превышают средние его содержания в атмосферном воздухе (рис. 3.18). Максимальное (26-кратное) из этих превышений зафиксировано на площади эвдиалитоносного комплекса, вблизи его контакта с дифференцированным, который в среднем характеризуется несколько более высокой метаноотдачей. Гомологи метана обнаруживаются в концентрациях на полтора-два порядка величины меньших. Намечаются две зоны повышенного выделения углеводородов. Это область контакта главных комплексов и часть дифференцированного поблизости от контакта массива.

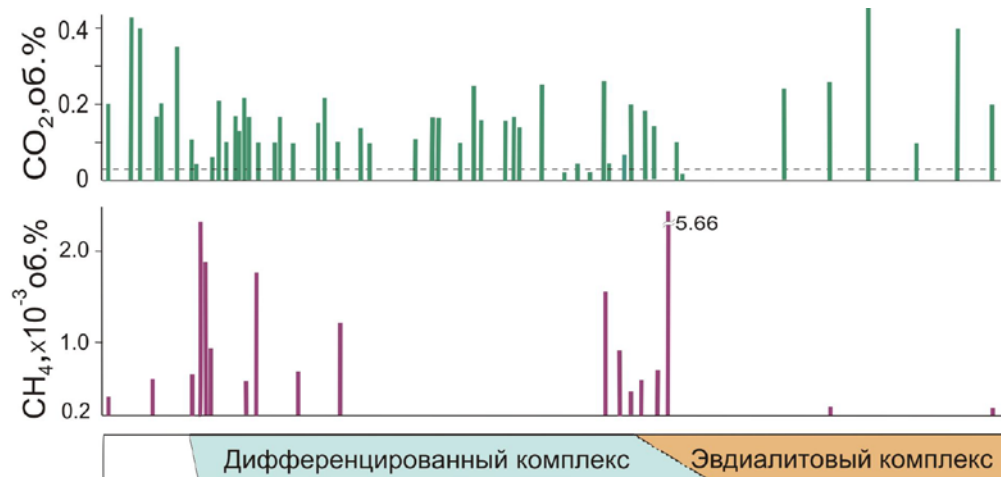


Рис. 3.18. Распределение метана и диоксида углерода в подпочвенном воздухе по объединенному профилю через главные комплексы северо-западной части Ловозерского массива
Горизонтальная пунктирная линия – среднее содержание CO_2 в атмосфере.

Более равномерно, по сравнению с углеводородными газами, пространственное распределение диоксида углерода. Содержания его варьируют от 0.02 до 0.47 об. %. Наиболее насыщены CO_2 рыхлые отложения над вмещающими массив породами. Средняя его концентрация здесь 0.30 об. %, тогда как в ДК и ЭК, соответственно, 0.12 и 0.19 об. %.

Позже газосъемочный профиль СЗ части Ловозерского массива был продолжен до Сейдозера. Кроме того, пройден протяженный субмеридианальный профиль через весь массив с выходом во вмещающие породы северной и южной экзоконтактовых зон, а также двумя короткими профилями пересечена занимающая центральную часть массива Сейдозерская котловина западнее и восточнее озера (рис. 1.3). При этом в 119 точках наблюдения, из которых 110 скважин, было произведено 109 измерений водорода, 139 - метана и диоксида углерода, отобрано 135 проб в бутылки для последующего хроматографического анализа газов в лабораторных условиях. В некоторых скважинах измерения и отбор проб производились неоднократно, с интервалом сутки и более. Помимо скважин, в нескольких точках газометрические наблюдения осуществлялись в закопашках через специальный пробоотборник колпакового типа. К сожалению, в силу ряда причин и обстоятельств, на

момент подготовки диссертации хроматографический анализ отобранных проб все еще не был выполнен. Поэтому пока можно говорить о результатах только полевых определений газовых компонентов переносными приборами, прямое сопоставление которых с данными предшествующих работ представляется не вполне корректным. Тем не менее, и полевые измерения подтвердили неравномерное пространственное распределение концентраций газовых компонентов в подпочвенном воздухе и более высокую газоотдачу дифференцированного комплекса по сравнению с эвдиалитоносным. А вот повышение газовыделения в зонах контактов массива и доминирующих комплексов пород, как и обратная связь концентраций CH_4 и CO_2 в подпочвенном воздухе, пока подтверждения не находят. Аномальные содержания в ППВ этих компонентов (до 5.2 об. % метана и более 5 об. % CO_2), а также повышенные концентрации H_2 обнаружены в центре массива, в западной части Сейдозерской котловины, вблизи устья крупнейшей в Ловозерских тундрах р. Эльморайок. В спокойную безветренную погоду с разных участков дна реки в месте ее впадения в Сейдозеро и прилегающей акватории озера наблюдалось импульсное выделение газовых пузырьков, возможности опробовать которые, к сожалению, не представилось.

3.3.3. Временные вариации состава и интенсивности выделения

Свободным газам свойственны не только неравномерная локализация в пространстве, но и разных порядков нестабильность во времени, особенно, динамики выделения, а иногда химического и даже изотопного составов (Хитаров и др., 1979; Гохберг и др., 1989; Нивин, 1989; Войтов и др., 1990; Войтов, 1991, 2000; Икорский и др., 1992; Nivin et al., 2001₁). До недавнего времени режимных наблюдений за динамикой хода газов не проводилось, повторные измерения на некоторых газопроявлениях, преимущественно в шпурах и скважинах подземных рудников, осуществлялись эпизодически, через разные промежутки

времени. Лишь в одном из шпуров в Расвумчоррском железнодорожном тоннеле наблюдения выполнены более или менее регулярно в течение 2.5 лет (Кравцов и др., 1967). Но и в этом случае частота опробования (от 7 до 15 проб в месяц) была намного меньше периодичности возможных флуктуаций газометрических показателей.

На рис. 3.13 (см. раздел 3.3.2) наряду с неравномерностью дебита по длине канала горизонтальных шпуров, пройденных в стенках подземных горных выработок, можно видеть также непостоянство этого показателя во времени – изменение интенсивности газовыделения в одних и тех же интервалах. Очевидно, что эти пространственно-временные вариации дебита газов обусловлены изменением напряженно-деформированного состояния пород на каждом таком участке (Нивин, 1989; Nivin et al., 2001₁; Нивин, 2004). Из-за нерегулярности наблюдений, проводившихся через разные промежутки времени, о скорости перераспределения напряжений и газовыделения судить трудно. Очень близкий характер распределений 5 и 6, полученных с разницей в сутки (рис. 3.13), позволяет лишь говорить, что такие изменения происходили здесь не резко. В целом же, материалы натурных газометрических наблюдений в горных выработках подземных рудников свидетельствуют как об импульсном, так и постепенном характере изменений во времени динамики газовыделения (Петерсилье, 1964; Хитаров и др., 1979; Икорский и др., 1992; Nivin et al., 2001₁; Нивин, 2004). На рис. 3.19 – 3.21 показаны временные вариации дебита газометрических шпуров, пробуренных в горных выработках подземного рудника «Карнасурт», Ловозерский массив.

На двух последних из этих рисунков иллюстрируются также колебания еще одного показателя - темпа нарастания избыточного давления (ТНИД). Изменения ТНИД приведены и на рис. 3.22 вместе с максимальной за каждый сеанс наблюдения величиной избыточного давления, вариации которого во времени показаны выше (рис. 3.16, раздел 3.3.2).



Рис. 3.19. Флуктуации дебита свободных газов в шпуре 25-1

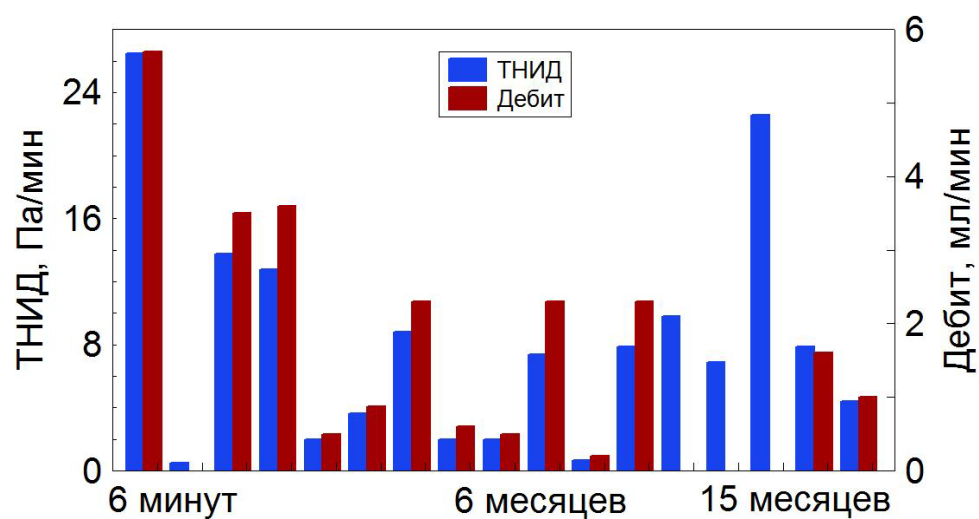


Рис. 3.20. Вариации дебита и темпа нарастания избыточного давления ГСВ в шпуре 25-9

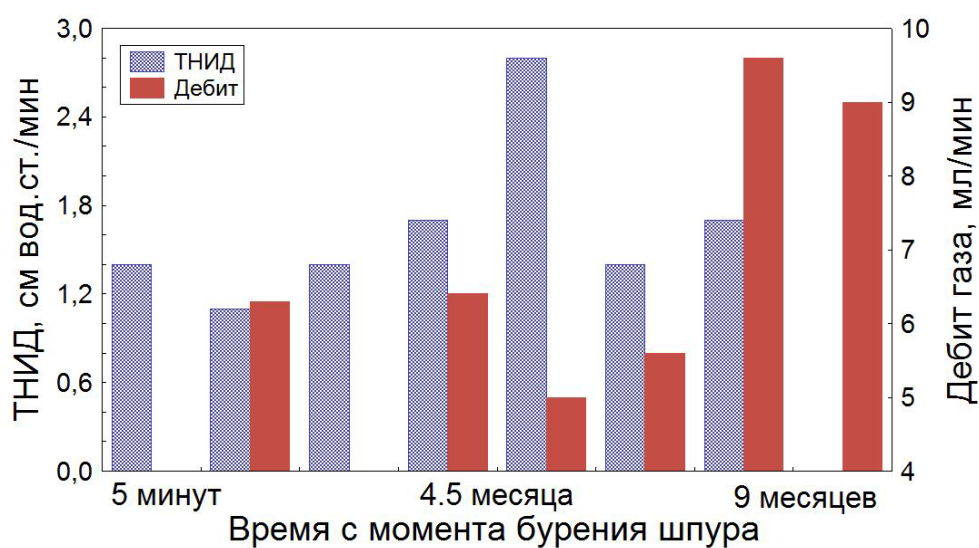


Рис. 3.21. Вариации ТНИД и дебита газов в шпуре 110

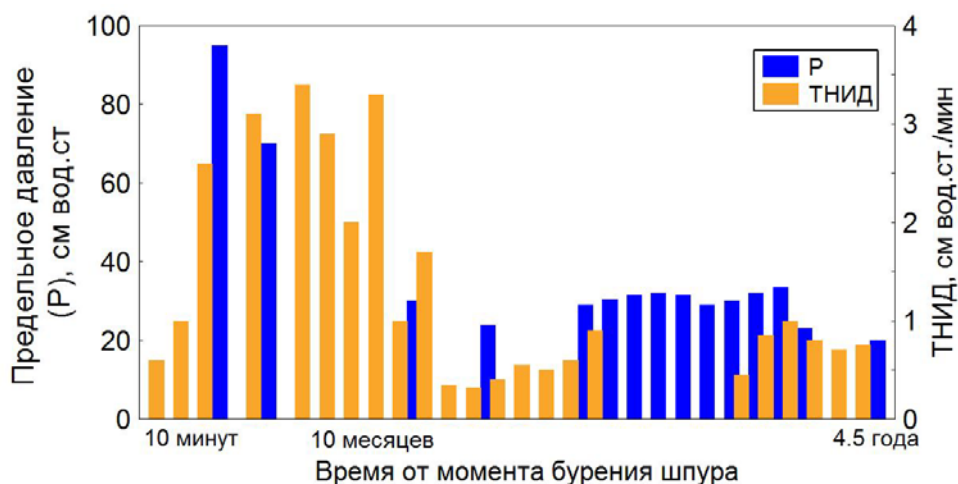


Рис. 3.22. Изменение во времени максимального избыточного давления и ТНИД в шпуре 25-1

Непостоянство содержания ГСВ в газовоздушной смеси каждого отдельного шпура (скважины) определяется продолжительностью его герметизации, интенсивностью газовыделения, давлением в коллекторе, временем и объемом отбора проб и т.д. Составы же, пересчитанные на безвоздушную смесь, по крайней мере, соотношения главных компонентов в одном и том же газопроявлении обычно достаточно стабильны во времени (рис. 3.23).

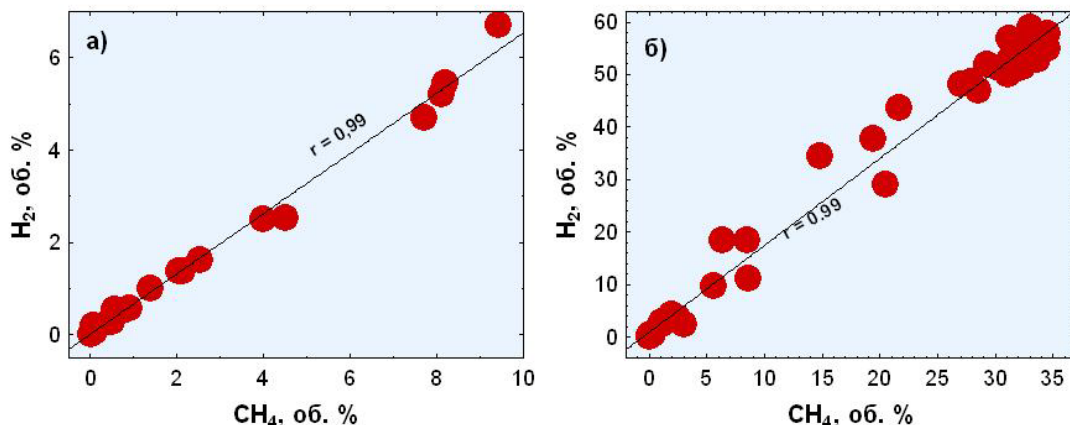


Рис. 3.23. Соотношения метана и молекулярного водорода в газах спонтанных выделений

а) – разведочная скважина 1253, Кукисвумчоррское апатит-нефелиновое месторождение, Хибины; б) шпур 173, Карнасуртское лопаритовое месторождение, Ловозерский массив.

Однако в некоторых случаях, например в скважине 360 (Хибины), наблюдаются вариации даже наиболее постоянного $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ отношения

(Нивин, 2004). Еще более неожиданным было непостоянство изотопного состава углерода CH_4 в ГСВ этой скважины, объясняемое смешением здесь газов, поступающих с разных глубин (Войтов и др., 1990). Поскольку при герметизации данной скважины так и не удалось зафиксировать избыточного газового давления в ее канале, можно предположить, что газ проходит через нее транзитом и разгрузка происходит где-то в другом месте. Выявленная нами (Войтов и др., 1992) изменчивость $\delta^{13}\text{C}$ углеводородных газов в шпуре 173 (рис. 3.24), отличающихся постоянством химического состава (рис. 3.23), пока убедительного объяснения не нашла.

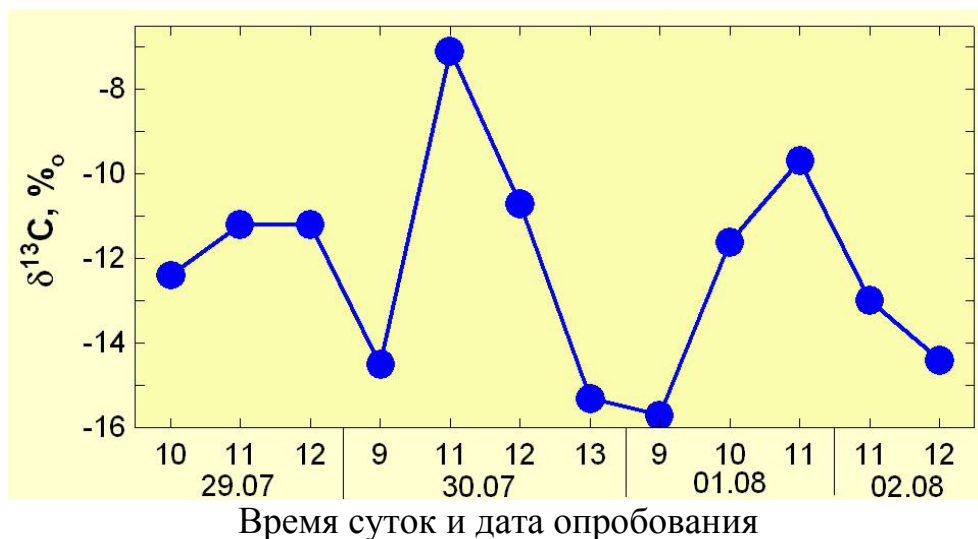


Рис. 3.24. Вариации изотопного состава углерода УВГ в шпуре 173

Среди факторов нестабильности параметров ГСВ разными исследователями и с различной степенью обоснованности предполагались геодинамические, сейсмические, гидрогеологические, космические и техногенные. Однако из-за нерегулярности проводимых измерений, кроме не всегда проявляющейся тенденции снижения интенсивности газовыделения в первые десятки минут и/или часы после вскрытия резервуара, других особенностей и закономерностей временных вариаций установить достоверно не удавалось. Такая возможность представилась лишь после впервые проведенных длительных режимных наблюдений за

ходом свободно выделяющегося молекулярного водорода, организованных на двух станциях (пунктах) в пределах щелочных массивов (см. гл. 2).

В общем виде полученные временные ряды приведены на рис. 3.25.

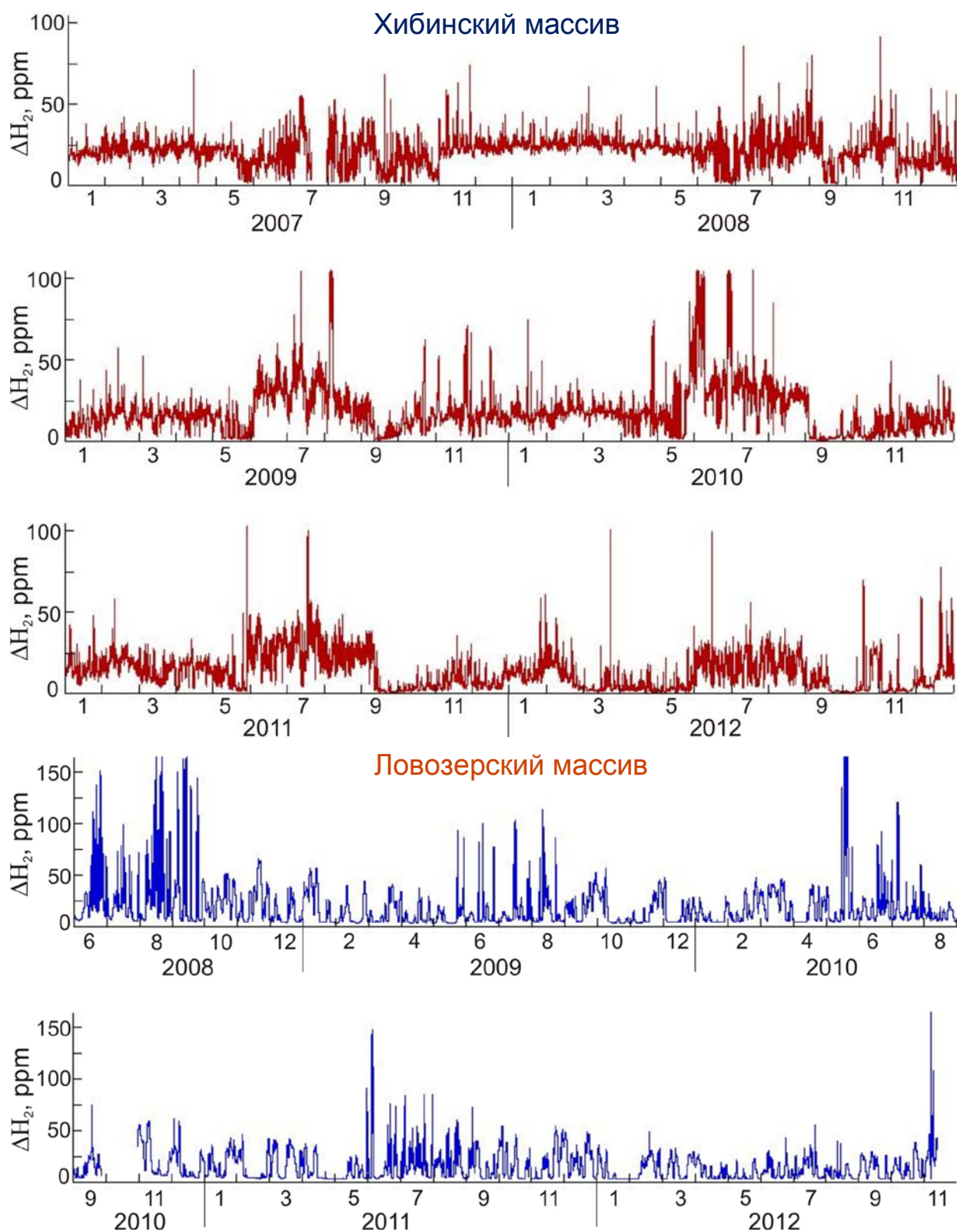


Рис. 3.25. Динамика хода молекулярного водорода в щелочных массивах

В Хибинах концентрация H_2 при средней величине 15 – 20 ppm варьирует от значений ниже порога обнаружения до 130 ppm. При этом колебания с размахом в полтора порядка величины могут происходить в течение нескольких часов, а продолжительность отдельных импульсов с амплитудой 20 – 40 ppm часто измеряется лишь минутами. При визуальном анализе ряда обращает на себя внимание сезонный характер вариаций. В июне – августе частота и амплитуда колебаний обычно увеличиваются, а в зимние месяцы – уменьшаются. Хотя повышенные значения этих параметров можно видеть также в ноябре 2007, сентябре-декабре 2008 и в октябре, ноябре 2009 г.г. Те же летние месяцы 2009 – 2011 гг. отличаются существенно более высокими средними концентрациями H_2 (рис. 3.26). Степень помесечной изменчивости газовыделения характеризуется величиной коэффициента вариации (рис. 3.27). И по этому показателю зимой выделение водорода оказывается

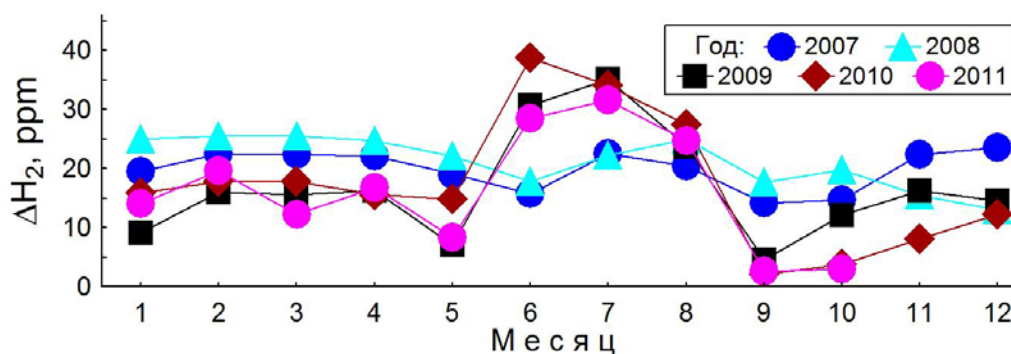


Рис. 3.26. Среднемесячные (медианы) концентрации H_2 хибинского ряда

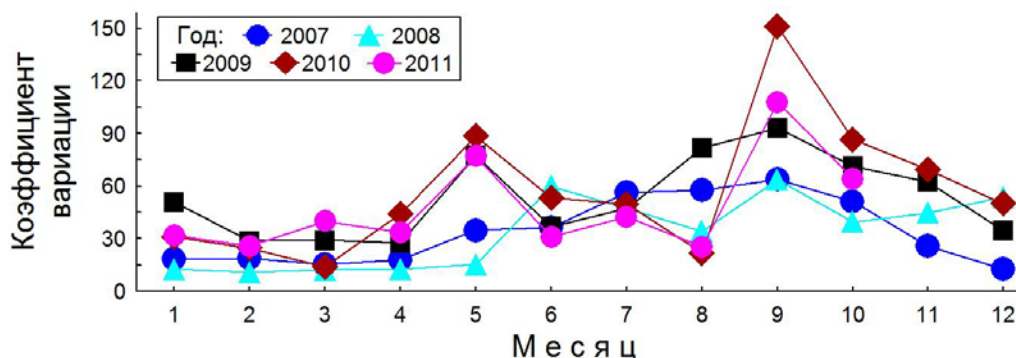


Рис. 3.27. Помесечные коэффициенты вариации газовыделения (Хибинский массив)

наиболее стабильным, отличаясь повышенной вариабельностью в мае, а максимальной – в сентябре, причем снова с 2009 по 2011 г.г.

Сопоставление хода водорода с фазами Луны показало, что в сизигиях (периоды, близкие к новолунию и полнолунию), по сравнению с квадратурами (первая и последняя четверти) чаще наблюдаются локальные максимумы и минимумы концентраций и/или снижается стабильность газовыделения.

Для анализа первой части полученного ряда (2007 г. – начало 2008 г.) был использован метод фликкер-шумовой спектроскопии (Тимашев, 2007). По спектрам мощности полученных сигналов в низкочастотном интервале выявлены следующие периоды всплесков концентрации водорода: 60.9, 34.7, 13.9, 8.5, 7.2, 6.1, 4.9, 3.1, 2.9, 1.4 суток, 24.1 (основной) и 12 часов (Сывороткин и др., 2008; Нивин, Сывороткин, 2008). Здесь явно проявились космические ритмы, обусловленные положением Земли в околосолнечном пространстве. Суточный и полусуточный периоды связаны с вращением Земли вокруг собственной оси, а так же, как и периоды 7.2 и 13,9 суток – с лунными фазами. По-видимому, под действием лунно-солнечных приливов происходят периодические сдвиговые деформации в земной коре и разуплотнения ее структуры, влияющие на вертикальную миграцию флюидов и определяющие гармоничный характер разгрузки индивидуальных газовых компонентов в атмосферу. С изменением проницаемости каналов миграции подземных газов в результате разуплотнения среды в приливной волне деформации связываются, например, периодичности и цикличности радоновых эманацій (Уткин и др., 2008; Спивак и др., 2009). Между тем, чаще всего в качестве газов-носителей тяжелого радона выступают водород и метан. Луна оказывает также гравитационное воздействие на земное ядро, являющееся, как предполагается, главным резервуаром планетарного водорода. Согласующееся с вариациями скорости вращения Земли

«шевеление» внутреннего твердого ядра в жидком может приводить к усилению выбросов водорода.

С помощью ФШС были также проанализированы хибинский и ловозерский ряды за период с 1 июня 2008 года по 30 июня 2009 года (Тимашев и др., 2011). В первом из них, в данном временном интервале, выявлены несколько отличные от предыдущих основные «резонансы»: 198.4, 65.9, 17.9, 8.6, 7.1, 2.9 суток, 23.9, 12 и 6 часов. А.Н Шевцов (ГИ КНЦ РАН) провел анализ обоих рядов за период с 1 июня 2008 г. по 31 декабря 2010 г. методом быстрого Фурье преобразования (персональное сообщение). Первичные данные предварительно нормировались - определялось отношение разности текущего и среднего значений за исследуемый интервал к разности между максимальным и минимальным значениями на этом интервале. Установлены следующие ритмы вариаций содержания водорода: 4.3, 3.9, 3.1, 2.2, 1.8, 1.4 суток, **24, 19.4, 18.6**, 17.2, 16.5, 15.8, 14, 13.4, **12**, 9.7, 9.4, 8.6, 8.4, 8.2, 8, 7.7, **7.2**, 6.6, 6.4, 6.2, **6**, 5.6, 5.5, 5.3 часов (жирным шрифтом выделены основные). Часть из этих ритмов можно видеть на рис. 3.28 и 3.29 (А.Н. Шевцов, неопубликованные данные).

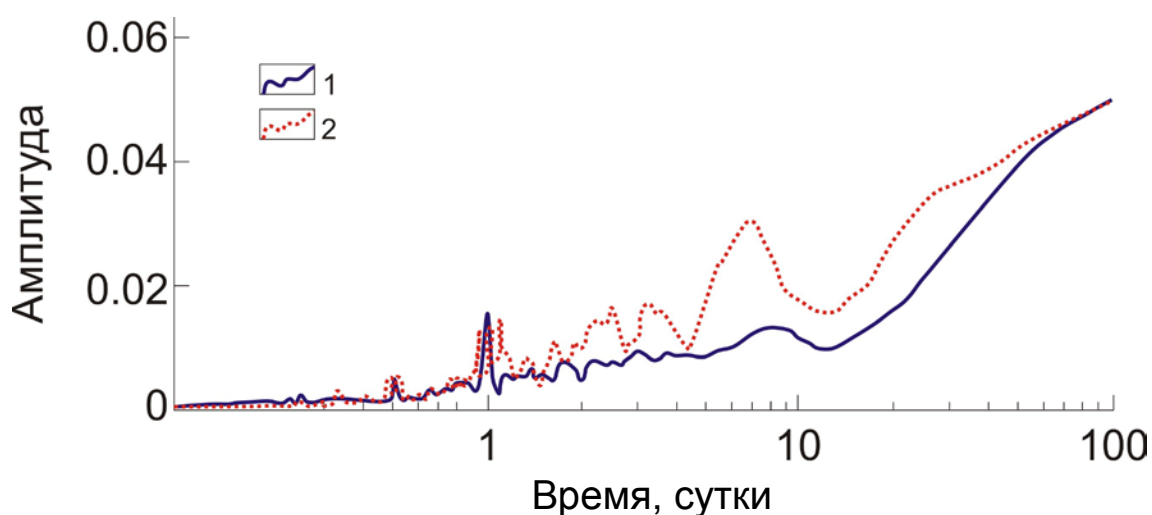


Рис. 3.28. Амплитуда относительных изменений концентрации H_2 в зависимости от периода нормированных вариаций
Ряды: 1 — хибинский, 2 — ловозерский.

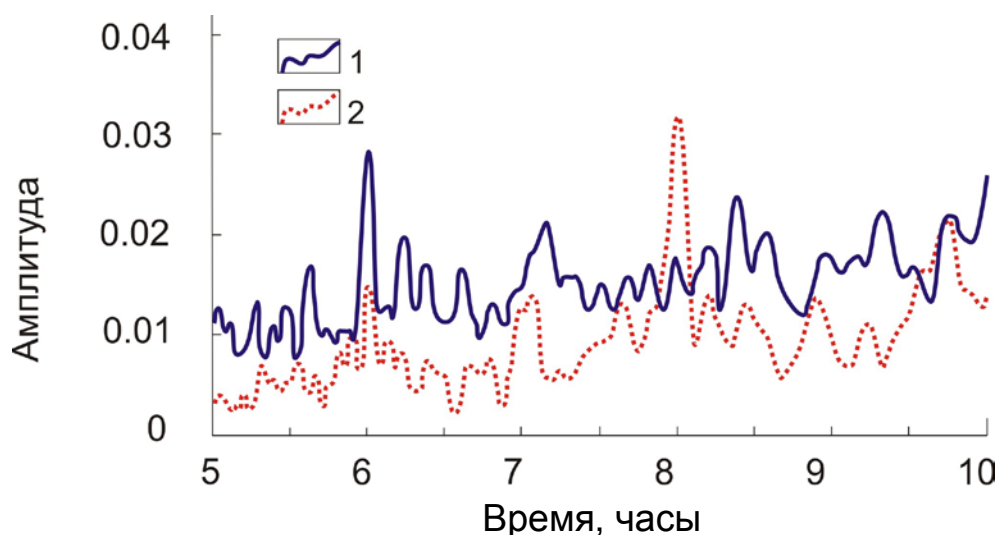


Рис. 3.29. Высокочастотная периодичность хода водорода
Условные обозначения см. на рис. 3.28.

В Ловозерском массиве также установлены значительные, разных амплитуды и периодичности, колебания газовыделения в диапазоне более двух порядков величины (рис. 3.25), аналогичное влияние на вариации хода водорода сезонного фактора и положения Луны. Среднемесячные превышения концентраций H_2 относительно фоновых здесь составляют 8 – 13 ppm (рис. 3.30). Наиболее интенсивное газовыделение наблюдалось во второй половине 2008 г. В следующем году среднемесячный максимум пришелся на сентябрь, а в 2010 и 2011 г.г. – на март. Самым нестабильным в целом было выделение водорода в 2009 году, а максимальной изменчивостью динамики концентраций отличались май 2010 и июнь 2011 г.г. (рис. 3.31).

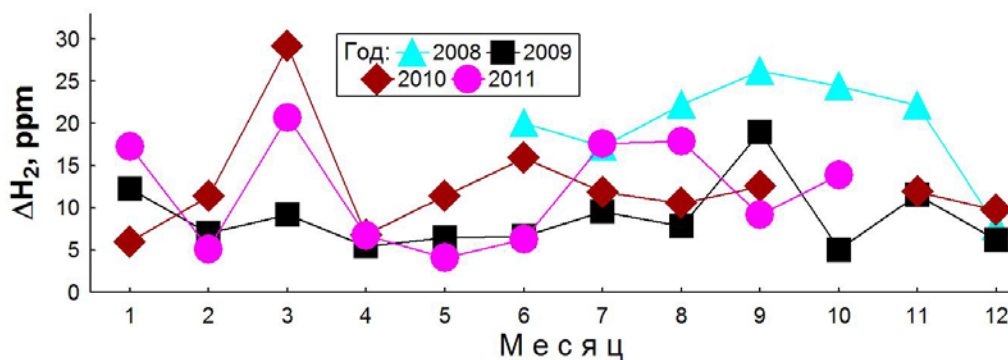


Рис.3.30. Средние (медианы) концентрации водорода по месяцам
(ловозерский ряд)

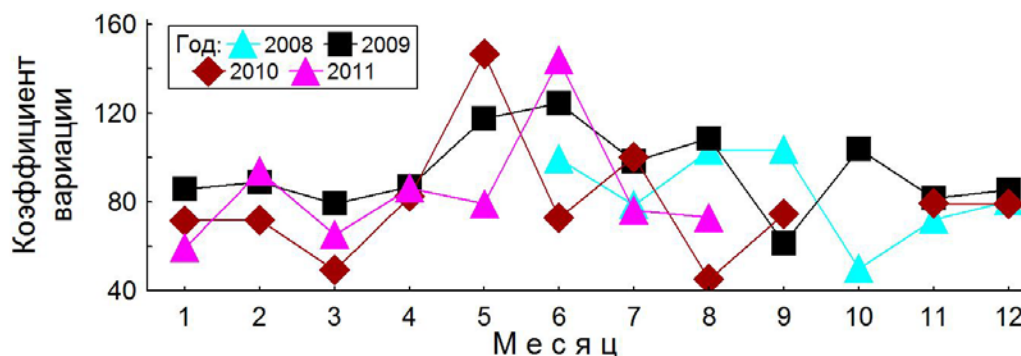


Рис. 3.31. Помесячные коэффициенты вариации газовыделения в Ловозерском массиве

Анализ части ловозерского ряда (с 01.06.2008 по 30.06.2009) методом ФШС выявил более «богатый», по сравнению с хибинским, за тот же период, набор резонансных частот: 198.4, 65.9, 28.2, 24.6, 16.4, 7.6, 7.1, 6.4, 5.6, 3.2 суток, 25.9, 24.1, 22.5, 12.4, 11.6 и 8 часов (Тимашев и др., 2011). При подходе, использованном А.Н. Шевцовым для анализа хода H_2 в Ловозерском массиве за более длительный промежуток времени (01.06.2008 - 31.12.2009), получились следующие, частично читающиеся на рис. 3.28 и 3.29 гармоники: 7,1, 3,3, 2,6, 1,7, 1,4, 1,1 суток, **24**, **22,5**, 19,4, 18,1, 17,2, 16,4, 15,6, 14,4, 13,6, 13,2, **12,4**, 12, **11,6**, 9,7, 9,2, 8,8, 8,4, 8,2, **8**, 7,7, 7,1, **6** часов.

За пределами щелочных массивов выделение водорода отличается значительно меньшей амплитудой колебаний. Наиболее нестабильным ход H_2 оказался не в летние, а в зимние месяцы.

Обнаруженное сразу после начала режимных наблюдений в Ловозерском массиве сходство месячной динамики изменения концентраций водорода с таковой в Хибинах (рис. 3.32) более не повторилось за все время наблюдений (рис. 3.25). Корреляционный анализ показал действительно крайне слабую взаимосвязь, по крайней мере, линейную, этих рядов. Например, за период 2009 года А.Н. Шевцовым (персональное сообщение) рассчитаны следующие коэффициенты парной корреляции (римские цифры в скобках – порядковый номер месяца): - 0.19

(I), - 0.003 (II), - 0.03 (III), 0.13 (IV), 0.15 (V), - 0.20 (VI), 0.13 (VII), - 0.07 (VIII), 0.21 (IX), 0.36 (X), 0.18 (XI), 0.15 (XII).

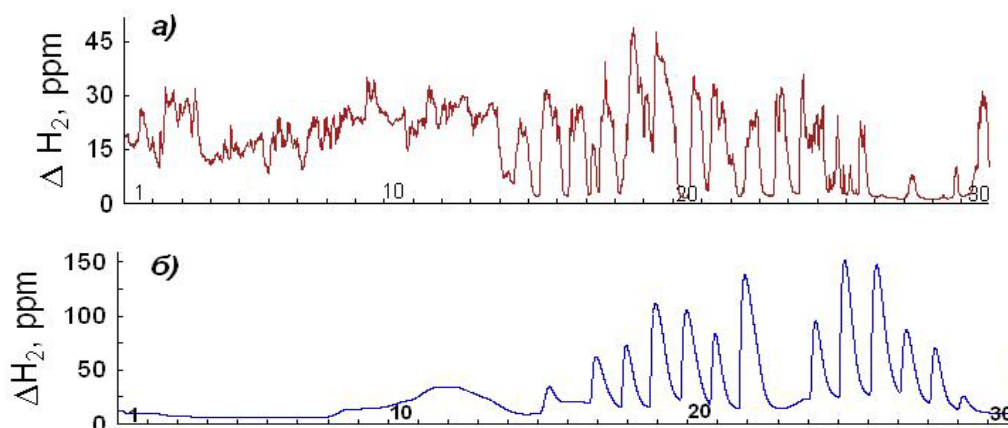


Рис. 3.32. Ход водорода в атмосфере подпочвенных отложений Хибинского (а) и подземной горной выработки Ловозерского (б) массивов в июне 2008 г.

Как и во многих других природных, и не только, процессах (Атлас..., 1998 и др.), выявленная полиритмичность динамики выделения H_2 имеет нестационарный характер. Соотношения, характер выраженности и степень совпадения одних и тех же резонансов в рядах неодинаковы и могут меняться от месяца к месяцу. Несовпадения гармоник разных частот можно видеть на рис. 3.28 и 3.29).

Наблюдаемые на графиках (рис. 3.25) сходства и различия динамики выделения водорода в обоих массивах на коротких временных интервалах нашли подтверждение при обработке данных мониторинга методом ФШС. Оказалось, что в большинстве случаев корреляция двух рядов сменяется ее отсутствием или антикорреляцией за сравнительно малые промежутки времени – от 2 до 4 суток (рис. 3.33). Характер динамики газовыделения в одном массиве часто через 1.5 – 2 суток повторяется в другом. Особенности проявления элементов частотно-фазовой синхронизации изменений концентраций водорода в параметрах ФШС позволяют полагать, что базовым показателем, определяющим динамику кросс-корреляционных взаимосвязей, являются суточные вариации (Тимашев и др., 2011). Однако на конкретный характер этих взаимосвязей в разные

интервалы времени оказывают влияние сторонние факторы, как общие для обоих массивов, так и присущие каждому из них в отдельности. Влияют очевидно на динамику газовыделения и разные условия разгрузки H_2 . В

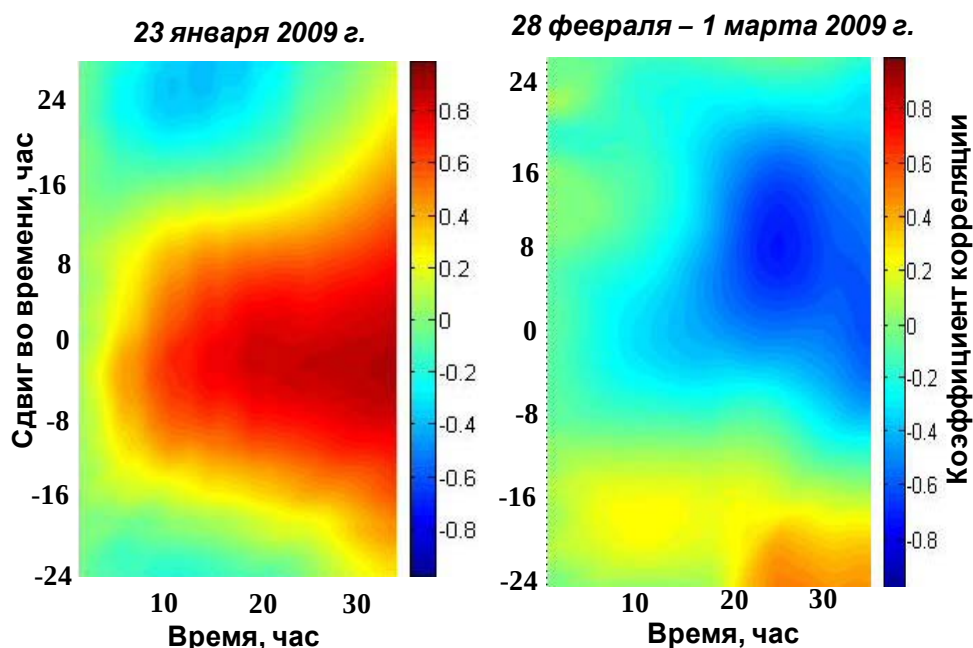


Рис. 3.33. Взаимосвязь хибинского и ловозерского временных рядов хода водорода.

Хибинском массиве это подпочвенный водород, измеряемую концентрацию которого есть основания рассматривать как показатель дегазации, усредненный относительно обширного блока пород, а в Ловозерском газ выделяется непосредственно из локального участка скального массива. В последнем случае можно ожидать более явного и быстрого отклика газовыделения на постоянно имеющие место геодинамические процессы, включая слабые проявления сейсмичности в окрестности станции наблюдения. Видимо, в том числе и поэтому в ловозерском ряду по ФШС параметрам усматривается больший вклад хаотических составляющих в фиксируемых концентрациях водорода. Известно, что рассматриваемые массивы имеют иерархически-блочное строение. Отдельные блоки каждого массива могут существенно различаться тектонофизическими характеристиками, устойчивостью и реакцией на внешние, в том числе и слабые воздействия. Нелинейным характером среды обуславливается нестационарность различных процессов, включая газовыделение.

3.4. О взаимосвязи форм нахождения газовой фазы

Из изложенного в предыдущих разделах понятно, при разграничении морфологических типов газовой фазы в нефелин-сиенитовых комплексах, из-за постепенных переходов одной формы нахождения в другую присутствует некоторая доля условности, особенно при низкой общей газонасыщенности пород. Так, в окклюдированные газы может попадать незначительное количество диффузно-рассеянных и, наоборот, при массовом новообразовании микротрещин, по-видимому, происходит вскрытие какой-то части флюидных включений, содержимое которых смешивается с ДРГ. Газы спонтанных выделений представлены как диффузно-рассеянными, обнаруживаемыми в переменных, но всегда низких количествах в атмосфере шпуров, скважин и подземных горных выработок практически повсеместно, так и (значительно реже) выделяющимися преимущественно путем фильтрации за счет перепада давления (струйными по (Хитаров и др., 1979; Войтов, 1991), способными создать опасные повышенные концентрации горючих компонентов в рудничном воздухе. Распознать струйные газы (опять же с определенной степенью условности) можно по наличию измеряемых избыточного давления и дебита в загерметизированных шпурах или скважинах, вскрывших скопления или зоны фильтрации свободных газов, по сравнительно быстрому нарастанию концентраций, значительно превышающих фоновые, в забоях горных выработках после проветривания и удаления природных и техногенных газов, выделившихся при и сразу после взрывания.

На протяжении многих лет рядом исследователей, в том числе и нами, диффузно-рассеянные газы, экстрагируемые из предварительно загерметизированных образцов керна и из бурового раствора и называемые ранее остаточными газами открытых микротрещин - ОГОМ, идентифицировались со свободными. Считалось также, что о распределении ОГОМ, а значит и ГСВ, можно достаточно определенно

судить по содержанию газов в закрытых порах пород (окклюдированных), поскольку между этими формами нахождения газовой фазы существует тесная взаимосвязь (Петерсилье, 1964; Припачкин, Каменев, 1968; Припачкин, 1977; Нивин и др., 1991; Икорский и др., 1992 и др.). Однако, например, предпринятый нами статистический анализ средних содержаний водорода, метана и суммы его гомологов в 11 петрографических группах (от 4 до 145 образцов в каждой) хибинских пород (данные И.Ф. Линде, 1961), не выявил значимых коэффициентов парной корреляции одноименных компонентов в обоих морфологических типах газов (Нивин, 2009₂). На разрезах, вскрытых разведочными буровыми скважинами, пространственная взаимосвязь газов этих морфотипов также наблюдается далеко не всегда (Линде, 1961; Петерсилье и др., 1971; Нивин и др., 2003₂; Nivin et al., 2005₂). Сопоставление удельных содержаний диффузно-рассеянных и окклюдированных газов в разных породах (табл. 3.5) показывает, что в ДРГ, особенно выделяющихся самопроизвольно, меньше, чем других компонентов, водорода. Это может быть обусловлено как неконтролируемым его выделением до герметизации образцов, так и возможным новообразованием при извлечении ОГ.

На рисунке 3.34 можно видеть неодинаковую степень зависимости между ОГ и выделенными при одних и тех же условиях ДРГ в разных типах пород.

При сравнении ОГ и той части ДРГ, которая извлекается из закрытых микротрещин раскалыванием образцов в вакууме, обнаруживается достаточно тесная связь не только УВГ этих морфотипов, но также H_2 и He . Так, в выборке из 10 образцов ловозерских ювит-уртитов коэффициенты ранговой корреляции между всеми четырьмя постоянно присутствующими компонентами обеих форм нахождения газов варьируют от 0.73 до 0.88. Хотя в данном случае следует иметь в виду, что выборка представлена однотипными породами с близкой общей газонасыщенностью.

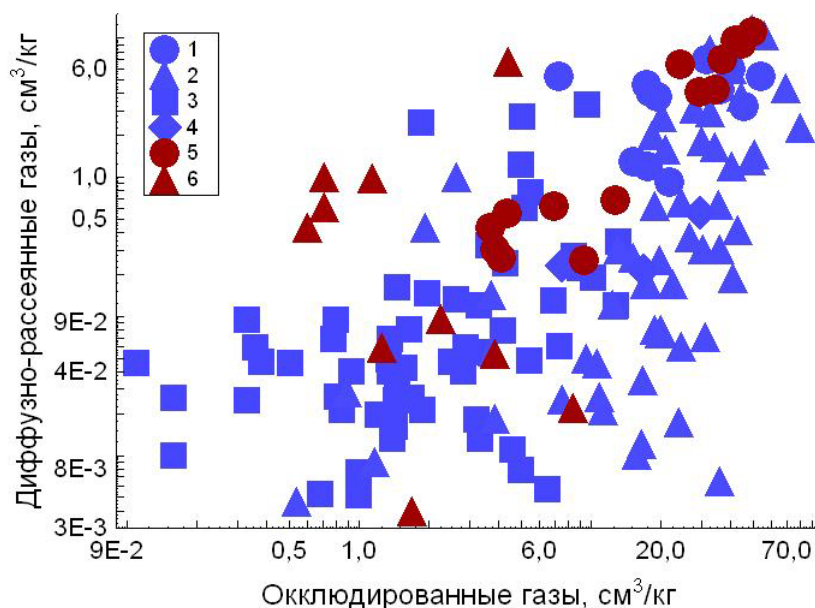


Рис. 3.34. Взаимосвязь содержаний CH_4 окклюдированных газов и диффузно-рассеянных, выделенных под действием низкого вакуума из хибинских (1-4) и ловозерских (5 и 6) образцов
Породы: 1- нефелиновые сиениты, 2 – фойдолиты, 3 - апатито-нефелиновые руды, 4 – пегматиты, 5 – фойяиты, 6 - ювит-уртиты.

При изучении связи ОГ и газов, самопроизвольно выделяющихся в шпуров, скважины и горные выработки, приходится сопоставлять удельное содержание первых и объемные концентрации в газозудушной смеси вторых. Результаты именно такого сопоставления приводились в качестве доказательства пространственной и, как следствие, генетической связи газов разных форм нахождения (Петерсилье, 1964; Икорский и др., 1992). Однако, например, после внесения незначительных технических изменений в иллюстрацию, приведенную в первой из этих работ, стало ясно, что взаимосвязь сравниваемых параметров не столь уж и тесная (рис. 3.35). Уровень концентраций горючих газов в шпурах свидетельствует, что свободные газы здесь представлены диффузно-рассеянными. На участках пород с одинаковым содержанием ОГ, концентрации ДРГ могут существенно различаться. Только в богатых апатитовых рудах, характеризующихся повышенной газопроницаемостью, значения обоих этих показателей минимальны.

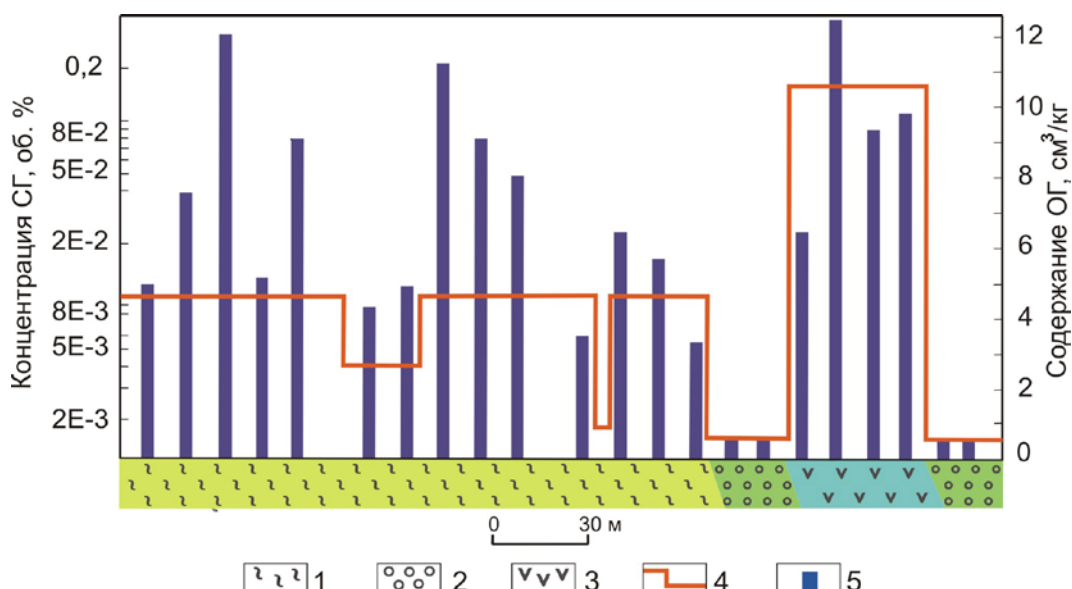


Рис. 3.35. Концентрации водородно-углеводородных газов свободных (СГ) и окклюдированных, Хибинский массив

По (Петерсилье, 1964), с изменениями. Породы: 1 - апатито-нефелиновые руды линзовидно-полосчатые, сетчатые и блоковые, 2 - пятнистые апатито-нефелиновые руды, 3 – уртиты. Распределение: 4 – ОГ, 5 – СГ.

Сравнение концентраций газов, свободно выделяющихся в шпур и содержания в породах окклюдированных газов (в местах бурения шпуров) в выборках большого объема показывает отсутствие, в целом, связи каждого отдельного компонента в газах этих морфотипов. Слабая корреляция иногда проявляется лишь в некоторых группах пород (рис. 3.36). Не наблюдается взаимосвязи также и состава газов разных форм нахождения (рис. 3.37).

На одном из участков Ловозерского месторождения представилась возможность сравнить состав газов всех форм нахождения по соотношениям компонентов (табл. 3.12).

Максимальные колебания здесь характерны для отношения CH_4/Ne . При этом средние его значения оказались сопоставимыми (76 – 95) в газах окклюдированных, диффузно-рассеянных и свободно выделяющихся в скважину сразу после ее проветривания и заполнения атмосферным воздухом (ГСВ-2). По мере накопления в стволе скважины газов не воздушного происхождения, а также в составе газов, выделяющихся из

пород непосредственно в горную выработку, величина CH_4/He отношения уменьшается.

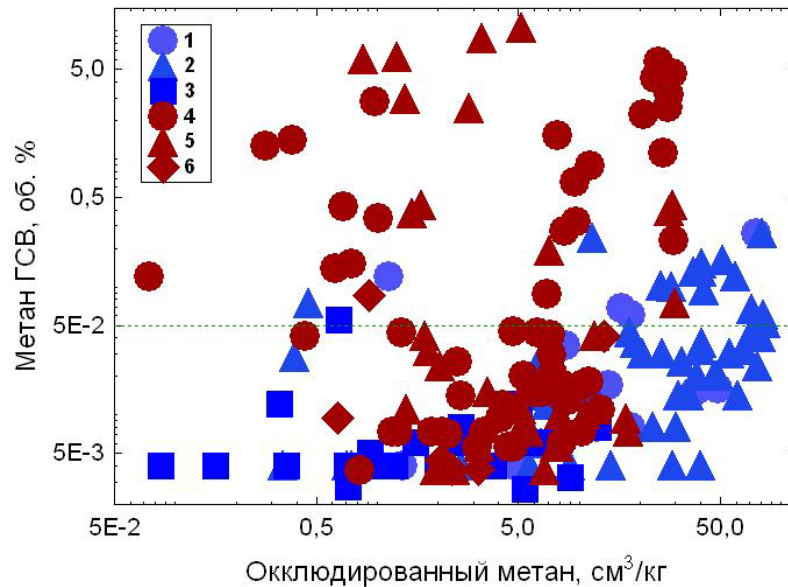


Рис. 3.36. Удельные содержания окклюдированного и концентрации свободно выделяющегося в шпур метана в породах Хибинского (1-3) и Ловозерского (4-6) массивов

Породы: 1 - нефелиновые сиениты, 2 – фойдолиты, 3 - апатито-нефелиновые руды, 4 – фойбиты, 5 – луавриты, 6 – ювит-уртиты. Пунктирной линией обозначена условная граница, ниже которой предполагается преимущественно диффузионное выделение свободных газов.

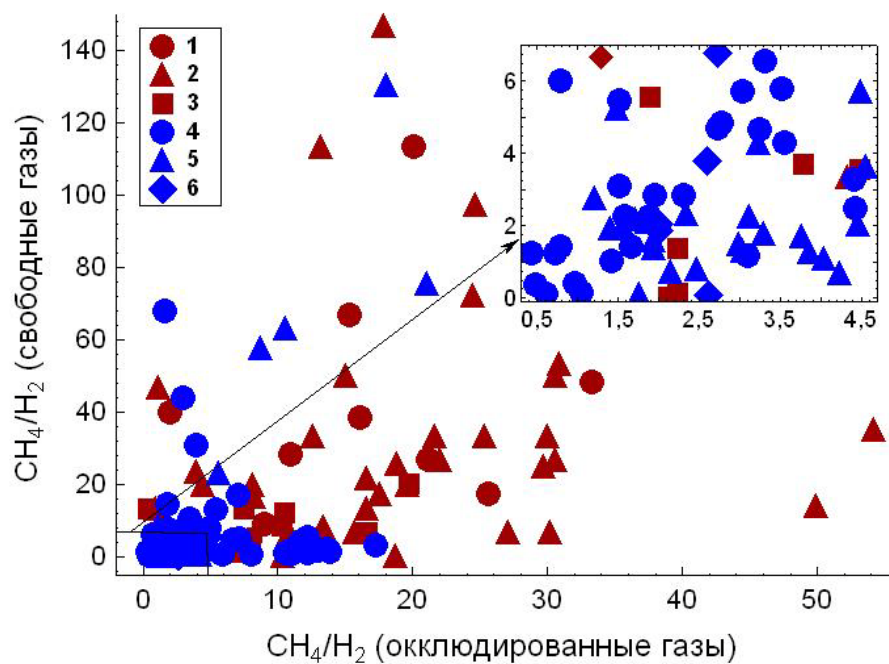


Рис. 3.37. Отношения метана к водороду в окклюдированных и свободно выделяющихся газах

Условные обозначения см. на рис. 3.36.

Таблица.3.12

Отношения* индивидуальных компонентов в газах разных морфотипов
(ювит-уртиты, Ловозерский массив)

Морфотип**	CH ₄ /He	CH ₄ /H ₂	CH ₄ /C ₂ H ₆
ОГ	<u>56 – 310</u> (12) 95	<u>0.5 -1.8</u> (12) 1.3	<u>15 – 25</u> (12) 18
ДРГ-1	<u>64 – 278</u> (10) 91	<u>1.6 – 9.2</u> (10) 3.6	<u>11.8 – 23</u> (10) 14.5
ДРГ-2	<u>45 – 134</u> (4) 76	<u>3.4 – 17</u> (4) 5.9	He опр.
ГСВ-1	<u>29 – 48</u> (6) 37	<u>1.4 -1.8</u> (6) 1.6	He опр.
ГСВ-2	<u>56 – 126</u> (10) 80	<u>1.8 – 4.7</u> (10) 2.9	<u>23 – 23</u> (1) 23
ГСВ-3	<u>25 – 57</u> (10) 32	<u>0.6 – 1.4</u> (10) 1.0	<u>19 – 27</u> (9) 24

Примечания. * Пределы колебаний (над чертой), средние (медианы) значения и количество анализов (в скобках) – под чертой. ** Газы окклюдированные (ОГ), диффузно-рассеянные, извлекаемые из закрытых (ДРГ-1) и открытых (ДРГ-2) микротрещин в образцах керна, свободно выделяющиеся в атмосферу горной выработки (ГСВ-1) и горизонтальной 10-метровой скважины при низких (до 3 об. %) и высоких (13 – 98 об. %) общих концентрациях – ГСВ-2 и ГСВ-3, соответственно.

Соотношения метан-водород и метан-этан гораздо стабильнее, а наибольшим их разбросом, как и ожидалось, отличаются ДРГ. Удельные содержания окклюдированных и диффузно-рассеянных газов в породах, представленных здесь ювит-уртитам, относительно низкие. Сумма метана, водорода, этана и гелия составляет, в среднем, 4.1, 0.07 и 0.9 см³/кг в ОГ, ДРГ-1 и ДРГ-2 (см. примечания к табл. 3.12), соответственно. Тогда как приток свободных фильтрационных газов в горизонтальную скважину глубиной 10 м и диаметром 76 мм на протяжении двух недель после бурения варьировал от 6.5 до 8.3 л/час, а измеренное избыточное давление газов достигало 90 гПа. Это одно из наиболее интенсивных проявлений свободных газов на месторождении.

Достаточно долгое время идея пространственной взаимосвязи и сингенетичности газов разных форм нахождения газов в породах была положена в основу оценки газоносности глубоких горизонтов Хибинских апатитовых и Ловозерских лопаритовых месторождений (Петерсилье,

1964; Припачкин, Каменев, 1968; Икорский, Нивин, 1984; Нивин и др., 1991; Икорский и др., 1992). Высокое содержание окклюдированных газов в породах, вскрытых разведочными скважинами, по существу, служило единственным критерием для прогнозирования повышенного выделения свободных газов и газообильности горных выработок в отношении горючих и взрывоопасных природных газовых компонентов. Материалы, рассмотренные в данном разделе, свидетельствуют о том, что не очень сильная, в целом, прямая зависимость имеет место лишь между распределением ОГ и той части ДРГ, которая извлекается из пород принудительно или при сильном их разрушении. Связь состава и содержания окклюдированных газов с этими же показателями самопроизвольно выделяющихся диффузно-рассеянных газов еще слабее, а с локализацией и интенсивностью струйных выделений, создающих опасные концентрации горючих газов в горных выработках, - практически отсутствует. Поэтому приходится с сожалением признать невозможным пока сколько-нибудь надежный локальный прогноз интенсивных газовыделений при эксплуатации месторождений по мере продвижения фронта горных работ на глубину. Представляется, что наиболее благоприятные перспективы такого прогнозирования связаны с дальнейшим изучением взаимосвязи геомеханических и газометрических особенностей отдельных зон, блоков и участков горных пород, с мониторингом изменений во времени сейсмической активности массивов и динамики спонтанных газовыделений.

3.5. Оценка масштабов генерации и выделения газов

Как следует из предыдущих разделов данной главы, насыщенность газами разных морфотипов каждого отдельного участка пород и нефелин-сиенитовых комплексов в целом, а также и характер газовыделения, зависят от совокупного влияния многих факторов.

В числе прочего, газоносность в значительной мере связана с пористостью и проницаемостью породного массива. Для хибинских пород и руд характерна средняя пористость около 4.5 – 5 % и крайне низкая измеренная проницаемость – сотые и тысячные доли миллидарси (Войтов, 1963; Петерсилье, 1964). Однако, проницаемость, измеряемая в образцах, обычно не отражает таковую природного массива, во многом определяемую трещиноватостью. На качественном уровне зависимость интенсивности и продолжительности газовыделения от проницаемости пород была нами подтверждена натурными наблюдениями в рудничных горных выработках. В загерметизированных одиночных шпурах искусственно создавалось избыточное давление в 6-7 атмосфер путем нагнетания сжатого воздуха. В шпурах, не вскрывших газонасыщенной зоны, в течение, по крайней мере, 30-60 минут изменения давления не фиксировалось, в то время как в шпурах, пробуренных на участках газопроявлений, в течение первых же минут наблюдения начиналось падение давления. При подаче сжатого воздуха и поддержании постоянного давления в одном из загерметизированных сближенных шпуров (нагнетательном) в другом шпуре (приемном) не удалось обнаружить давления на участках, где не было газовыделения (при расстоянии между шпурами до 0.2 м). Напротив, в пределах газонасыщенных зон в приемных (одном или нескольких) шпурах наблюдалось повышение избыточного давления. Расстояние между нагнетательным и приемными шпурами составляло 0.2 – 0.8 м. В отдельных случаях выявлено различие в газопроницаемости пород по разным направлениям. Об относительно повышенной проницаемости пород в массиве в зонах газопроявлений свидетельствует также невозможность создать искусственное разрежение или избыточное давление в некоторых загерметизированных шпурах. Эти наблюдения согласуются с лабораторными измерениями эффективной пористости в 38 ловозерских образцах фойяитов и уртитов, определяющих, по сути, их

проницаемость. Величина данного показателя колеблется в пределах от 0.60 до 3.99 %, при этом средние значения пористости образцов, отобранных на участках газопроявлений, составляют 2,5 % для фойяитов и 1.6 % для уртитов, а образцов, взятых на участках, где выделение СВГ не обнаруживалось – соответственно 1.9 и 1.2 %, т.е. заметно ниже. Однозначной зависимости между величиной эффективной пористости пород и содержанием в них микровключенных газов не установлено, хотя намечается положительная корреляционная связь между ними при содержании ОГ приблизительно до $20 \text{ см}^3/\text{кг}$ и отрицательная – при содержании $20 - 40 \text{ см}^3/\text{кг}$.

Газоносность массива определяется содержанием как окклюдированных, так и свободных газов. Для Хибинского массива, по-видимому, первая, более чем приблизительная оценка общего содержания углеводородных газов - несколько миллиардов кубометров - была дана И.А. Петерсилье (1964). Средневзвешенное содержание метана в окклюдированных газах Хибин составляет $12 - 16 \text{ см}^3/\text{кг}$ по анализам средних проб (Икорский и др., 1992) или около $10 \text{ см}^3/\text{кг}$ по нашим данным, полученным при обработке материалов, собранных в электронной базе данных. Для Ловозерского массива эта величина составляет примерно $7 \text{ см}^3/\text{кг}$. Отсюда суммарные запасы окклюдированного CH_4 в массивах до глубины 10 км составят, соответственно, $(3.4 - 5.4) \times 10^{11}$ и $1.2 \times 10^{11} \text{ м}^3$, а водорода примерно на порядок меньше.

Б. Бискоу (B. Beeskow) по данным термобарометрии флюидных включений и изучения микротрещиноватости оценивает общее содержание метана (окклюдированного и свободного) в хибинских породах от 15 до $172 \text{ см}^3/\text{кг}$ и запасы до глубины 10 км – от 4.2×10^{11} до $7.6 \times 10^{12} \text{ м}^3$ (Beeskow, 2007).

В горном деле общепринятым показателем газоносности является относительная газообильность (ОГО) выработок, означающая количество природных газов, которое выделяется при разрушении в процессе

взрывания единицы объема породы в целике. Принимая во внимание гранулометрический состав отбитой взрывом породы, надо полагать, что выделения большей части окклюдированных газов при этом не происходит. Следовательно, ОГО отражает преимущественно содержание свободных газов в ненарушенном породном массиве. Для хибинских месторождений по разным оценкам этот показатель варьирует от 0.1 до 1.5 м³ метана и водорода на 1 м³ породы (архивные и фондовые материалы Г.И. Войтова, Г.Д. Лидина, И.Ф. Линде, И.А. Петерсилье и наши данные). Если судить по соотношению CH₄ и H₂ в атмосфере выработок и выносу этих компонентов вентиляционными струями (абсолютная газообильность) в величине ОГО лишь около 10 % приходится на метан, а остальное – водород. При таком же или даже большем, чем в Хибинах соотношении метана и водорода в пользу последнего, близкие значения относительной газообильности (0.2 до 1.6 м³/м³) получены и для Ловозерского редкометального месторождения (неопубликованные материалы диссертанта). Рассчитанные по ОГО запасы этих газов, способных к самопроизвольному выделению, могут составить (м³): (1.1 – 17.5) × 10¹² H₂ и (0.1 – 1.9) × 10¹² CH₄ в Хибинском и (1.2 – 9) × 10¹² H₂ и (0.13 × 1) × 10¹² CH₄ в Ловозерском массивах до глубины 10 км. Эти оценки довольно грубые, хотя бы потому, что с глубиной, с одной стороны должна уменьшаться пористость пород и, следовательно, их газоемкость, а с другой стороны, та же газоемкость может увеличиваться за счет повышения давления газа в порах и микротрещинах.

Еще сложнее поддается оценке величина стока газов с поверхности массивов в атмосферу. Для этого надо знать удельную газоотдачу пород, или удельную плотность потока газов (УППГ). Для сравнительно свежей обнаженной поверхности (чаще стенки горной выработки) в Хибинском массиве средняя УППГ по сумме метана и водорода составляет 47 см³ в минуту с 1 м², достигая 120 см³/мин/м² по метану и 1700 см³/мин/м² по водороду (Нивин и др., 1991; Икорский и др., 1992; неопубликованные

данные). На Ловозерском месторождении проводились непосредственные измерения газоотдачи стенок горных выработок через несколько лет после их проходки. Даже при невозможности надежной герметизации пробоотборника, плотность измеренной эмиссии CH_4 и H_2 достигала, соответственно, 0.2 и 0.5 $\text{см}^3/\text{мин}/\text{м}^2$. Около 200 $\text{см}^3/\text{мин}/\text{м}^2$ составил тот же показатель, рассчитанный по среднему притоку газов в шпур сразу после их бурения. Среднесуточная удельная плотность потока УВГ с обоих массивов оценивается в 60 - 120 $\text{см}^3/\text{м}^2$ в год, или $(1.1 - 2.3) \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{мин}/\text{м}^2$ (Войтов, 1975, 2000; Хитаров и др., 1979). Приняв наименьшую из этих оценок, явно заниженную, рассчитаем современный общий сток метана с поверхности Хибинского и Ловозерского массивов: $60 (\text{см}^3) \times 1900000000 (\text{м}^2) \approx 1.1 \times 10^5 \text{ м}^3$ в год. Количество эманлирующего водорода, видимо, на порядок величины больше. Даже при таком газовом потоке (в прошлом, очевидно, интенсивность дегазации была выше на несколько порядков) оцененные запасы спонтанно выделяющихся газов были бы исчерпаны в течение максимум первых десятков миллионов лет существования массивов, имеющих возраст около 360 млн. лет. Отсюда можно заключить, что для поддержания имеющего место современного стока ВУВГ должна быть постоянная подпитка ими из глубины.

Таким образом, продуктивность щелочных магматических систем, в отношении углеводородов и молекулярного водорода следует признать весьма высокой. При наличии благоприятных структур и ловушек можно было бы рассчитывать на скопления этих газов до уровня месторождений промышленного значения.

Глава 4. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ В ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО- УЛЬТРАОСНОВНЫХ С КАРБОНАТИТАМИ КОМПЛЕКСОВ

Соотношения изотопов благородных газов являются признанными геохимическими трассерами многих геологических процессов и эволюции различных магматических комплексов, до недавнего времени, сравнительно молодых (преимущественно кайнозойского возраста). В последние два десятилетия множатся примеры использования этих индикаторов (чаще всего изотопов гелия) в исследованиях более древних (вплоть до архейских) образований, включая рудную минерализацию разного типа. В породах нефелин-сиенитовых и щелочно-ультраосновных интрузий изотопный состав редких инертных газов на сегодняшний день, по нашим данным, изучался лишь в палеозойских массивах Кольской провинции.

Первые сведения об изотопном составе He, Ar и Ne в карбонатитах КЩП приведены в (Толстихин и др., 1985). Позже был измерен изотопный состав гелия и аргона в породах рудных залежей Ловозерского месторождения (Нивин и др., 1988; Nivin et al., 1993). В работе (Митрофанов и др., 1995) представлены результаты изучения содержания и изотопного состава гелия в нефелинах, щелочных полевых шпатах и фракциях темноцветных минералов Хибин, в оливине и титаномagnetите массива Лесная варака. Большой объем измерений концентраций и соотношений изотопов благородных газов в щелочно-ультраосновных и отчасти в Хибинском массивах выполнен при участии диссертанта в рамках международного проекта ИНТАС (Marty et al., 1998; Икорский и др., 1998; Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 1999_{1,2}; Нивин и др., 2000, 2001_{1,2}, 2002; Tolstikhin et al., 2002). Затем, уже при поддержке РФФИ, были сопоставлены изотопные газовые показатели НС и УЩК комплексов (Нивин и др., 2001₂), продолжено их изучение в Ловозерском массиве (Нивин, Икорский, 2002; Nivin & Ikorsky, 2002) и проведено на Хибинских апатитовых месторождениях (Нивин, 2003; Нивин и др., 2005₂),

систематизированы предыдущие и вновь полученные данные по изотопным (He, Ar) характеристикам 48 мономинеральных фракций из фоскоритов и карбонатитов Ковдорского и Себляврского массивов (Nivin et al., 2003). В ряде работ рассматривалось совместное распределение в породах и минералах УВГ и изотопов гелия и аргона (Nivin & Ikorsky, 1999; Нивин и др., 2003₁, 2004, 2005₂; Нивин, 2006; Икорский, Аведисян, 2007; Нивин, 2007). До настоящего времени обобщение всех имеющихся изотопно-газовых данных с увязкой их с другими особенностями структурно-вещественных комплексов было осуществлено только по Ловозерскому массиву (Нивин, 2008₁). Ниже приводятся результаты такого рода, хотя и не столь детальной, систематизации материалов, включая еще неопубликованные, по геохимии изотопов гелия и аргона также и в породах и минералах Хибинского и УЩК массивов. Представляется уместным еще раз отметить, что большей частью масс-спектрометрические измерения изотопного состава благородных газов были выполнены И.Л. Каменским, а экстракция газов измельчением образцов для последующего анализа – С.В. Икорским.

4.1 Ловозерский агпаитовый массив

Распределение изотопов благородных газов изучалось в породах и, в меньшей степени, минералах двух главных комплексов плутона (дифференцированного и эвдиалитоносного), включая основные промышленные залежи лопарита в них и гидротермалиты, в фельдшпатоидных сиенитах предположительно I фазы, а также в породах эндо- и экзоконтактов и останцов кровли массива (табл. 4.1).

4.1.1 Изотопы гелия и аргона в газах, выделенных плавлением образцов

Общие концентрации и соотношения изотопов газов в породах и минералах приведены в табл. 4.2. Наибольшие вариации (до 5 порядков величины) характерны для ^4He , концентрации которого определяются в данном случае преимущественно содержанием в образцах U и Th.

Таблица 4.1

Краткая характеристика ловозерских образцов

ТН ¹⁾	Индекс	Порода ²⁾ , минерал	ГП ³⁾
1	2	3	4
П о р о д ы и м и н е р а л ы с о б с т в е н н о м а с с и в а			
1	447-759	Нефелиновый сиенит пойкилитовый	I фаза ?
2	709-12	То же	То же
3	4223-4	Нозеановый сиенит пойкилитовый	- « -
4	903-1131	Нефелиновый сиенит	- « -
5	ИЛ-а2	Ювит-уртит содалитсодержащий	ДК, I-1
6	УГ-19	Уртит лопаритовый	ДК, I-4
7а	УГ-11л	Лопарит из уртита	То же
8	УГ-41	Ювит-уртит цеолитизированный	- « -
8а	УГ-41п	Клинопироксен из ювит-уртита	- « -
8б	УГ-41пш	К-На полевой шпат из ювит-уртита	- « -
8в	УГ-41н	Нефелин из ювит-уртита	- « -
8г	УГ-41с	Содалит из ювит-уртита	- « -
9а	УГ-38н	Нефелин из ювит-уртита	- « -
9б	УГ-38пш	Полевой шпат из ювит-уртита	- « -
9в	УГ-38с	Содалит из ювит-уртита	- « -
10	Л-136	Ювит	ДК, I серия
11	МЦ-4	Уртит цеолитизированный	ДК, II-4
12	МЦ-1	Малиньит лопаритовый	То же
12а	МЦ-1л	Лопарит из малиньита	- « -
12б	МЦ-1бл	Безлопаритовая фракция малиньита	- « -
13	447-48	Уртит цеолитизированный	ДК, II-5
14а	Л-10-2л	Лопарит из уртита	ДК, II-7
14б	Л-10-2п	Клинопироксен из уртита	То же
14в	Л-10-2а	Апатит из уртита	- « -
15	904-343	Уртит	ДК, III-1
16	904-1094	Ювит	ДК, IV серия
17	904-1480	Ийолит-уртит	ДК, V серия
18	904-2	Ювит трахитоидный	То же
19	904-3	Ювит с эвдиалитом	- « -
20	904-д3	Ювит	- « -
20а	904-д3н	Нефелин из ювита	- « -
20б	904-д3п	Клинопироксен из ювита	- « -
21	ИЛ-4	Фойяит виллиомитсодержащий	ДК, выше I-2
22	ИЛ-11	Фойяит цеолитизированный	То же
23	447-17	Фойяит	ДК, II-1
24	ИЛ-5	Фойяит с виллиомитом	ДК, II-3
25	МЗ-7	Фойяит анальцитсодержащий	ДК, II-4
26	МЗ-5	Ювит-фойяит альбитизированный	То же
27	80-2	Фойяит цеолитизированный	ДК, ниже II-4

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4
28	Ц-8-2	Фойяит	ДК, ниже II-4
29	Ц-18-2	Фойяит с содалитом и канкринитом	То же
29а	Ц-18-2н	Нефелин из фойяита	- « -
29б	Ц-18-2пш	Полевой шпат из фойяита	- « -
29в	Ц-18-2п	Клинопироксен из фойяита	- « -
29г	Ц-18-2с	Содалит из фойяита	ДК, ниже II-4
29д	Ц-18-2в	Виллиомит из фойяита	То же
30	447-1	Фойяит эвдиалитсодержащий	ДК, выше II-5
31	447-2	То же	То же
32	447-19	- « -	- « -
33	447-270	Фойяит	ДК, ниже II-5
34	447-549	То же	ДК, выше II-7
35	215-31	Фойяит эвдиалитсодержащий	ДК, выше III-1
36	215-д31	Фойяит с эвдиалитом	То же
37	447-917	Фойяит	ДК, выше III-8
38	709-10	Ювит-фойяит	ДК, III-14
39	724-18	Фойяит виллиомитсодержащий	То же
40	447-1025	Фойяит	ДК, выше III-15
41	215-159	Фойяит эвдиалитсодержащий	ДК, ниже III-16
42	215-д159	То же	То же
43	447-1159	Фойяит	ДК, выше IV-1
44	447-1235	То же	ДК, ниже IV-5
45	447-1249	- « -	То же
46	904-1496	- « -	ДК, V серия
47	УГ-18	Луаврит цеолитизированный	ДК, I-4
48	УГ-20	Луаврит лопаритовый	ДК, I-4
49	Л-18-12	Луаврит	ДК, II серия
50	Л-10-12	Луаврит с амфиболом	ДК, II-7
51	49-11	Луаврит амфиболовый	ДК, II серия
52	724-7	Луаврит	ДК, III-14
53	706-2	То же	То же
54	702-1	Луаврит лопаритовый	- « -
55	724-8	Ювит-луаврит лопаритовый	- « -
55а	724-8л	Лопарит из ювит-луаврита	- « -
55б	724-8п	Клинопироксен из ювит-луаврита	- « -
55в	724-8нпш	Нефелин + ЦППШ из ювит-луаврита	- « -
56	Л-13-6	Эвдиалитовый ювит с лопаритом	ЭК
57	Л-16-19	Лопарит-эвдиалитовый ювит	То же
58	179-249	Эвдиалитовый фойяит	- « -
59	Л-16-11	Эвдиалитовый луаврит	- « -
60	Л-16-26	То же	- « -
61	179-185	- « -	- « -
62	Л-16-6	Мурманит-эвдиалитовый луаврит	- « -

Окончание таблицы 4.1

1	2	3	4
63	657-Б-2	Содалитовый сиенит пойкилитовый	ЭК
64	Л-16-16	Альбитит	То же
65	731-а1	Гидротермалит уссингитовый	ДК, жила
66а	ЛА-в1	Цеолиты из гидротермалита	То же
66б	ЛА-аб1	Кварц из гидротермалита	- « -
67	Л-15-13	Нефелиновый сиенит	ЭНКМ
68	Л-15-12	То же	То же
69	Л-15-11	Нефелиновый сиенит	ЭНКМ
70	Л-15-1	Нефелиновый сиенит пегматоидный	То же
Породы кровли и экзоконтакта массива			
71	Л-17-14	Алевролит	ОК
72	Л-17-15	То же	То же
73	Л-19-11	Туф авгитового порфирита	- « -
74	Л-19-13	Авгитовый порфирит	- « -
75	Л-19-15	То же	- « -
76	Л-15-2	Фенит пироксен-полевошпатовый	ЭЗКМ
77	Л-15-3	То же	То же
78	Л-18-6	Фенит амфибол-пироксен-полевошпатовый	- « -
79	Л-18-1	Гнейс фенитизированный	- « -
80	Л-15-4	То же	- « -
81	Л-15-5	- « -	- « -
82	Л-15-6	- « -	- « -
83	Л-15-9	Гнейс биотитовый	- « -

¹⁾Табельный номер. ²⁾Если не отмечено другое, порода мезократовая, среднекристаллическая, массивная (луавриты - все трахитоидные). ³⁾Геологическое положение: ДК – дифференцированный комплекс; I-1 ÷ III-16 – номер серии ÷ номер горизонта (слоя) внутри серии; ЭК – эвдиалитоносный комплекс; ОК – останец кровли; ЭНКМ и ЭЗКМ – зоны эндо- и экзоконтактов массива.

Поэтому максимальные количества этого изотопа выявлены в лопарите и лопаритовых рудах. Наиболее высокое $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношение ($56.3 \cdot 10^{-8}$) обнаружено в виллиомите из фойяита дифференцированного комплекса. Повышенные отношения установлены также в уссингите и кварце из гидротермальных жил, а из пород – в нозеановом пойкилитовом сиените I фазы, некоторых ювит-уртитах и фойяитах из глубоких частей разреза ДК, авгитовом порфирите и фените. Остальные образцы характеризуются типично коровыми, радиогенными или незначительно превышающими таковые значениями изотопно-гелиевого отношения. В целом, изотопно-

газовые характеристики пород ДК в большей степени зависят от их положения в разрезе и степени оруденения, чем от принадлежности к тому или иному петрографическому типу.

Таблица 4.2

Общие концентрации и отношения изотопов благородных газов в породах и минералах

Обра- зец	Порода/минерал	^4He , 10^{-6} $\text{см}^3/\text{г}$	$^3\text{He}/^4\text{He}$ 10^{-8}	^{40}Ar 10^{-6} $\text{см}^3/\text{г}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
1	2	3	4	5	6
2	Нефелиновый сиенит	185	9.4	80.7	7326
3	Нозеановый сиенит	74	22.9	33.6	3743
6	Уртит лопаритовый	9800	1.0	52.0	4930
8	Ювит-уртит	374	6.0	150	601
8а	Клинопироксен	715	7.4	22.7	2991
8б	Полевой шпат	269	7.8	89.7	6720
8в	Нефелин	469	6.7	78.2	6751
8г	Содалит	528	7.4	21.3	1270
11	Уртит	382	2.0	122	7830
12	Малиньит лопаритовый	28000	1.0	17.0	4085
12а	Лопарит	40200	1.0	9.8	360
12б	Безлопаритовая фракция	1910	1.0	49.0	7550
14а	Лопарит	17860	0.2	2.0	504
14б	Клинопироксен	570	4.7	6.5	953
14в	Апатит	1013	0.3	1.0	393
17	Ийолит-уртит	199	12.3	69.6	8315
18	Ювит	372	9.1	46.0	7823
20	То же	777	15.0	48.5	18110
22	Фойяит	73	4.0	75.3	6341
25	То же	127	9.2	98.0	11000
26	Ювит-фойяит	367	2.5	109	8800
27	Фойяит	1980	0.5	44.0	6830
29	То же	115	7.0	59.0	7171
29д	Виллиомит	44	56.3	1.3	438
35	Фойяит	148	3.6	82.0	6116
36	То же	110	6.4	103	5473
41	- « -	254	7.4	71.0	11700
42	- « -	99	14.0	59.0	14100
47	Луяврит	195	4.0	76.0	6100
48	Луяврит лопаритовый	1060	1.0	49.0	2136
55	Ювит-луяврит-лопаритовый	1600	0.3	75..0	11514
55а	Лопарит	24560	0.2	5.8	316
55б	Клинопироксен	1092	1.9	9.2	436

Окончание таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6
56	Эвдиалитовый ювит	39	4.3	54.3	12921
57	Ювит лопарит-эвдиалитовый	2142	0.3	76.1	3234
58	Эвдиалитовый фойяит	55	4.2	55.1	6527
59	Эвдиалитовый луаврит	73	9.2	66.4	8986
60	Эвдиалитовый луаврит	825	1.7	36.7	4768
62	То же	278	1.1	57.1	11470
64	Альбитит	225	6.0	82.0	3513
65	Гидротермалит	108	16.8	14.0	1072
66а	Цеоциты	1.4	4.3	2.2	410
66б	Кварц	0.4	27.0	2.9	310
67	Нефелиновый сиенит	58	4.5	43.5	14726
69	То же	233	3.2	39.0	3432
75	Авгитовый порфирит	313	7.7	12.1	3600
77	Фенит	23.2	10.2	26.9	6432

Расположение точек, соответствующих ловозерским образцам, на графике зависимости $^4\text{He}/^3\text{He}$ от соотношения суммарной концентрации урана и тория (с учетом их удельной активности) и ^3He свидетельствует о потерях породами гелия и важном вкладе в его баланс радиогенного изотопа, образующегося *in situ* (Нивин, 2008₁). И действительно, сравнение измеренных и рассчитанных концентраций изотопов гелия показывает, что в большинстве своем породы Ловозерского массива потеряли преобладающую часть (до 99 %) радиогенного ^4He (рис. 4.1, табл. 4.3). Наиболее дегазированными оказались гидротермальный уссингит, породы эвдиалитоносного комплекса и эндоконтактной зоны массива, а также породы ДК с признаками относительно низкотемпературных изменений. Лишь в некоторых образцах расслоенного комплекса (пироксене из рудных горизонтов, малиньите, ювитах нижней части разреза) и авгитовом порфирите останца кровли отношение $^4\text{He}_n/^4\text{He}_p$ составляет 1-2, что, однако, не превышает максимально возможную ошибку расчетов и не позволяет уверенно говорить о захваченном радиогенном изотопе ^4He . Сохранность ^3He в породах и минералах существенно лучше, а достаточно высокие отношения $^3\text{He}_n/^3\text{He}_p$ во многих образцах свидетельствуют о значительных количествах захваченного легкого изотопа гелия. Больше

всего такого гелия сохранилась в лопарите, где отношение измеренного ^3He к расчетному достигает 297 (табл. 4.3). Кроме того, ^3He явно был захвачен ювитами и фойяитами нижней части разреза ДК, рудным малиньитом и пироксеном из руды, фельдшпатоидными сиенитами I фазы, фенитом и авгитовым порфиритом. Однако по сравнению с щелочно-ультраосновными массивами Кольской провинции соотношение измеренных и рассчитанных количеств ^3He в ловозерских образцах оказывается на несколько порядков величины ниже.

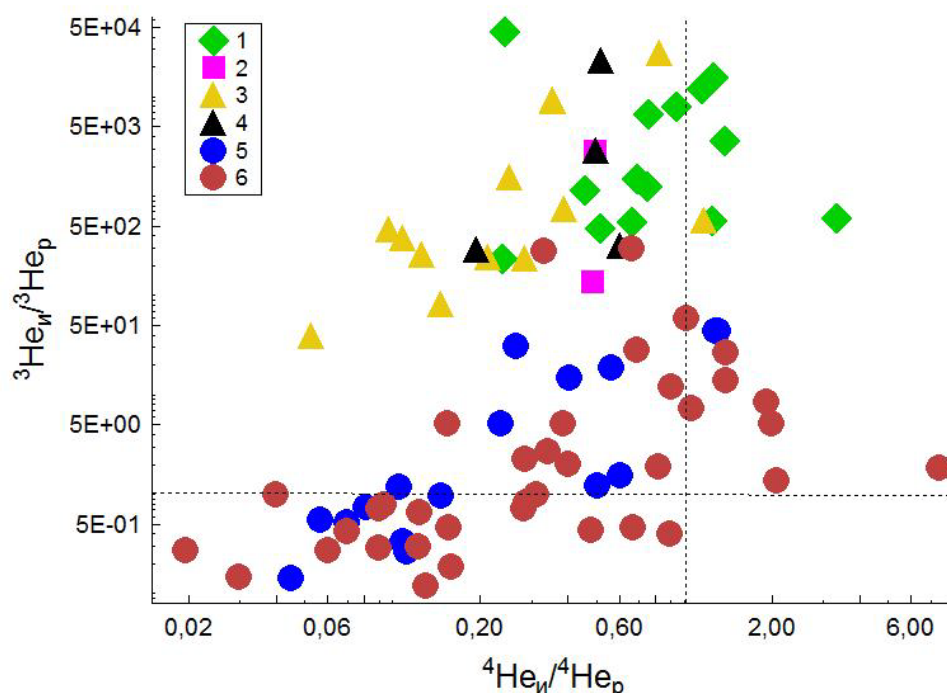


Рис. 4.1. Сравнение измеренных и рассчитанных концентраций изотопов гелия

Породы: 1, 2, 3 и 4 - ультраосновные, щелочные, карбонатиты и фоскориты УЩК комплексов; 5 и 6 - Хибинского и Ловозерского массивов.

Таблица 4.3

Содержания U, Th, K, Li и отношения измеренных (и) и рассчитанных (р) концентраций изотопов He и Ar

Образец	U, г/т	Th, г/т	K, масс. %	Li, г/т	$^4\text{He}_{\text{и}}/^4\text{He}_{\text{р}}$	$^3\text{He}_{\text{и}}/^3\text{He}_{\text{р}}$	$^{40}\text{Ar}^*_{\text{и}}/^{40}\text{Ar}_{\text{р}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
2	5.1	23	4.88	23	0.38	5.2	1.0
3	3	32	3.54	21	0.15	5.2	0.5
6	44	831	3.27	51	0.90	0.4	0.9
8	15	57	5.20	26	0.29	0.8	0.9

Окончание таблицы 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8
11	15	62	2.45	31	0.28	0.7	3.0
12	43	1127	1.25	16	2.00	5.2	0.8
14a	93	4718	0.04	0.3	0.33	279	1.3
14б	2.4	28	0.15	31	1.39	14	1.9
14в	5.5	113	0.05	0.5	0.69	28	0.3
17	2.6	9.4	2.80	29	0.90	12	1.5
18	3	20	4.52	45	1.06	7.3	0.6
20	6.5	43	3.39	9	1.02	59	0.9
22	13	55	5.55	44	0.06	0.3	0.8
25	16	58	5.86	46	0.09	0.8	1.0
26	12	58	5.31	32	0.31	1.0	1.2
27	10	46	2.94	28	2.08	1.4	0.9
29	17	62	5.32	32	0.40	2.0	0.7
29д	1.7	5	0.07	14	0.34	2.7	0.3
35	14	52	5.80	56	0.12	0.3	0.8
36	10	40	6.08	46	0.12	0.7	1.0
41	9.4	43	4.17	37	0.28	2.3	1.0
42	10	60	4.18	39	0.09	0.7	0.9
47	14	56	5.80	46	0.16	0.5	0.8
48	13	92	3.27	44	0.67	0.5	0.8
55	41	959	4.05	15	0.13	0.1	1.1
55a	79	3155	0.03	0.9	0.66	297	0.7
55б	2.6	42	0.17	32	1.92	8.5	1.1
56	14	26	6.35	14	0.04	1.0	0.5
57	24	560	3.25	25	1.5	1.8	1.3
58	38	110	5.36	74	0.02	0.04	0.6
59	37	47	5.15	36	0.03	0.1	0.8
60	16	91	3.28	65	0.48	0.4	0.7
62	26	51	4.46	32	0.16	0.2	0.8
64	10	185	5.24	84	0.09	0.3	0.9
65	114	256	0.24	227	0.01	0.03	2.6
67	8.8	40	5.39	26	0.07	0.4	0.5
75	3	8	0.56	9	1.40	26	1.2
77	1	11	2.02	13	0.02	0.3	0.8

Оцененное на основе U-Th-He системы начальное отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ во флюиде, захваченном ловозерскими породами, могло изменяться от 1.2×10^{-6} до 7.7×10^{-8} (Нивин, 2008₁).

Концентрации ^{40}Ar в изученных породах и минералах варьируют от 1 до $150 (\times 10^{-6}) \text{ см}^3/\text{г}$, а отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ изменяется от почти воздушного

(310) до 18110 (табл. 4.2). Минимальными значениями этого отношения характеризуются гидротермальные минералы, а также лопарит, клинопироксен и апатит, отличающиеся низкими содержаниями калия. Сопоставление измеренных и рассчитанных концентраций радиогенного ^{40}Ar показывает, что, как и в других магматических комплексах, сохранность аргона здесь значительно лучше, чем гелия и в большинстве случаев варьирует от 60 – 100 % (табл. 4.3, рис. 4.2).

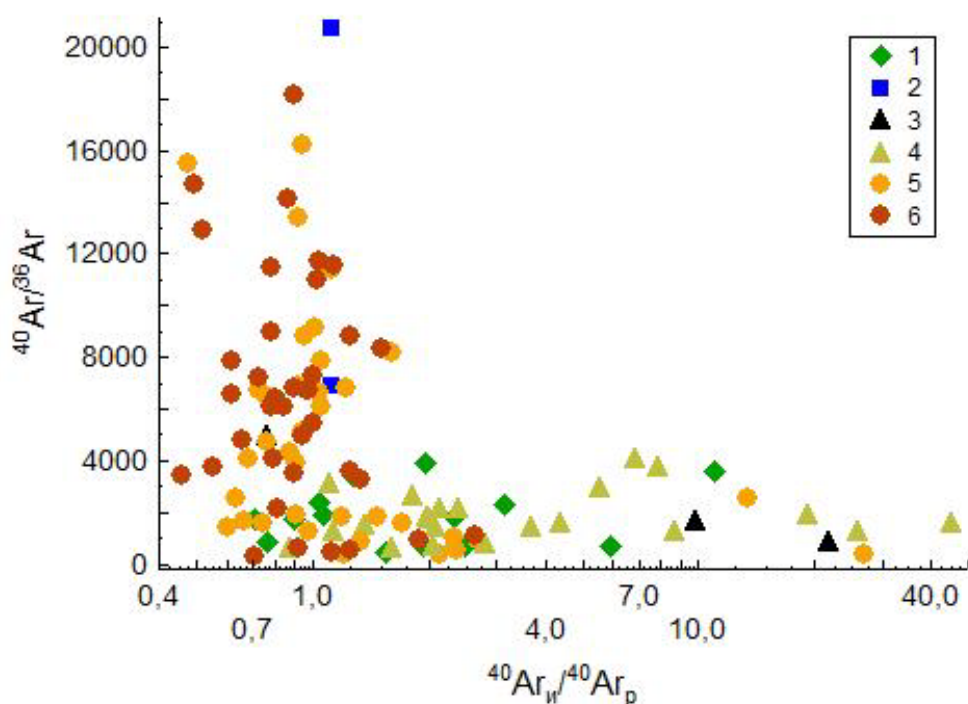


Рис. 4.2. Сопоставление отношений измеренных (и) и рассчитанных (р) концентраций ^{40}Ar и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
Условные обозначения пород см. на рис. 4.1.

Повышенные отношения $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{Ar}_p$, равные 3 и 2.6, соответственно в цеолитизированном уртите П-4 и уссингитовом гидротермалите, предполагают захват некоторого количества аргона. Наибольший дефицит ^{40}Ar наблюдается в апатите и виллиомите, а из пород – в лопаритовом ювите эвдиалитоносного комплекса и нефелиновом сиените зоны контакта массива. Взаимосвязи между отношениями родительских элементов (U, Th, K) и дочерних изотопов гелия и аргона также свидетельствуют о преимущественных потерях $^4\text{He}^*$ по сравнению с

$^{40}\text{Ar}^*$ и показывают возможное среднее начальное $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношение в захваченном флюиде около 2000 (Нивин, 2008₁).

4.1.2 Изотопный состав He и Ar во флюидных включениях

Предполагается, что большая часть ^3He и значительное количество ^4He , извлекаемых из образцов методом измельчения, располагается в тех же включениях, что и углеводородные газовые компоненты (Икорский и др., 1992; Nivin & Ikorsky, 1999).

Концентрации ^4He и изотопный состав аргона в ФВ изменяются в меньших пределах, а $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношение, напротив, отличается большим размахом, чем в породах и минералах в целом (табл. 4.4, ср. табл. 4.2). Более слабая, чем для гелия, выделенного плавлением, но все же заметная положительная корреляция отношений $(\text{U}+0.24\text{Th})/^3\text{He}_{\text{фв}}$ и $(^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{фв}}$ указывает на некоторый вклад образовавшегося *in situ* радиогенного ^4He также и в состав гелия флюидных включений. Однако вклад этот не является определяющим, о чем может свидетельствовать положительная корреляция логарифмов концентраций изотопов гелия, как в общей выборке образцов, так и, в особенности, в отдельных группах пород и минералов. Максимальные значения $^3\text{He}/^4\text{He}$, превышающие 1×10^{-6} , установлены в нозеановом сиените I фазы, фените экзоконтакта массива и авгитовых порфиритах кровли.

Таблица 4.4
Изотопы гелия и аргона во флюидных включениях

Образец	Порода/минерал	^4He 10^{-6} см ³ /г	$^3\text{He}/^4\text{He}$ 10^{-8}	^{40}Ar 10^{-6} см ³ /г	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
1	2	3	4	5	6
1	Нефелиновый сиенит	57.5	25.9	6.2	2840
2	То же	27	27	He опр.	He опр.
3	Нозеановый сиенит	1.2	110	2.2	491
4	Нефелиновый сиенит	0.5	12.7	He опр.	He опр.
5	Ювит-уртит	2.1	4.2	То же	То же
6	Уртит лопаритовый	190	1	- « -	- « -
8	Ювит-уртит	260	7.2	- « -	- « -

Продолжение таблицы 4.4

1	2	3	4	5	6
9а	Нефелин	71	7.7	2.5	723
9б	Полевой шпат	20.3	8.5	7.8	513
9в	Содалит	33	8.8	7.8	362
10	Ювит	2.3	2.2	0.8	590
11	Уртит	47	3	Не опр.	Не опр.
12	Малиньит лопаритовый	632	1	То же	То же
12а	Лопарит	960	0.7	- « -	- « -
13	Уртит	2.4	4	- « -	- « -
14а	Лопарит	693	0.5	0.13	343
14б	Пироксен	8.2	17.9	0.3	357
14в	Апатит	15.2	2.9	0.08	311
15	Уртит	36.1	34	4.9	944
16	Ювит	5.3	15.3	7.7	3450
17	Ийолит-уртит	64.8	19.2	13.9	3602
18	Ювит	63.7	15.8	Не опр.	Не опр.
19	То же	329	16	То же	То же
20	- « -	295	20	2.2	491
20а	Нефелин	297	20.2	5.6	2760
20б	Пироксен	50	19.8	2.3	434
21	Фойяит	3.2	4.9	Не опр.	Не опр.
22	То же	1.2	4.9	3.5	394
23	- « -	1.6	4.1	1.4	461
24	- « -	4.9	3.8	Не опр.	Не опр.
25	- « -	37	4.5	То же	То же
26	Ювит-фойяит	25	2.3	- « -	- « -
27	Фойяит	47	1.2	- « -	- « -
28	То же	2.2	4.3	- « -	- « -
29	- « -	21.9	5.2	- « -	- « -
29а	Нефелин	42.5	5.3	4.2	661
29б	Полевой шпат	5.7	4.7	16.5	1250
29в	Пироксен	9.6	10.8	0.95	400
30	Фойяит	1.1	6.5	Не опр.	Не опр.
31	То же	1.4	3.7	То же	То же
32	- « -	0.8	8.6	- « -	- « -
33	- « -	0.8	9.6	2.9	481
34	- « -	2	9.4	4.5	1120
35	- « -	6	24	Не опр.	Не опр.
36	- « -	7.7	26.8	То же	То же
37	- « -	20.7	28.3	4.2	1570
38	Ювит-фойяит	25.5	26	6.2	1675
39	Фойяит	6.8	25.2	2.7	792
40	То же	32	29.1	3.9	681
41	- « -	32	25	Не опр.	Не опр.

Окончание таблицы 4.4

1	2	3	4	5	6
42	- « -	24	30.2	То же	То же
43	- « -	30.3	40	6.8	5450
44	- « -	18.7	23.6	5	1520
45	- « -	26.7	27.4	8.8	1432
46	- « -	149	12.2	21.8	4634
47	Луяврит	4.4	1.6	Не опр.	Не опр.
48	Лопаритовый луяврит	145	0.5	То же	То же
49	Луяврит	2.15	5.5	- « -	- « -
50	То же	6.3	3.2	- « -	- « -
51	- « -	14.4	2.1	- « -	- « -
52	- « -	7.6	10.9	6.6	1579
53	Луяврит	13	15	6.1	1123
54	Луяврит лопаритовый	49.5	1.6	5	1572
55	Ювит-луяврит	70	1	3.9	1731
55a	Лопарит	515	0.5	0.08	347
55б	Пироксен	17.7	11.2	0.5	338
55в	Нефелин + ЩПШ	4	13	1.6	811
56	Эвдиалитовый ювит	0.9	12	2.5	524
57	Лопаритовый ювит	41.3	0.4	Не опр.	Не опр.
58	Эвдиалитовый фойяит	0.8	10.2	3.4	378
59	Эвдиалитовый луяврит	0.63	17.5	3.3	603
60	То же	2.4	6.4	Не опр.	Не опр.
61	- « -	3.3	5.8	1.5	496
62	- « -	1.8	5.5	Не опр.	Не опр.
63	Содалитовый сиенит	31.4	5.6	То же	То же
64	Альбитит	4.4	10.2	5.9	368
67	Нефелиновый сиенит	1.47	4.8	Не опр.	Не опр.
68	То же	6	4.8	То же	То же
69	- « -	0.84	4.4	- « -	- « -
70	- « -	1.01	3.7	- « -	- « -
71	Алевролит	2.6	20.1	Не опр.	Не опр.
72	То же	1.3	17	2.3	2059
73	Туф порфирита	20.8	1.4	Не опр.	Не опр.
74	Авгитовый порфирит	2	176	1.8	890
75	То же	5.9	118	Не опр.	Не опр.
76	Фенит	0.5	85	То же	То же
77	То же	0.5	111	- « -	- « -
78	- « -	1.7	3.3	- « -	- « -
79	Гнейс	1.4	7.8	- « -	- « -
80	То же	0.8	78	- « -	- « -
81	- « -	7	93	- « -	- « -
82	- « -	0.7	54	- « -	- « -
83	- « -	0.7	17.4	- « -	- « -

Концентрации изотопов аргона, экстрагированного дроблением, взаимосвязаны лишь в минералах с низкими отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, а в породах такая связь практически отсутствует (табл. 4.4). Преобладают пониженные значения отношений изотопов аргона, сопоставимые с таковыми в газах, выделенных плавлением минералов, содержащих мало калия. В породах с высокими концентрациями калия это отношение повышается за счет образующегося *in situ* радиогенного $^{40}\text{Ar}^*$. В силу меньшей проникающей способности аргона относительно гелия, добавка в вакуоли флюидных включений продуцированного в кристаллической матрице $^{40}\text{Ar}^*$ незначительна. Поэтому измельчением выделяется преимущественно захваченный аргон.

В вертикальном разрезе лопаритоносного комплекса прослеживаются закономерные изменения некоторых изотопных показателей. Так, сверху вниз отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в каждом из трех важнейших типов ловозерских пород (луявритах, фойяитах и ювит-уртитах) несколько увеличивается при переходе от эвдиалитоносного комплекса к первой серии дифференцированного, затем существенно уменьшается в нижней зоне первой и верхней части второй серий, достигая минимума в рудных залежах и, далее, постепенно и значительно повышается с глубиной (рис. 4.3а). В том же направлении наблюдается увеличение отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (рис. 4.3б) и снижение концентрации ^{36}Ar (Нивин, 2008₁). Сходные тенденции изменения средних изотопно-газовых параметров обнаруживаются в пределах каждой серии в последовательности луйаврит – фойяит – ювит-уртит (табл. 4.5). В этом ряду, как и с увеличением глубины, повышаются, в общем, концентрация ^3He , отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$. Содержание ^{36}Ar , напротив, выше в фойяитах, по сравнению с ювит-уртитами, и в фойяитах верхних серий относительно нижних. Породы эвдиалитоносного комплекса по геохимическим показателям ближе к верхней части дифференцированного комплекса, а породы I фазы – нижним сериям последнего. Минералы по

изотопному составу благородных газов можно условно разделить на две группы. Лопарит, апатит и клинопироксен, по сравнению с нефелином, щелочным полевым шпатом и содалитом, характеризуются более низкими концентрациями ^{36}Ar , отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^3\text{He}/^4\text{He}$ (в пироксене максимальные), повышенным $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ отношением.

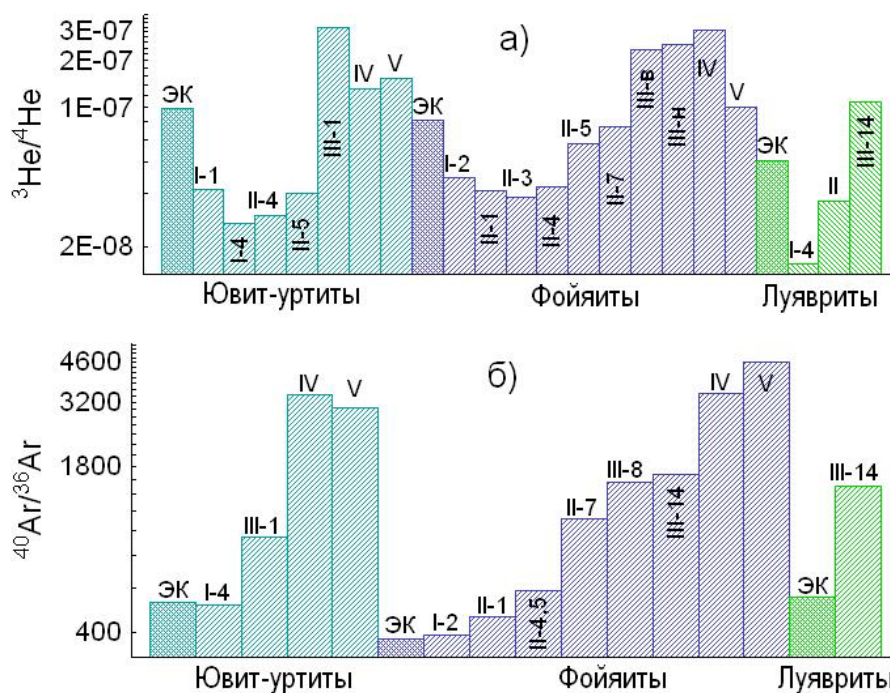


Рис. 4.3. Вариации гелиевого (а) и аргонного (б) отношений в газах флюидных включений по вертикальному разрезу Ловозерского массива. Породы и геологическое положение образцов: ЭК – эвдиалитоносный комплекс; римские и арабские цифры – соответственно, номер серии и горизонта (сверху вниз) дифференцированного комплекса; «в» и «н» – соответственно, верхняя и нижняя часть серии.

По сравнению с другими комплексами Кольской щелочной провинции, особенно щелочно-ультраосновными с карбонатитами, Ловозерский массив характеризуется наиболее низкими $^3\text{He}/^4\text{He}$ (рис. 4.4) и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношениями во флюидных включениях, при несомненно, мантийном, пусть, возможно, и менее глубинном источнике родительских расплавов (Kramm & Kogarko, 1994; Арзамасцев и др., 2001, 2002; Kogarko et al., 2010 и др.). Пониженные, вплоть до воздушных, отношения изотопов аргона и характер их вариаций определенно указывают на присутствие атмосферной компоненты в составе захваченной флюидной фазы (Нивин и др., 2001₂; Нивин и Икорский, 2002; Нивин, 2008₁).

Таблица 4.5

Вариации и средние значения концентраций и отношений изотопов гелия и аргона во флюидных включениях ловозерских пород

Се- рия	Порода	Пределы колебаний (над чертой) и средние значения (под чертой) изотопно-газовых параметров (в скобках - количество образцов)				
		^3He , см ³ /г x 10 ⁻¹³	$^3\text{He}/^4\text{He}$ x 10 ⁻⁸	^{36}Ar , см ³ /г x 10 ⁻¹⁰	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ x 10 ⁻⁵
1	2	3	4	5	6	7
Э в д и а л и т о н о с н ы й к о м п л е к с						
		<u>9 – 176</u> 40 (6)	<u>5.5 – 17.5</u> 8.5 (6)	<u>30 – 90</u> 58 (3)	<u>378 – 603</u> 492 (3)	<u>1.0 – 6.3</u> 3.1 (3)
Д и ф ф е р е н ц и р о в а н н ы й к о м п л е к с						
I	Луяврит	<u>7 - 7</u> 7 (1)	<u>1.6 – 1.6</u> 1.6 (1)	He опр.	He опр.	He опр.
I	Фойяит	<u>6 – 16</u> 11 (2)	<u>4.9 – 4.9</u> 4.9 (2)	<u>89 – 89</u> 89 (1)	<u>394 – 394</u> 394 (1)	<u>0.7 – 0.7</u> 0.7 (1)
I	Ювит- уртит	<u>5 – 1872</u> 629 (4)	<u>2.2 – 7.2</u> 4.5 (4)	<u>14 – 35</u> 24 (2)	<u>590 – 723</u> 657 (2)	<u>3.6 – 158</u> 81 (2)
II	Луяврит	<u>12 – 30</u> 21 (3)	<u>2.1 – 5.5</u> 3.6 (3)	He опр.	He опр.	He опр.
II	Фойяит	<u>5 – 167</u> 40 (12)	<u>1.2 – 9.6</u> 5.3 (12)	<u>30 – 130</u> 65 (5)	<u>461 – 1249</u> 793 (5)	<u>1.3 – 36</u> 9.3 (5)
II	Ювит- уртит	<u>10 – 147</u> 85 (4)	<u>2.9 – 17.9</u> 7.0 (4)	<u>3 – 9</u> 6 (2)	<u>311 – 357</u> 334 (2)	<u>164 – 171</u> 168 (2)
III	Луяврит	<u>52 – 198</u> 132 (4)	<u>10.9 – 15.0</u> 12.5 (4)	<u>14 – 54</u> 32 (4)	<u>338 – 1579</u> 963 (4)	<u>20 – 142</u> 56 (4)
III	Фойяит	<u>144 – 931</u> 528 (8)	<u>24.0 – 30.2</u> 26.8 (8)	<u>27 – 57</u> 39 (4)	<u>681 – 1675</u> 1178 (4)	<u>50 – 218</u> 153 (4)
III	Ювит- уртит	<u>1227</u> 1227 (1)	<u>34.0 – 34.0</u> 34.0 (1)	<u>52 – 52</u> 52 (1)	<u>944 – 944</u> 944 (1)	<u>236 – 236</u> 236 (1)
IV	Фойяит	<u>441 – 1212</u> 795 (3)	<u>23.6 – 40.0</u> 30.3 (3)	<u>12 – 61</u> 36 (3)	<u>1432 – 5449</u> 2802 (3)	<u>119-971</u> 408 (3)
IV	Ювит- уртит	<u>81 – 81</u> 81 (1)	<u>15.3 – 15.3</u> 15.3 (1)	<u>22 – 22</u> 22 (1)	<u>3446 – 3446</u> 3446 (1)	<u>36 – 36</u> 36 (1)
V	Фойяит	<u>1818</u> 1818 (1)	<u>12.2 – 12.2</u> 12.2 (1)	<u>47 – 47</u> 47 (1)	<u>4634 – 4634</u> 4634 (1)	<u>386 – 386</u> 386 (1)
V	Ювит- уртит	<u>996 – 5900</u> 3354 (4)	<u>15.8 – 20.0</u> 17.8 (4)	<u>39 – 45</u> 42 (2)	<u>491 – 3602</u> 2047 (2)	<u>322 – 1317</u> 820 (2)
I ф а з а						
		<u>0.7 – 149</u> 58.9 (4)	<u>12.7 – 110</u> 43.9 (4)	<u>21.9 – 45</u> 33.3 (2)	<u>491 – 2836</u> 1663 (2)	<u>29.5 – 681</u> 355 (2)

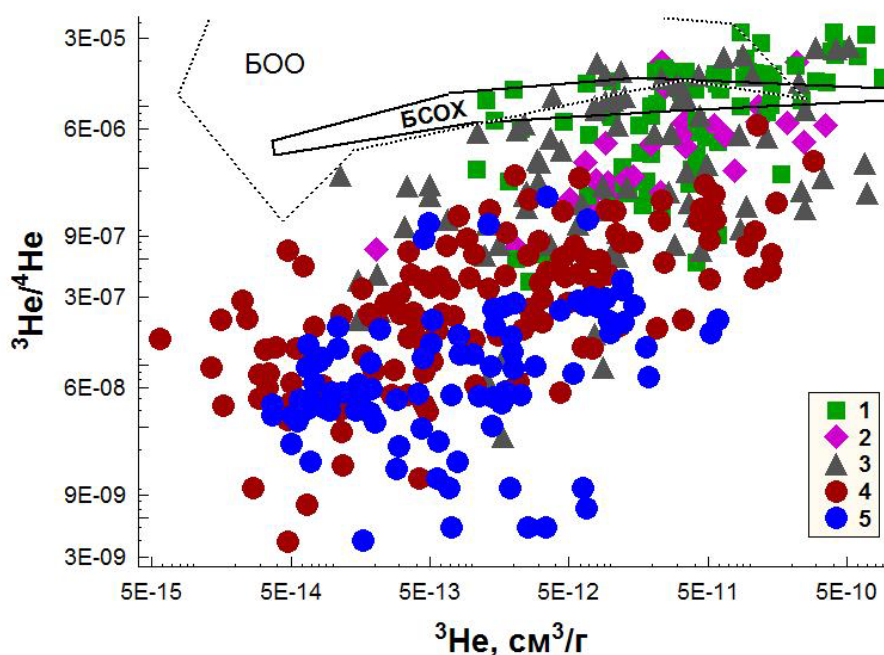


Рис. 4.4. Взаимосвязь отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ и концентрации ^3He во флюидных включениях

БОО и БСОХ – поля базальтов океанических островов и срединно-океанических хребтов. Породы: 1, 2 и 3 – ультраосновной, щелочной и фоскорит-карбонатитовой серий УЩК, соответственно; 4 и 5 – Хибинского и Ловозерского массивов.

4.1.3 Сопоставление изотопных составов гелия и аргона во флюидных включениях и кристаллической матрице

Сравнение распространенности изотопов гелия и аргона во флюидных включениях и кристаллической матрице (КМ) ловозерских пород (табл. 4.6) показывает, что (1) величина отношений $^4\text{He}_{\text{фв}}/^4\text{He}_{\text{км}}$ и $\text{He}_{\text{фв}}/^3\text{He}_{\text{км}}$ варьирует от 0.003 до 2.28 и от 0.005 до 5.03, соответственно, а $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношение в ФВ, в среднем, в 3.5 раза выше, чем в КМ; (2) значения $^{40}\text{Ar}_{\text{фв}}/^40\text{Ar}_{\text{км}}$ и $^{36}\text{Ar}_{\text{фв}}/^36\text{Ar}_{\text{км}}$ изменяются в пределах 0.05 – 0.25 и 0.01 – 2.98, соответственно, а $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношение во включениях, в среднем, в 2.5 раза ниже такового в матрице. Лишь из ювит-уртита с содалитом (обр. 8) при измельчении выделяется больше обоих изотопов гелия по сравнению с их содержанием в кристаллической матрице. Относительно высокие пропорции гелия во флюидных включениях обнаруживаются и в породах нижней части дифференцированного комплекса, характеризующихся также повышенными концентрациями

Таблица 4.6.

Сопоставление концентраций и отношений изотопов He и Ar во флюидных включениях (фв) и кристаллической матрице (км) образцов

Обра- зец	$\frac{^4\text{He}_{\text{фв}}}{^4\text{He}_{\text{км}}}$	$\frac{^3\text{He}_{\text{фв}}}{^3\text{He}_{\text{км}}}$	$\frac{(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{фв}}}{(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{км}}}$	$\frac{^{40}\text{Ar}_{\text{фв}}}{^{40}\text{Ar}_{\text{км}}}$	$\frac{^{36}\text{Ar}_{\text{фв}}}{^{36}\text{Ar}_{\text{км}}}$	$\frac{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{фв}}}{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{км}}}$
1	2	3	4	5	6	7
2	0.17	0.72	4.22	He опр.	He опр.	He опр.
3	0.02	0.08	5.12	0.07	1.00	0.07
6	0.02	0.02	1.00	He опр.	He опр.	He опр.
8	2.28	5.03	2.21	То же	То же	То же
11	0.14	0.23	1.61	- « -	- « -	- « -
12	0.02	0.02	1.00	- « -	- « -	- « -
12a	0.02	0.02	0.69	- « -	- « -	- « -
14a	0.04	0.11	2.66	0.07	0.11	0.66
14б	0.01	0.06	3.97	0.05	0.15	0.34
14в	0.02	0.17	11.1	0.09	0.11	0.77
17	0.48	1.03	2.14	0.25	0.86	0.29
18	0.21	0.42	2.05	He опр.	He опр.	He опр.
20	0.61	1.03	1.68	То же	То же	То же
22	0.02	0.02	1.22	0.05	2.98	0.02
25	0.41	0.17	0.40	He опр.	He опр.	He опр.
26	0.07	0.07	0.91	То же	То же	То же
27	0.02	0.06	2.48	- « -	- « -	- « -
29	0.24	0.16	0.70	- « -	- « -	- « -
35	0.04	0.37	8.77	- « -	- « -	- « -
36	0.08	0.41	5.51	- « -	- « -	- « -
41	0.14	0.74	5.14	- « -	- « -	- « -
42	0.32	1.10	3.43	- « -	- « -	- « -
47	0.02	0.01	0.39	- « -	- « -	- « -
48	0.16	0.07	0.46	- « -	- « -	- « -
55	0.05	0.17	3.73	0.05	0.53	0.10
55a	0.02	0.06	2.58	0.01	0.01	1.10
55б	0.02	0.11	6.41	0.05	0.07	0.76
56	0.02	0.07	2.92	He опр.	He опр.	He опр.
57	0.02	0.02	1.18	То же.	То же.	То же.
58	0.02	0.04	2.48	- « -	- « -	- « -
59	0.01	0.02	1.92	0.05	2.86	0.02
60	0.003	0.01	3.80	He опр.	He опр.	He опр.
62	0.01	0.03	5.13	То же	То же	То же
64	0.02	0.03	1.72	0.08	2.19	0.04
67	0.03	0.03	1.07	He опр.	He опр.	He опр.
69	0.004	0.005	1.38	То же	То же	То же
75	0.02	0.40	21.0	- « -	- « -	- « -
77	0.02	0.27	13.5	- « -	- « -	- « -

окклюдированных углеводородных газов (табл. 3.2). Средние же доли ^4He и ^3He в ФВ составляют, соответственно, 7 и 15 % от общего их количества в образцах, а ^{40}Ar и ^{36}Ar – 6 и 47 %. Минимальные относительные содержания ^{36}Ar в ФВ и наименьшие различия между $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{ФВ}}$ и $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{км}}$ характерны для лопарита и пироксена из руд, а противоположная картина обнаруживается в цеолитизированном фойяите из верхней части разреза расслоенного комплекса, в луюврите и альбитите эвдиалитоносного комплекса.

Выявлена положительная корреляция концентраций ^4He , ^3He , ^{40}Ar , отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ и отсутствие таковой для ^{36}Ar , отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ в кристаллической матрице и флюидных включениях (Нивин, 2008₁). Средние значения последнего показателя близки, составляя 2.8×10^{-3} и 2.3×10^{-3} , соответственно.

4.1.4 Об источниках изотопов гелия и аргона

В отличие от твердофазных изотопных систем индикаторные соотношения изотопов гелия и аргона, измеренные в породах и минералах Ловозерского массива, не соответствуют типичным для субконтинентальной мантии. Такое несоответствие газогеохимических показателей может быть обусловлено рядом процессов, среди которых вклад в мантийный флюид благородных газов, непосредственно рециклированных, или образовавшихся в субдуцированном коровом материале, дегазация расплава при его подъеме на приповерхностный уровень коры и/или во время кристаллизации в магматической камере, разбавление магматического флюида, на разных этапах его эволюции, коровыми и атмосферными компонентами, а также продуцированными *in situ* радиогенными ^4He и ^{40}Ar .

Предположения о взаимосвязи процессов субдукции океанической литосферы и подъема мантийных плюмов, об участии рециклированного материала, в первую очередь, летучих элементов, включая углерод, азот и

благородные газы, в магматизме, особенно в щелочном и карбонатитовом, получают все большее признание и подкрепление изотопно-геохимическими данными (Dauphas & Marty, 1999; Ray et al, 1999; Когарко, Хаин, 2001; Matsumoto et al., 2001; Sarda, 2004; Yamamoto et al., 2004; Арзамасцев и др., 2005; Когарко, 2006). В частности, этот источник привлекается при интерпретации низких $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношений в породах мантийного происхождения, в том числе и Кольской щелочной провинции (Matsumoto et al., 2001; Sarda, 2004; Yamamoto et al., 2004). Для пород и минералов Ловозерского массива также можно предположить определенный вклад в баланс изотопов гелия и аргона, наряду с первичной мантийной составляющей, компоненты, связанной с субдуцированным веществом коры, характеризующимся высоким $\text{U}/^3\text{He}$ и низким $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношениями. Однако надежно идентифицировать этот источник и количественно оценить его долю в составе благородных газов пока не представляется возможным.

Предполагается, что формирование Ловозерского массива происходило за счет дифференциации единого родительского расплава, а магматическая кристаллизация пород и наиболее высокотемпературные постмагматические (автометасоматические) процессы протекали в сравнительно закрытой системе (Когарко, Романчев, 1982; Когарко, 1999; Kogarko et al., 2002; Нивин, 2002). Об этом же может свидетельствовать и корреляция изотопов гелия и ^{40}Ar в кристаллической матрице и флюидных включениях минералов. Оценки начальных $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношений в захваченном флюиде, уменьшение измеренной величины этого отношения от первой к третьей интрузивной фазе и снизу вверх по разрезу дифференцированного комплекса, максимальный избыток захваченного ^3He в наименее подверженных вторичным преобразованиям лопарите и клинопироксене, а в последнем всегда более высокое по сравнению с ассоциирующими нефелином и полевым шпатом отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$, предполагают многостадийные изменения первичных мантийных

характеристик флюида, по крайней мере, изотопного состава гелия, начавшиеся еще до магматической кристаллизации расплава. Характер распределения изотопов гелия и углеводородных газов в зоне контакта массива (Икорский и др., 2000; Нивин и др., 2005₁; Нивин и Аведисян, 2012) также указывает на докристаллизационную дегазацию и лучшую сохранность мантийного гелия в отделившемся от расплава флюиде, формировавшем узкую зону фенитизации. Максимальная величина $^3\text{He}/^4\text{He} = 111 \times 10^{-8}$ во флюидных включениях фенита в 15 см от контакта, практически совпадает с наибольшим в интрузивных породах массива значением, обнаруженным в нозеановом сиените I фазы, и близка к верхней оценке начального отношения в захваченном гелии. Частичному отделению от расплава наиболее летучих компонентов способствовало приповерхностное расположение магматической камеры массива. Формирование его происходило на меньшей глубине относительно даже соседнего Хибинского комплекса, что подтверждается геологическими, геофизическими и геохимическими наблюдениями (Вировлянский, 1975; Арзамасцев и др., 1998; Нивин, 2002).

Наряду с отделением летучих компонентов от расплава, при его подъеме и заполнении магматической камеры возможна также и ассимиляция корового флюида по механизму трансвапоризации. Такой механизм смешения мантийных и коровых флюидов предполагается, например, при формировании Мончегорского плутона (Tolstikhin et al., 1992) и норильских трапповых интрузий (Покровский и др., 2005). В зависимости от происхождения, возраста, вмещающих пород и глубины циркуляции коровый флюид характеризуется низкими концентрациями ^3He , широким разбросом содержаний ^4He , аргона и отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Величина последнего может изменяться от десятков тысяч до почти воздушного в случае молодых приповерхностных вод, содержащих незначительное количество гелия. Именно такие палеометеорные воды с растворенным в них воздухом, захваченные или расплавом, или

минералами в процессе их кристаллизации и последующего преобразования, могли быть источником части ^{36}Ar в изученных образцах и привести к наблюдаемому снижению $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ относительно ожидаемого как для литосферной мантии (> 40000), так и компоненты плюма, инициировавшего девонский щелочной магматизм Кольской провинции. Для последнего, на основе Ne-Ar изотопной систематики, величина этого отношения оценивается в 3000-6000 (Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 2002). Участие метеорных вод в минералообразовании Ловозерского и Хибинского массивов предполагается также по данным изотопного состава кислорода (Борщевский и др., 1987; Покровский, 2000), причем в Хибинах выявлено возрастание их влияния от ранних минеральных ассоциаций к более поздним (Ульянов и др., 2001). Существенная роль метеорных вод в формировании хибинских карбонатитов установлена также по изотопному составу благородных газов (Толстихин и др., 1985).

Качественно оценить вклад различных источников в состав благородных газов позволяет графическое построение в координатах $^{36}\text{Ar}/^3\text{He} - ^4\text{He}/^3\text{He}$. На таком графике для ловозерских пород и минералов в целом большая часть образцов концентрируется вблизи поля, соответствующего земной коре, образуя слабый линейный тренд в направлении области литосферной мантии, а другие, в основном рудные породы и минералы из руд, характеризуются более высокими, чем типичные для коры, значениями $^4\text{He}/^3\text{He}$ отношения (Нивин, 2008₁). Лишь в цеолитах и кварце из гидротермальной жилы, да цеолитизированном ювит-уртите (обр. 8 в табл. 4.1) заметно влияние метеорных вод. В последнем образце изотопный состав газов, выделенных плавлением, измерен не только в породе в целом, а также в нефелине, содалите, полевом шпате и клинопироксене. Приблизительный расчет баланса газов показывает, что на цеолиты, занимающие в этом ювит-уртите до 20 % объема, приходится около 4 % гелия с низким $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношением, 65 % ^{40}Ar и 96 % ^{36}Ar , а оценка отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ дает величину около 400.

Таким образом, при сравнительно близких концентрациях гелия и отношении $^3\text{He}/^4\text{He}$, за исключением цеолитов, отличающихся пониженными значениями этих показателей, по закономерному увеличению доли атмосферного аргона в составе газов парагенные минералы в рассматриваемом ювит-уртите образуют следующий ряд: клинопироксен – нефелин – щелочной полевой шпат – содалит – цеолиты. Этот ряд соответствует последовательности формирования минералов, если для нефелина и полевого шпата принимать за таковое не первичную их кристаллизацию из расплава, а завершение метасоматического преобразования.

В составе газов флюидных включений вклад атмосферной компоненты более заметен (рис. 4.5). Из ловозерских, это большей частью породы эвдиалитоносного и верхней части дифференцированного комплексов (Нивин, 2008₁).

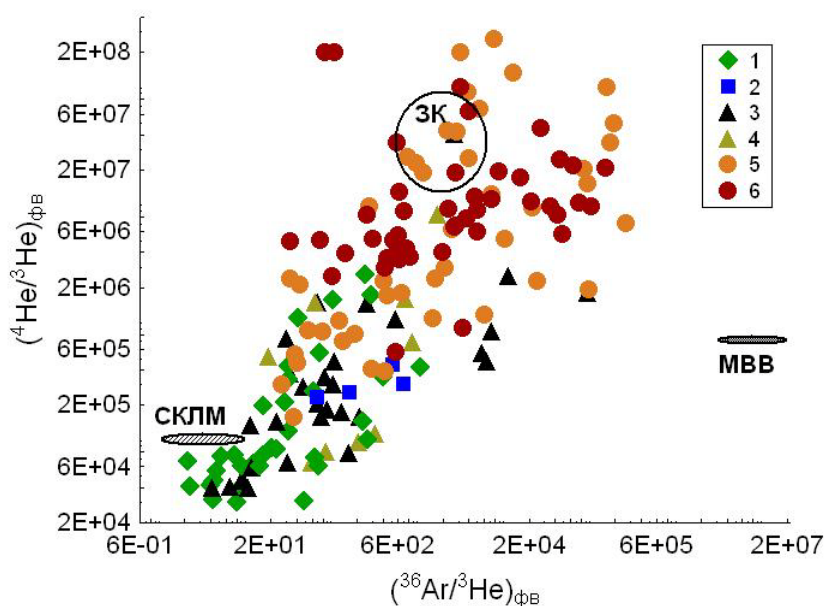


Рис. 4.5. Взаимосвязь отношений $^{36}\text{Ar}/^3\text{He}$ и $^4\text{He}/^3\text{He}$ в газах флюидных включений НС и УЦК комплексов

Породы: 1, 2, 3 и 4 - ультраосновные, щелочные, фоскориты и карбонатиты УЦК комплексов; 5 и 6 - Хибинского и Ловозерского массивов. ЗК, СКЛМ и МВВ - области соответствующих наиболее типичных отношений в земной коре, субконтинентальной литосферной мантии и в метеорных водах с растворенным атмосферным воздухом по данным и оценкам (Верховский, Шуколюков, 1991; Tolstikhin, Marty, 1998; Burnard et al., 1999; Hu et al., 2004; Gautheron et al., 2005 и др.)

Отсутствие взаимосвязи как в образцах в целом, так и во флюидных включениях, между концентрациями ^3He и ^{36}Ar и отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$, что можно было бы ожидать в случае общего глубинного источника легких изотопов аргона и гелия, а также положительной корреляции отношений $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $1/^{36}\text{Ar}$, которая должна быть при резком преобладании атмосферной составляющей, приводит к заключению о смешении ^{36}Ar из разных источников или же о неоднократном и разновременном его поступлении в систему.

Довольно значительные содержания U и Th, обуславливающие генерацию радиогенного гелия *in situ*, низкая сохранность ^4He в ловозерских породах и минералах, к сожалению, не позволяют количественно оценить вклад этого изотопа в захваченный гелий. В большинстве случаев, хотя и меньшей степени, это относится и к ^{40}Ar , продуцируемому калием.

4.1.5 Особенности эволюции флюидного режима при формировании Ловозерского массива

Поскольку, как это следует из выше изложенного, ^3He , захваченный во флюидных включениях ловозерских образцов, большей частью первичный мантийный, а ^{36}Ar преимущественно атмогенный, соотношение этих компонентов представляется информативным показателем эволюции флюида. Подтверждением тому закономерное уменьшение $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ отношения снизу вверх по разрезу дифференцированного комплекса, в ряду уртит – фойяит – луаврит и от более ранних из сосуществующих минералов к поздним, близость этого отношения в породах I фазы к нижним, а в породах эвдиалитоносного комплекса – верхним сериям ДК. Снижение величины данного отношения во флюидных включениях в нефелине и полевом шпате относительно клинопироксена, как и в газах, извлекаемых плавлением, обусловлено, очевидно, более поздним завершением постмагматических изменений первых двух минералов. Максимальными значениями $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ отношения, промежуточными между

коровыми и мантийными, характеризуются рудный малинбит, лопарит, пироксены, некоторые породы нижней части расслоенного комплекса и авгитовый порфирит, а минимальными, отражающими вклад атмогенной составляющей, - гидротермалиты, породы эвдиалитоносного и некоторые образцы верхней части расслоенного комплексов.

Одинаковые или сходные тренды изменения изотопно-газовых параметров указывают на единую направленность эволюции флюида как во всей магматической камере, при кристаллизации расплава снизу вверх, так и в отдельной трехчленной (уртит-фойяит-луяврит) расслоенной пачке, а также в каждом слое по мере снижения температуры. О начале кристаллизации расплава со дна камеры и о том, что эволюция интеркумулусной жидкости на определенном стратиграфическом уровне может идти в том же направлении и так же глубоко, как в магматической камере в целом, свидетельствуют закономерные вариации состава ряда минералов по разрезу Ловозерского массива (Когарко, 1996; Когарко, 2002; Зайцев и др., 2002; Kogarko et al., 2002). Характер взаимосвязи изотопного состава редких газов в кристаллической матрице и флюидных включениях изученных пород и минералов отражает относительную закрытость системы флюид-порода и аутометасоматический характер высокотемпературных постмагматических преобразований, что согласуется с другими данными (Когарко, Романчев, 1982; Когарко, 1999; Нивин, 2002; Kogarko et al., 2002). Сравнительный анализ изотопно-газовых параметров в щелочных и карбонатитовых комплексах Кольской провинции (Нивин и др., 2001₂) показывает, что чем теснее связь их в кристаллической матрице и флюидных включениях, тем меньше был временной разрыв между этими двумя стадиями формирования минералов. Следовательно, учитывая преимущественно вторичную природу флюидных включений в ловозерских породах, по крайней мере, в таких минералах, как нефелин, калиево-натриевый полевой шпат и содалит (Когарко, Романчев, 1982; Икорский и др., 1992; Нивин, 2002; Potter et al.,

2004), можно во многих случаях допускать эпимагматические преобразования и кристаллической матрицы минералов.

Максимальные превышения измеренных концентраций ^3He в лопарите относительно ожидаемых и высокие $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ отношения как в минерале в целом, так и в той части газа, которая извлекается измельчением, наименьшее различие здесь изотопно-газовых показателей в кристаллической матрице и флюидных включениях, свидетельствуют в пользу наиболее ранней магматической кристаллизации лопарита (Когарко и др., 1986; Когарко, 1999; Kogarko et al., 2002), а также указывают на минимальный временной и температурный интервалы между формированием кристаллической матрицы и флюидных включений в этом минерале. Хотя и с меньшим основанием, такое заключение может быть распространено и на рудные залежи в целом по отношению к смежным слоям. Однако, если добавка метеорных вод с растворенным воздухом и практически атмосферным отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ к эволюционировавшему магматическому флюиду на постмагматическом этапе минералообразования, особенно в верхней части массива, однозначно доказывается полученными газогеохимическими данными, вопрос о причинах низких значений этого отношения в лопарите и клинопироксене, которые считаются весьма устойчивыми к постмагматическим изменениям, пока остается открытым. Ряд геологических данных указывает на возможность существования двух генераций лопарита в рудных залежах, одна из которых может иметь метасоматическое происхождение (Осокин, 1980). Согласно последним минералогическим наблюдениям лопаритовое оруденение и сопутствующая низкотемпературная минерализация связаны с гидротермально-метасоматической переработкой зон контакта разных типов пород (Пахомовский и др., 2006). Отсюда, учитывая часто наблюдаемую зональность лопарита, можно предположить захват аргона с воздушным изотопным отношением лишь внешними зонами кристаллов этого

минерала, нарастающими вплоть до сравнительно поздней постмагматической стадии. А избыточный, по отношению к расчетному, ^3He , напротив, сосредоточен в центральной раннемагматической части кристаллов лопарита.

Нефелин и полевой шпат, постмагматические преобразования которых завершаются при более низких температурах (Зырянов, 1981; Нивин, 2002), могли захватить еще большие количества воздушного аргона, однако здесь, как и в обогащенных этими минералами породах, отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ впоследствии увеличилось за счет добавки радиогенного, образовавшегося *in situ*, аргона. Что касается апатита, также содержащего мало калия и также отличающегося низкими $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношениями, то на примере хибинских апатитов показано, что этот минерал весьма неустойчив к постмагматическим изменениям и мог захватить атмосферный аргон, как во флюидные включения, так и в кристаллическую матрицу при низкотемпературной перекристаллизации (Нивин и др., 2005).

4.2 Хибинский щелочной массив

Изотопный состав благородных газов изучен в 185 хибинских образцах (преимущественно из коллекций С.В. Икорского и диссертанта), из которых около половины представлены анхимономинеральными фракциями. Из 88 образцов газы выделялись плавлением, из 138 – измельчением и из 42 – обоими методами.

Разброс даже средних по типам пород и минералов изотопных характеристик газов, выделенных плавлением образцов, превышает два порядка величин (табл. 4.7). Максимальные концентрации гелия обнаружены в апатите, а наиболее низкие – в щелочных полевых шпатах и, реже, в нефелине, отличающихся также самыми высокими содержаниями аргона. Наименьшие количества Ar фиксируются в апатите и метасиликатах. Апатит, апатито-нефелиновые руды и карбонатиты

характеризуются низкими отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ и, за исключением АНР, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Наибольшей величиной первого из этих показателей отличаются клинопироксены, а второго – нефелин из пегматитов. Изотопные характеристики пробы «Хибины-генеральная» дают представление об их средних для массива значениях.

Таблица 4.7

Средние (медианы) концентрации и отношения изотопов гелия и аргона, выделенных плавлением образцов пород и минералов Хибинского массива

Порода, минерал*	К.о.**	^4He , 10^{-6} $\text{см}^3/\text{г}$	$^3\text{He}/^4\text{He}$ 10^{-8}	^{40}Ar 10^{-6} $\text{см}^3/\text{г}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
Хибинит	4	28	8.6	72	6048
Фойяит	3	27	12.5	77	2563
Лявочоррит	2	45	13.2	98	4216
Ийолит	1	185	6	82	1290
АНР	14	195	5.8	52	9295
Карбонатит	8	92	2.1	8.5	676
Нефелин из хибинита	4	7.8	3.2	64	8670
Нефелин из ийолит-уртита	1	149	15.8	82	4155
Нефелин из пегматита	4	3.1	7.6	106	39800
ЩПШ из хибинита	4	3.8	2.2	84	10608
Клинопироксен из хибинита	4	117	15.9	15.1	2034
Клинопироксен из ийолита	5	32	6.2	5.7	2233
Клинопироксен из уртита	11	48	27	4.8	1152
Клинопироксен из АНР	4	172	7.2	2.7	1044
Клинопироксен из пегматита	4	98	2.6	5.1	1477
Апатит из ийолит-уртита	1	236	0.8	1.9	344
Апатит из АНР	7	255	0.4	1.6	343
Апатит из пегматита	3	139	0.7	0.9	364
Апатит из гидротермалита	1	1235	0.2	1.7	314
Кальцит из карбонатита	1	3.7	9	0.5	497
Хибины-генеральная	1	73	11	85	8800

*АНР – апатито-нефелиновая руда; ЩПШ – щелочной полевой шпат; клинопироксены большей частью с той иной примесью щелочного амфибола. **Количество образцов.

Сопоставление измеренных и рассчитанных концентраций изотопов гелия показывает, что большинство хибинских пород потеряли основную часть (до 99 %) радиогенного ^4He (рис. 4.1., табл. 4.8). В наибольшей степени дегазированными оказались нефелин и полевые шпаты, некоторые

Таблица 4.8

Отношения измеренных (и) и рассчитанных (р) концентраций изотопов

Образец	$^4\text{He}_\text{и}/^4\text{He}_\text{р}$	$^3\text{He}_\text{и}/^3\text{He}_\text{р}$	$^{40}\text{Ar}^*_\text{и}/^{40}\text{Ar}_\text{р}$
1	2	3	4
Хибинит	0,11	0,60	0,94
То же	0,08	0,42	1,05
- « -	0,05	0,20	0,76
Ийолит	0,15	0,55	0,98
АНР	0,16	54,2	1,04
Апатитолит	0,52	3,39	0,91
Лявочоррит	0,29	11,6	0,87
То же	0,06	3,0	0,68
Фойяит	0,10	1,63	1,11
То же	0,07	0,67	0,63
- « -	0,27	45,3	0,91
Карбонатит	0,15	0,97	2,05
То же	0,11	0,34	1,61
- « -	0,51	1,21	1,99
- « -	0,04	0,03	2,80
Нефелин из хибинита	0,02	0,06	1,02
То же	0,02	0,12	0,95
- « -	0,02	0,10	1,61
- « -	0,05	0,52	0,72
ЩПШ из хибинита	0,01	0,29	1,06
То же	0,01	0,39	0,91
- « -	0,02	0,76	0,91
- « -	0,02	0,77	0,47
Клинопироксен из хибинита	0,32	5,57	13,5
То же	0,26	2,46	1,22
- « -	0,38	2,01	1,71
- « -	0,66	1,43	2,68
Клинопироксен из ийолит-уртита	0,06	0,55	1,33
Клинопироксен из уртита	0,03	7,09	2,36
То же	0,56	8,25	0,75
- « -	1,31	19,3	1,20
- « -	0,40	6,52	0,60
- « -	1,28	19,2	1,48
Клинопироксен из АНР	1,06	2,66	2,33
Клинопироксен из пегматоида	0,60	0,67	0,67
Апатит из ийолит-уртита	0,10	1,69	26,8
Апатит из АНР	0,53	4,17	1,20
То же	0,13	1,17	2,13
Хибины-генеральная	0,20	2,28	0,95

См. примечания к табл. 4.7.

хибиниты и фойяиты. Наилучшим образом сохраняют гелий клинопироксены. Измеренные концентрации ^3He в большинстве случаев превышают рассчитанные (до 1.5 порядка величины), указывая на захват породами и минералами мантийного флюида. Наибольшие количества захваченного ^3He предполагаются в АНР с магнетитом, в трахитоидном фойяите и в пироксене, особенно из пород рудного комплекса. Измеренные содержания аргона чаще всего сопоставимы с расчетными (в пределах ошибок расчетов и измерений). В апатите из ийолит-уртита и пироксене из хибинита уверенно предполагается захваченный аргон, причем в первом из них, с почти воздушным отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. На эволюционной диаграмме К-Аг систематики большинство образцов располагаются вблизи изохроны возраста 370 млн. лет (Нивин и др., 2001₂).

В парагенных породообразующих минералах хибинитов наблюдается закономерное увеличение $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношения в клинопироксене (ЭМФ) по сравнению с нефелином и полевым шпатом (рис. 4.6), что, наряду с повышением отношений $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ и $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$, может свидетельствовать о большей доле захваченной глубинной компоненты флюида и степени ее сохранности в пироксенах. Эти же показатели уменьшаются в апатите относительно парагенного пироксена в ийолит-уртите и АНР. Закономерное снижение отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в той и другой последовательности может быть обусловлено различиями в концентрациях калия и, соответственно, радиогенного аргона (по-видимому, больше относится к первому случаю) и захватом апатитом аргона с низким $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношением. Более высокое по сравнению с пироксеном значение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в нефелине из ийолита предполагает здесь отличный от хибинитов порядок образования/преобразования этих минералов.

По аналогии с ловозерскими (Нивин, 2008₁) для хибинских образцов также оценено возможное начальное отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в захваченном

флюиде, составившее $(1 - 1,5) \cdot 10^{-6}$ и соответствующее верхней границе интервала такого отношения в породах Ловозерского массива.

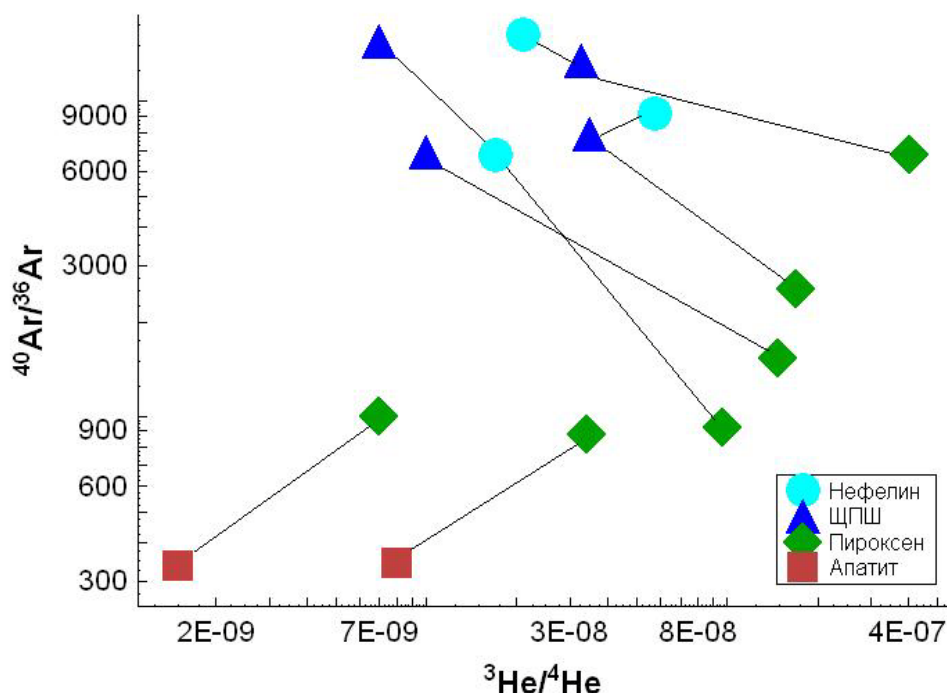


Рис. 4.6. Изотопные отношения гелия и аргона в парогенных минералах Хибин

Во флюидных включениях, по сравнению с породами и минералами в целом, концентрации ^4He и изотопный состав аргона изменяются в меньших пределах, а $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношение, напротив, варьирует в большей степени (табл. 4.9). При этом породы и минералы рудного комплекса характеризуются максимальными вариациями концентраций и отношения изотопов гелия, средние же по интрузивным фазам величины изотопно-гелиевых показателей статистически значимо не различаются. Лишь апатиты АНР и карбонатиты выделяются низкими $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношениями.

Таблица 4.9
Средние (медианы) концентрации и отношения изотопов гелия и аргона во флюидных включениях хибинских образцов

Порода, минерал	К.о.	^4He , 10^{-6} $\text{см}^3/\text{г}$	$^3\text{He}/^4\text{He}$ 10^{-8}	К.о.	^{40}Ar 10^{-6} $\text{см}^3/\text{г}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
1	2	3	4	5	6	7
Хибинит	12	2.3	21.8	2	4	1087
Фойяит	6	1.7	42.5	1	5.4	953

Окончание таблицы 4.9

1	2	3	4	5	6	7
Лявочоррит	8	29.4	44.2	4	8.3	1474
Рисчоррит	9	1	74	1	2.2	520
Ийолит	6	17.6	23.5		Н.о.	Н.о.
Уртит	7	17.8	80	2	35.7	3603
АНР	6	14.2	28.7	2	6.2	2439
Щелочной сиенит	1	20	38		Н.о.	Н.о.
Карбонатит	5	4.3	2.7	1	9.6	866.0
Дайковая порода	3	10.7	35		Н.о.	Н.о.
Фенит апогнейсовый	5	1.1	40.5		То же	То же
Нефелин из хибинита	5	0.5	7.5		- « -	- « -
Нефелин из фойяита	1	0.9	21.5		- « -	- « -
Нефелин из ийолита	2	70	17.2		- « -	- « -
Нефелин из уртита	3	48	118	3	26.1	3048
Нефелин из АНР	1	0.8	6.5	1	2.9	593
Нефелин из пегматита	7	0.9	12		Н.о.	Н.о.
ЩПШ из хибинита	5	0.1	20		То же	То же
ЩПШ из лявочоррита	2	5.6	47.3	2	5.2	732
ЩПШ из уртита	1	1.6	10.5	1	2.7	732
КП из хибинита	5	7.5	62		Н.о.	Н.о.
КП из фойяита	1	7.8	139		То же	То же
КП из рисчоррита	1	3.9	34.4	1	1.3	460
КП из ийолита	1	8.3	28.9		Н.о.	Н.о.
КП из ийолит-уртита	1	0.6	4.9	1	1.5	556
КП из уртита	2	1.6	255	2	1.5	1107
КП из АНР	1	2.5	8	1	1.2	792
КП из пегматита	1	1.9	94		Н.о.	Н.о.
Апатит из ийолит-уртита	1	2.8	4	1	0.2	447
Апатит из АНР	13	5.1	3.9	12	0.2	375
Апатит из пегматита	3	3.8	1.1	3	0.1	296
Апатит из гидротермалита	1	28.0	2.4	1	0.6	325
Магнетит из хибинита	1	31.2	145		Н.о.	Н.о.
Магнетит из уртита	2	19.9	430	2	4.7	1705
Магнетит из АНР	1	85	336	1	4.9	636
Титанит из уртита	1	6.7	142	1	1.7	1308
Эвдиалит из хибинита	1	35	1.2		Н.о.	Н.о.
Эвдиалит из пегматита	4	71	9.3		То же	То же
Энигматит из пегматита	1	3.3	137		Н.о.	Н.о.
Амфибол из пегматита	1	14	166		То же	То же
Виллиомит из пегматита	1	14.6	58		- « -	- « -

См. примечания к табл. 4.7. КП – клинопироксен +/- щелочной амфибол. Н.о. – не определялось.

На диаграмме $^3\text{He} - ^3\text{He}/^4\text{He}$ (рис. 4.4) поле хибинских образцов перекрывает таковое ловозерских и в значительной степени – карбонатитов и фоскоритов УЩК комплексов. Изотопный состав аргона в ФВ измерен менее чем в половине изученных образцов. Концентрации ^{40}Ar и ^{36}Ar варьируют в пределах порядка соответствующих величин, а средние их значения по группам пород различаются не намного. Можно отметить лишь относительно более высокие содержания аргона в уртитах и минимальные в апатитах. Не превышают порядка величины и вариации отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$.

В ФВ ассоциирующих минералов нефелиновых сиенитов отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ закономерно уменьшается в ряду клинопироксен – ЩПШ – нефелин, что согласуется с порядком завершения постмагматических преобразований этих минералов и формирования углеводородных микровключений по мере снижения температуры (Нивин, 2002). Данный показатель уменьшается также в последовательностях клинопироксен – нефелин в ийолите, уртитах и АНР, нефелин – апатит и магнетит – апатит в АНР, пироксен – магнетит – титанит – нефелин в уртите. Отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, напротив, в большинстве этих случаев увеличивается.

Положительная корреляция между ^4He и ^3He , ^{40}Ar и ^{36}Ar , ^3He и $^3\text{He}/^4\text{He}$ (рис. 4.4) при отсутствии или слабой зависимости между этими параметрами в породах и минералах в целом, а также между ^4He и $^3\text{He}/^4\text{He}$ в обоих случаях, предполагает незначительное влияние образовавшихся *in situ* радиогенных компонентов на изотопный состав захваченных газов и определяющую для величины отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ роль ^3He в ФВ. Отношение же $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ здесь, как и в газах кристаллической матрицы, определяются преимущественно количеством радиогенного изотопа аргона.

Сопоставление распространенности изотопов гелия и аргона во флюидных включениях и кристаллической матрице пород (табл. 4.10 и 4.11) показывает, что во ФВ: (1) концентрации ^4He и ^{40}Ar в ФВ как правило на порядок меньше и лишь в единичных случаях превышают таковые в

КМ; (2) доли ^3He и ^{36}Ar значительно выше, составляя в среднем около 25 %; (3) отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$, за редким исключением, выше, в среднем, в 3 - 4 раза; (4) $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношение в большинстве случаев ниже. Прямая взаимосвязь ^4He , ^3He , $^3\text{He}/^4\text{He}$, ^{40}Ar в ФВ и соответствующих показателей КМ, отсутствие корреляции между $^{36}\text{Ar}_{\text{ФВ}}$ и $^{36}\text{Ar}_{\text{КМ}}$ предполагают эволюцию флюида начиная от магматической кристаллизации (перекристаллизации) минералов и до формирования в них сравнительно низкотемпературных газовых микровключений преимущественно *in situ*, а также автометасоматический характер постмагматических процессов.

Таблица 4.10

Сопоставление концентраций и отношений изотопов He во флюидных включениях (фв) и кристаллической матрице (км) образцов

Порода/минерал	$\frac{^4\text{He}_{\text{ФВ}}}{^4\text{He}_{\text{КМ}}}$	$\frac{^3\text{He}_{\text{ФВ}}}{^3\text{He}_{\text{КМ}}}$	$\frac{(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{ФВ}}}{(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{КМ}}}$
1	2	3	4
Хибинит	0,03	0,53	20,1
То же	0,06	0,34	6,11
АНР	0,08	0,23	3,00
То же	0,27	0,49	1,79
Апатитолит	0,03	0,44	15,6
Лявочоррит	0,97	1,32	1,36
То же	0,38	6,88	17,9
Фойяит	0,04	0,38	9,02
То же	0,13	2,33	18,0
Карбонатит	1,40	1,70	1,22
То же	0,05	0,12	2,39
Нефелин из хибинита	0,08	0,11	1,36
То же	0,26	0,50	1,93
- « -	0,13	0,20	1,53
- « -	0,03	0,28	8,63
Нефелин из пегматита	0,08	0,12	1,56
То же	0,65	0,06	0,09
ЩПШ из хибинита	0,03	0,33	10,3
То же	0,05	0,15	2,82
- « -	0,06	0,46	8,29
Клинопироксен из хибинита	0,09	0,42	4,75
То же	0,03	0,07	2,07
Клинопироксен из хибинита	0,06	0,12	2,09
То же	0,04	0,29	8,08
Клинопироксен из ийолита	0,02	0,05	2,41

Окончание таблицы 4.10

1	2	3	4
Клинопироксен из ийолит-уртита	0,01	0,02	1,45
Клинопироксен из уртита	0,13	1,12	8,37
Клинопироксен из АНР	0,01	0,11	12,6
Апатит из ийолит-уртита	0,01	0,06	5,25
Апатит из АНР	0,01	0,03	2,64
То же	0,02	0,07	3,49
- « -	0,01	0,07	5,41
- « -	0,03	0,06	2,24
- « -	0,00	0,01	5,77
- « -	1,18	0,24	0,20
Апатит из пегматита	0,03	0,03	1,07
То же	0,05	0,06	1,40
Апатит из пегматита	0,01	0,08	7,72
То же	0,02	0,37	16,1

Таблица 4.11

Сопоставление концентраций и отношений изотопов Ar во флюидных включениях (фв) и кристаллической матрице (км) образцов

Порода/минерал	$\frac{^{40}\text{Ar}_{\text{фв}}}{^{40}\text{Ar}_{\text{км}}}$	$\frac{^{36}\text{Ar}_{\text{фв}}}{^{36}\text{Ar}_{\text{км}}}$	$\frac{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{фв}}}{(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{км}}}$
Хибинит	0,08	1,83	0,05
АНР	0,09	0,23	0,38
То же	0,10	0,29	0,35
Апатитолит	0,04	0,35	0,11
Фойяит	0,07	3,39	0,02
Клинопироксен из ийолит-уртита	0,14	0,24	0,58
Апатит из ийолит-уртита	0,12	0,09	1,33
Клинопироксен из уртита	0,22	0,10	2,13
Клинопироксен из АНР	0,18	0,23	0,76
Апатит из АНР	0,07	0,05	1,25
То же	1,86	2,89	0,64
- « -	0,04	0,04	1,01
- « -	0,08	0,06	1,27
- « -	3,05	2,13	1,43
Апатит из пегматита	0,08	0,25	0,31
То же	0,09	0,10	0,92
Апатит из гидротермалита	0,60	0,57	1,06

По мере снижения температуры нарастало поступление в систему метеорных вод с растворенным воздухом (насыщенных аргонем с низким $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношением). Из 4-х рассматриваемых здесь изотопов редких

газов, такая добавка заметно сказывалась лишь на концентрации ^{36}Ar , поскольку гелия в метеорных водах по определению мало, а появление дополнительного количества ^{40}Ar не могло существенно повлиять на его и без того высокую концентрацию в магматическом флюиде.

Как уже отмечалось, апатито-нефелиновые руды Хибин по изотопно-газовым показателям сопоставимы с карбонатитами и, по сравнению с другими породами массива, характеризуются повышенными концентрациями гелия и низким отношением $^3\text{He}/^4\text{He}$, хотя последнее имеет сравнительно высокие значения в некоторых пироксенах из руд. В газах, выделенных плавлением собственно апатита, обнаруживается существенный разброс концентраций изотопов гелия, особенно ^4He , и их отношений (Нивин и др., 2005₂). Изотопы аргона распределяются равномернее. Повышенным отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ выделяется лишь апатит из анхимономинеральной руды (apatитолита), в котором, однако, не исключается присутствие нефелина с высоким содержанием радиогенного аргона. Концентрация ^{36}Ar здесь минимальная из всех изученных апатитов. В большинстве же образцов аргоновое отношение низкое, близкое к таковому (295.6) в воздухе, а также в таких как будто бы разных по условиям образования минералах Ловозерского массива, как лопарит, эгирин, цеолиты и кварц (табл. 4.2). Относительно других хибинских минералов апатит характеризуется повышенными концентрациями ^4He , низкими – ^{40}Ar , умеренными – ^3He и ^{36}Ar , минимальными $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношениями (рис. 4.7 и 4.8).

Сопоставление измеренных и рассчитанных концентраций изотопов благородных газов показало, что апатитом Хибин потеряно от 50 до 90 % ^4He и, напротив, может быть захвачено некоторое количество ^3He . Отношение $^{40}\text{Ar}_{\text{изм}}/^{40}\text{Ar}_{\text{рас}}$ варьирует от 0.9 до 27 в апатите, от 0.6 до 13.5 в пироксенах и от 0.5 до 1.6 в нефелине и полевых шпатах, что свидетельствует о захваченной природе большей части аргона в первых двух минералах. Неодинаковые преимущественные потери гелия и захват

минералами аргона подтверждаются также сопоставлением ожидаемых и реальных, в целом, коррелирующих, отношений $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, максимальных в апатите.

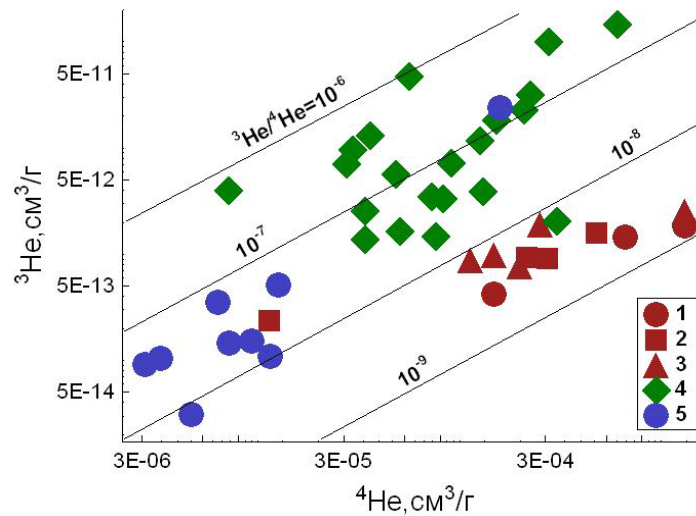


Рис. 4.7. Соотношение изотопов гелия в минералах 1, 2 и 3 – апатиты, соответственно, тонко-мелкозернистые, средне-крупнозернистые и не определенной зернистости; 4 – клинопироксены; 5 – нефелины и полевые шпаты.

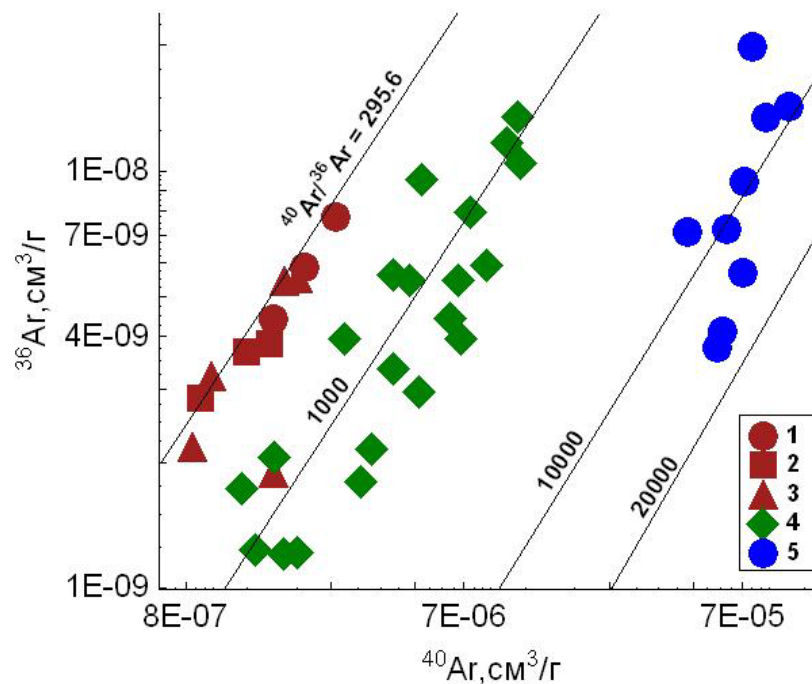


Рис. 4.8. Изотопы аргона в хибинских минералах. Условные обозначения см. на рис. 4.7.

В отличие от упомянутых выше ловозерских минералов с низкими отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, положение которых на диаграмме $^{36}\text{Ar}/^3\text{He}$ –

$^4\text{He}/^3\text{He}$ указывает на явное влияние метеорных вод с растворенным в них воздухом, в хибинском апатите на аналогичной диаграмме такого влияния не просматривается. Скорее это можно предположить для нефелина и полевого шпата. Отсутствует в апатите и какая-либо взаимосвязь между содержаниями ^3He и ^{36}Ar . Положительная корреляция этих компонентов могла бы свидетельствовать об их общем (глубинном) источнике. На графике $1/^{36}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (рис. 4.9) расположение фигуративных точек образцов нефелина и полевых шпатов позволяет оценить начальное изотопное отношение аргона как $\sim 1000-1200$, в дальнейшем изменившееся в этих минералах за счет добавки радиогенного ^{40}Ar . Примечательно, что к этой оценке близки $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношения во флюиде, в разном количестве захваченном клинопироксеном, практически не содержащими калия, как и апатит. Последними, тем не менее, захвачен почти воздушный аргон.

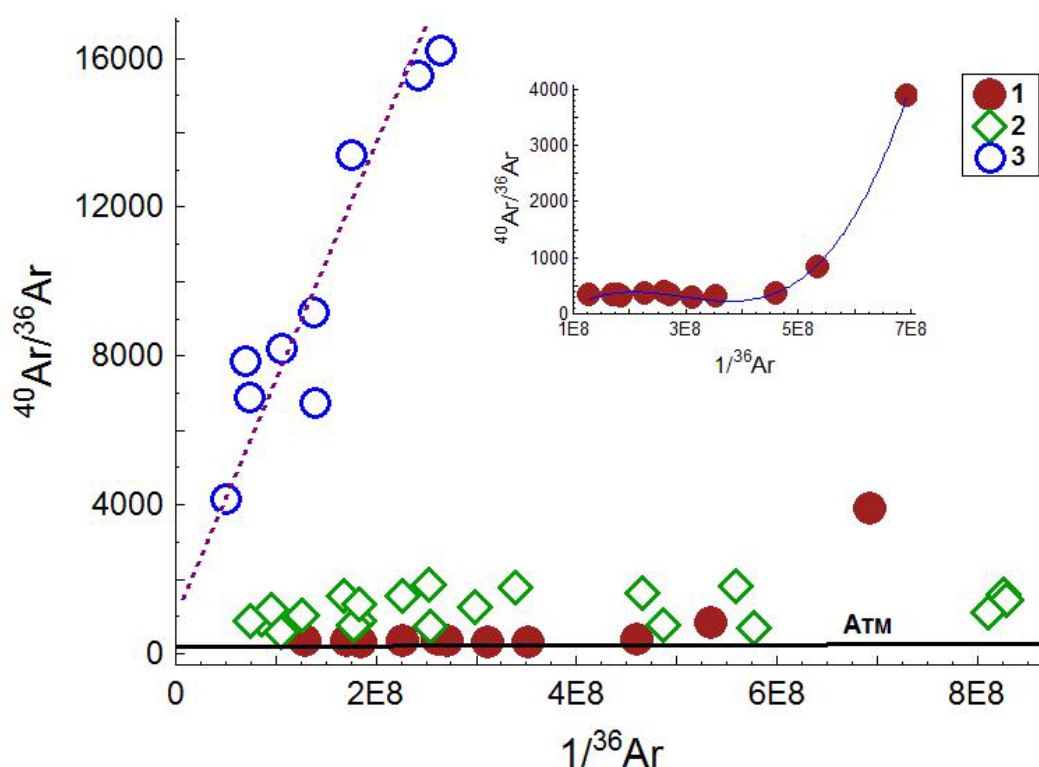


Рис. 4.9. Соотношения изотопов аргона в хибинских апатитах (1), клинопироксенах (2), нефелинах и полевых шпатах (3).

При измельчении из апатита выделяется обычно не более 4 % ^4He и до 30 % ^3He от общего их количества в минерале. Отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в газах флюидных включений, как правило, выше, иногда на порядок, а

$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ сопоставимы с таковыми кристаллической матрицы (из-за малого количества извлекаемого измельчением аргона, иногда сопоставимого с возможной при этой методике контаминацией атмосферным воздухом, данные по концентрациям изотопов аргона в ФВ апатита недостаточно надежны). Во флюидных включениях крупно-среднезернистого апатита рудных залежей, считающихся более поздними, перекристаллизованными, концентрации ^3He заметно выше, а $^4\text{He}/^3\text{He}$ отношения – ниже, по сравнению с тонко-мелкокристаллической генерацией «сахаровидного» апатита (табл. 4.12). Сколько-нибудь явной корреляции ни концентраций одноименных изотопов, ни их отношений в газах, извлекаемых плавлением и измельчением апатита, в целом не намечается.

Таблица 4.12

Средние изотопные характеристики хибинского апатита

$^3\text{He}, 10^{-14}$ см ³ /г	$^3\text{He}/^4\text{He}$ 10 ⁻⁸	$^{36}\text{Ar}, 10^{-10}$ см ³ /г	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	Кол-во образцов
Из рудных залежей, крупнокристаллический				
39	6.7	8	556	7
Из рудных залежей, тонкокристаллический				
7.5	2.4	13	374	5
Из пегматитовых и гидротермальных жил				
2.0	1.8	29	314	4

Таким образом, совокупные газогеохимические данные по породам и минералам Хибинского массива предполагают сходный с соседним Ловозерским массивом характер эволюции флюида, а также позволяют обозначить некоторые особенности образования хибинского апатита. Мантийный щелочной расплав при подъеме на гипабиссальный уровень, по-видимому, интенсивно дегазировался с потерей большей части первичных благородных газов, в первую очередь, гелия и еще на докристаллизационном этапе мог разбавляться коровым флюидом, представлявшим собой молодые на тот момент метеорные воды с растворенным воздухом. В дальнейшем магматическая кристаллизация происходила, вероятно, в относительно закрытой системе. При этом часть

летучих компонентов захватывалась матрицей формирующихся минералов, другая часть переходила в равновесную флюидную фазу и позже консервировалась во флюидных включениях. По мере снижения температуры система становилась все более открытой, усиливалось взаимодействие остаточного магматического флюида с циркулирующими метеорными водами, участие которых в минералообразовании Хибинского плутона предполагалось и ранее на основе изотопного состава благородных газов (Толстихин и др., 1985) и кислорода (Борщевский и др., 1987; Ульянов и др., 2001). При смешении поверхностного и магматического флюидов неизбежно нарушалось равновесие в системе флюид-кристаллы, ранее сформированные минералы вынуждены были приспосабливаться к новым условиям и перекристаллизовывались в разное время и в разной степени. Такое переуравновешивание наиболее интенсивно и длительно происходило, очевидно, в срединной структуре массива – ЦКС, вмещающей апатито-нефелиновые месторождения (Горяинов и др., 1998; Дудкин, 2000; Нивин и др., 2003₂). Апатит, по-видимому, является, одним из самых податливых к постмагматическим изменениям минералом в широком диапазоне температур, вплоть до весьма низких. Свидетельствами тому могут служить значительный интервал температур гомогенизации флюидных микровключений, неоднородность и зональность кристаллов апатита, выявляемые люминесцентным анализом (Potter, 2000). Эти особенности минерала и отражаются в его изотопно-газовых характеристиках. Кристаллы или центральные их части, не подвергшиеся поздней перекристаллизации, в большей степени сохранили магматический флюид, в частности, гелий с высоким $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношением, тогда как кристаллы или их внешние зоны, преобразованные при низких температурах, утратили ранее сформированные флюидные включения, захватив газы с почти воздушным отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в матрицу или в очень мелкие, не вскрываемые измельчением, включения. Этим же могут быть обусловлены различия

изотопного состава гелия в апатите двух основных морфологических типов. В более крупнозернистых разностях выше вероятность сохранения центральной части кристаллов от низкотемпературных постмагматических преобразований.

4.3 Щелочно-ультраосновные и карбонатитовые комплексы

В породах и минералах УЩК массивов Кольского полуострова впервые для континентальных магматических комплексов, да еще сравнительно древних - палеозойских, установлены высокие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, соответствующие таковым нижней мантии (Marty et al., 1998; Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 2002 и др.). Изотопный состав газов, извлекаемых тем или другим из используемых методов или обоими, изучен в 246 образцах УЩК комплексов из коллекций разных авторов, включая диссертанта (табл. 4.13). Большинство результатов измерений опубликовано в работах (Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 2002), а значительная часть из оставшихся – в (Нивин и др., 2002₂, 2003₁; Nivin et al., 2003).

Таблица 4.13

Краткая характеристика образцов УЩК комплексов

Индекс*		Порода, минерал**
АВТ	ПБ	
1	2	3
<i>Себельяврский</i>		
111-3-49.2 ⁵⁾	SB-1	Оливинит рудный
111-3-49.2м ⁵⁾	SB-2	Магнетит из оливинита
СЯ -184-82.5 ³⁾	SB-4	Оливинит рудный
НСБ-138-160 ⁵⁾	SB-3	Оливинит с флогопитом
СЯ-184-80 ³⁾	SB-5	Оливинит с магнетитом
НСБ-138-70 ⁵⁾	SB-6	Пироксенит рудный
СЯ-114-55 ³⁾	SB-7	То же
СЯ-114-55м ³⁾	SB-8	Магнетит из пироксенита
СЯ-114-55п ³⁾	SB-9	Клинопироксен из пироксенита
СЯ-114-55пв ³⁾	SB-10	Перовскит из пироксенита
СЯ-186-130 ³⁾	SB-12	Пироксенит рудный
СБ-1 ⁵⁾	SB-13	То же
СЯ-114-65 ³⁾	SB-11	Пироксенит флогопитовый

Продолжение таблицы 4.13

1	2	3
БЕГ-12 ¹⁾	SB-14	Ийолит с титанитом
БЕГ-6(СБ-2) ¹⁾	SB-15	Фоскорит АФЛПМ
БЕГ-8(СБ-3) ¹⁾	SB-17	То же
БЕГ-8п ¹⁾		Клинопироксен из фоскорита
БЕГ-8м ¹⁾		Магнетит из фоскорита
БЕГ-8а ¹⁾		Апатит из фоскорита
БЕГ-8к ¹⁾		Кальцит из фоскорита
БЕГ-9 ¹⁾	SB-18	Фоскорит АФМ
БЕГ-9м ¹⁾		Магнетит из фоскорита
БЕГ-9а ¹⁾		Апатит из фоскорита
БЕГ-9фл ¹⁾		Флогопит из фоскорита
БЕГ-9к ¹⁾		Кальцит из фоскорита
БЕГ-11 ¹⁾	SB-16	Фоскорит АФМ
БЕГ-15 ¹⁾	SB-19	Фоскорит АКМ
НСБ-341-3 ⁵⁾	SB-24	Фоскорит АФЛМ
НСБ-341-10 ⁵⁾		Фоскорит
БЕГ-10 ¹⁾	SB-22	Карбонатит кальцитовый
НСБ-341-13 ⁵⁾	SB-21	То же
БЕГ-13 ¹⁾	SB-26	- « -
НСБ-341-9 ⁵⁾		Карбонатит флогопит-кальцитовый
НСБ-341-2 ⁵⁾	SB-27	Карбонатит кальцитовый
НСБ-343-1 ⁵⁾		То же
СЯ-101-180.5 ³⁾	SB-20	- « -
НСБ-186-1 ⁵⁾	SB-23	- « -
НСБ-341-4 ⁵⁾	SB-25	- « -
НСБ-341-6 ⁵⁾		- « -
НСБ-101-1 ⁵⁾		Карбонатит доломит-кальцитовый
НСБ-186-2 ⁵⁾		То же
НСБ-351-1 ⁵⁾	SB-30	- « -
НСБ-359-1 ⁵⁾	SB-28	- « -
НСБ-362-1 ⁵⁾	SB-31	- « -
НСБ-341-1 ⁵⁾	SB-29	Карбонатит кальцит-доломитовый
НСБ-351-6 ⁵⁾	SB-40	То же
НСБ-351-6д ⁵⁾		Доломит из карбонатита
НСБ-351-6с ⁵⁾		Сульфиды из карбонатита
БЕГ-14(СБ-4) ¹⁾	SB-37	Карбонатит доломитовый
БЕГ-14д ¹⁾	SB-39	Доломит из карбонатита
БЕГ-14с ¹⁾	SB-38	Сульфиды из карбонатита
16-333-249.8 ⁶⁾	SB-32	Карбонатит доломитовый
16-333-249.8д ⁶⁾		Доломит из карбонатита
16-333-249.8ан ⁶⁾		Анкерит из карбонатита
16-333-249.8с ⁶⁾		Сульфиды из карбонатита
333/19 ⁶⁾	SB-36	Карбонатит доломитовый

Продолжение таблицы 4.13

1	2	3
<i>Ковдорский</i>		
Д-52 ¹⁾	KV-1	Оливинит крупнокристаллический
КР-59-1/268.1 ³⁾	KV-2	Оливинит магнетитовый
КР-62-1/276 ³⁾	KV-3	Оливинит флогопитовый
КР-41-1/199 ³⁾	KV-4	Оливинит рудный
КР-80-1/357.8 ³⁾	KV-5	Оливинит флогопитовый
Ки-22в ¹⁾	KV-6	Оливинит с магнетитом
КР-133-1/997.3 ³⁾	KV-8	Оливинит флогопитовый
КР-18-1/126 ³⁾	KV-9	Оливинит серпентинизированный
КР-55-1/257.8 ³⁾	KV-10	То же
КЖ-4 ¹⁾		Оливинит
НКВ-585-1 ⁵⁾		Магнетит из оливинита
КР-35-1/171,4 ³⁾	KV-11	Пироксенит рудный
КР-5с/152-1598 ³⁾	KV-12	Пироксенит рудный
Д-63 ¹⁾	KV-7	Пироксенит нефелиновый
Ки-21 ¹⁾		Пироксенит
КД-2 ¹⁾	KV-13	Клинопироксен из пироксенита
КД-1 ¹⁾	KV-14	Магнетит из пироксенита
Ки-22а ¹⁾	KV-15	Мелилитолит с гранатом
Д-54 ¹⁾	KV-16	Мелилитит с биотитом
ГИМ-4652 ³⁾	KV-17	Турьяит с оливином
19-83Кс ³⁾	KV-18	Ийолит порфировидный
КР-193 ³⁾	KV-19	Ийолит карбонатизированный
Ки-16 ¹⁾	KV-20	Ийолит с титанитом
Ки-17а ¹⁾	KV-22	Фоскорит апатит-форстеритовый
107-72 ⁶⁾	KV-23	Фоскорит форстерит-магнетитовый
Ки-17в ¹⁾	KV-24	Фоскорит АФМ
Ки-20а ¹⁾	KV-25	Фоскорит кальцит-магнетитовый
Ки-20в ¹⁾	KV-26	Фоскорит КМКг
НКВ-2с-13 ⁵⁾		Фоскорит
К-94-96 ³⁾		Фоскорит
НКВ-1с-16ф ⁵⁾		Форстерит из фоскорита
НКВ-1с-16м ⁵⁾		Магнетит из фоскорита
НКВ-1с-16а ⁵⁾		Апатит из фоскорита
НКВ-8ф ⁵⁾		Форстерит из фоскорита
НКВ-8м ⁵⁾		Магнетит из фоскорита
НКВ-8к ⁵⁾		Кальцит из фоскорита
НКВ-15м ⁵⁾		Магнетит из фоскорита
НКВ-15а ⁵⁾		Апатит из фоскорита
НКВ-19ф ⁵⁾		Форстерит(+апатит) из фоскорита
НКВ-19м ⁵⁾		Магнетит из фоскорита
НКВ-19а ⁵⁾		Апатит из фоскорита
4-83-Ксм ³⁾	КВ-38	Магнетит из фоскорита

Продолжение таблицы 4.13

1	2	3
4-83-Кск ³⁾	КВ-39	Кальцит из фоскорита
Як-1Мкк ³⁾		Магнетит из фоскорита
Як-1к ³⁾		Кальцит из фоскорита
Як-2Ммк ³⁾		Магнетит из фоскорита
Як-2к ³⁾		Кальцит из фоскорита
КОВ-1Мкк ¹⁾		Магнетит из фоскорита
КОВ-1Ммк ¹⁾		То же
КД-3 ¹⁾	KV-21	- « -
НКВ-2с-12М ⁵⁾		- « -
КОВ-1Д ¹⁾		Доломит из фоскорита
154-КС ³⁾	KV-27	Карбонатит пироксен-кальцитовый
158-КС ³⁾	KV-28	Карбонатит ФлПК
158-КС-п ³⁾	KV-29	Клинопироксен из карбонатита
158-КС-к ³⁾	KV-30	Кальцит из карбонатита
158-КС-фл ³⁾	KV-31	Флогопит из карбонатита
159-КС ³⁾	KV-32	Карбонатит пироксен-кальцитовый
НКВ-30 ⁵⁾	KV-46	Карбонатит флогопит-кальцитовый
НКВ-2с-3 ⁵⁾		Карбонатит кальцитовый
БЕГ-37 ¹⁾		То же
Д-56 ¹⁾	KV-34	Карбонатит кальцитовый
Ки-15А ¹⁾	KV-35	То же
Ки-15С ¹⁾	KV-36	- « -
Ки-15В ¹⁾	KV-37	- « -
КР-69-1-305 ³⁾	KV-33	- « -
Ки-18 ¹⁾	KV-40	Карбонатит доломит-кальцитовый
111-72 ⁶⁾	KV-41	То же
КР-128-1-795.5 ³⁾	KV-42	Карбонатит доломитовый
117-72 ⁶⁾	KV-43	То же
К-4 ⁴⁾		- « -
ДК-4 ¹⁾		- « -
Ки-20С ¹⁾	KV-44	- « -
КВ-ж-14 ¹⁾	KV-45	- « -
3 ²⁾		Карбонатит доломитовый
НКВ-1 ⁵⁾		Апатитолит
К-112-96кв ⁴⁾		Ковдорскит из гидротермалита
<i>Лесная варака</i>		
ГИМ-3287 ³⁾	LV-1	Оливинит
ЛВ-1 ³⁾	LV-2	Оливинит рудный
ЛВМ-2 ³⁾	LV-3	То же
ЛВМ-2ол ³⁾	LV-4	Оливин из оливинита
ЛВМ-2м ³⁾	LV-5	Магнетит из оливинита
ЛВ-80-1м ³⁾	LV-9	Магнетит из пироксенита
ЛВ-80-1п ³⁾	LV-8	Клинопироксен из пироксенита

Продолжение таблицы 4.13

1	2	3
ГИМ-343 ³⁾	LV-6	Магнетит из оливинита
ЛВ-8-117м ³⁾	LV-7	Магнетит из оливинита
<i>Турьинский</i>		
С-92-4.2	ТР-1	Пироксенит
ГИМ-3010 ³⁾	ТР-2	То же
ГИМ-3012 ³⁾	ТР-3	- « -
ГИМ-4680 ³⁾	ТР-4	Турьяит
ГИМ-4696 ³⁾	ТР-5	То же
С-45Н12	ТР-6	- « -
Т-63	ТР-7	- « -
ТПН-26 ⁵⁾	ТР-8	Карбонатит флогопит-кальцитовый
ТПН-40 ⁵⁾	ТР-9	Карбонатит кальцитовый
ТПН-28 ⁵⁾	ТР-10	То же
ТПН-29 ⁵⁾	ТР-11	Карбонатит доломитовый
ТПН-57 ⁵⁾	ТР-12	Карбонатит флюорит-кальцитовый
<i>Вуориярви</i>		
25В-229-256.8	VR-1	Оливинит
44-2-48.0	VR-2	То же
НВВ-288-202 ⁵⁾	VR-3	- « -
НВВ-288-296 ⁵⁾	VR-4	- « -
НВВ-288-152 ⁵⁾	VR-5	- « -
Н-426/226	VR-6	Пироксенит
Н-384/288	VR-7	Магнетит
НВВ-258-96 ⁵⁾	VR-8	Пироксенит
НВВ-307-126 ⁵⁾	VR-9	То же
НВВ-307-126п ⁵⁾	VR-10	Клинопироксен из пироксенита
НВВ-307-126м ⁵⁾	VR-11	Магнетит из пироксенита
НВВ-95-140 ⁵⁾	VR-12	Пироксенит
Н-417-158	VR-13	Ийолит
НВВ-289-325 ⁵⁾	VR-14	То же
НВВ-289-325-1 ⁵⁾	VR-15	- « -
НВВ-438-102 ⁵⁾	VR-16	- « -
НВВ-142-250 ⁵⁾		Карбонатит ФлФК
НВВ-144-55 ⁵⁾		То же
НВВ-279-174 ⁵⁾	VR-17	Карбонатит флогопит-кальцитовый
В-48-125-69	VR-19	Карбонатит МФК
НВВ-200-680 ⁵⁾	VR-20	Карбонатит флогопит-кальцитовый
НВВ-467-2 ⁵⁾	VR-21	То же
НВВ-295-127 ⁵⁾	VR-22	- « -
НВВ-328-84 ⁵⁾	VR-23	- « -
13В-206-234.5 ³⁾	VR-24	Карбонатит кальцит-доломитовый
НВВ-288-87 ⁵⁾		То же
НВВ-288-248 ⁵⁾	VR-25	Карбонатит доломитовый

Продолжение таблицы 4.13

1	2	3
HBV-430-202 ⁵⁾	VR-26	То же
HBV-440-158 ⁵⁾	VR-27	- « -
HBV-200-311 ⁵⁾	VR-28	Карбонатит кальцитовый
<i>Салмагорский</i>		
C-2011-118.5 ³⁾	SG-1	Оливинит
C-2011-13 ³⁾	SG-2	То же
C-2011-183.3 ³⁾	SG-3	- « -
C-2011-189.5 ³⁾	SG-4	- « -
C-2011-189.5o ³⁾	SG-5	Оливин из оливинита
C-2011-189.5m ³⁾	SG-6	Магнетит из оливинита
C-2011-191 ³⁾	SG-7	Оливинит
C-2011-195 ³⁾	SG-8	То же
C-2011-199 ³⁾	SG-9	- « -
C-2011-253.5 ³⁾	SG-10	Оливинит рудный
C-2011-304.5 ³⁾	SG-11	Оливинит
C-2032-268 ³⁾	SG-12	То же
C-45 ³⁾	SG-13	- « -
C-50a ³⁾	SG-14	- « -
C-2011-72 ³⁾	SG-15	Пироксенит
C-2032-13 ³⁾	SG-16	То же
C-2011-183.3a ³⁾	SG-17	- « -
C-62 ³⁾	SG-18	- « -
C-2011-199a ³⁾	SG-19	- « -
C-19	SG-20	Турьяит
C-2033-261 ³⁾	SG-21	То же
C-2033-290 ³⁾	SG-22	- « -
C-11	SG-23	Мельтейгит
НСГ-2030-5 ⁵⁾	SG-24	Ийолит-мельтейгит
НСГ-2031-2 ⁵⁾	SG-25	То же
C-48	SG-26	- « -
C-2015-349 ³⁾	SG-27	Ийолит
C-2011-184.5 ³⁾	SG-28	Ийолит-уртит
НСГ-2026-2 ⁵⁾	SG-29	Карбонатит кальцитовый
C-5	SG-30	То же
НСГ-2017-2 ⁵⁾		- « -
<i>Контозерский</i>		
397-86 ⁶⁾		Карбонатит
418-86 ⁶⁾		Карбонатит
C-7-1 ⁵⁾		Карбонатит
<i>Сокли</i>		
175-11.50 ⁵⁾		Фоскорит
194-17.4 ⁵⁾		Фоскорит
186-4.60 ⁵⁾		Карбонатит

Окончание таблицы 4.13

1	2	3
<i>Озерная варака</i>		
ОВ-2048-117.4	OV-1	Пироксенит
ОВ-2048-118	OV-2	То же
ОВ-2050-302.8	OV-3	- « -
ОВ-2050-302.8п	OV-4	Клинопироксен из пироксенита
ОВ-2050-302.8м	OV-5	Магнетит из пироксенита
ОВ-2057-116	OV-6	Пироксенит
ОВС-33-95	OV-7	То же
ОВ-2057-212	OV-8	Ийолит
НОВ-2053-1 ⁵⁾	OV-9	То же
ОВ-2044-230	OV-10	- « -
БЕГ-2 ¹⁾	OV-11	- « -
ОВ-2057-12	OV-12	Ийолит-уртит
ОВ-2048-87.6	OV-13	Ийолит
ОВ-79-95	OV-14	Сиенит
348-Д ⁶⁾	OV-15	Карбонатит кальцитовый
348-Дп ⁶⁾	OV-16	Клинопироксен из карбонатита
348-Дк ⁶⁾	OV-17	Кальцит из карбонатита
ОВ-2044-121	OV-18	Карбонатит флогопит-кальцитовый
ОВ-2044-282.5	OV-19	То же
ОВС-2050-139.6	OV-20	Карбонатит кальцитовый
БЕГ-3 ¹⁾		Карбонатит
<i>Салланлатва</i>		
СЛН-46-95 ⁵⁾		Карбонатит флогопит-кальцитовый
СЛН-55-118 ⁵⁾		Карбонатит кальцит-сидеритовый
СЛН-56-1 ⁵⁾		То же
СЛН-57-86 ⁵⁾		Карбонатит пироксен-кальцитовый

*Индекс образца: АВТ – авторский, из коллекции ¹⁾ Е.Г. Балаганской, ²⁾ О.Б. Дудкина, ³⁾ С.В. Икорского, ⁴⁾ Р.П. Лиферовича, ⁵⁾ В.А. Нивина, ⁶⁾ В.А. Припачкина; ПБ – в публикациях Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 2002. ** Фоскориты: АКМ – апатит-кальцит-магнетитовый, АФМ – апатит-форстерит-магнетитовый, АФлМ – апатит-флогопит-магнетитовый, АФлПМ – апатит-флогопит-пироксен-магнетитовый, КМКГ – кальцит-магнетит-куммингтонитовый. Карбонатиты: МФлК – магнетит-флогопит-кальцитовый, ФлПК – флогопит-пироксен-кальцитовый, ФлФК – флогопит-форстерит-кальцитовый.

В таблице 4.14 представлены средние изотопно-газовые характеристики пород главных серий УЩК массивов, а также, для сравнения, нефелин-сиенитовых комплексов. Наиболее высокие в среднем концентрации гелия обнаружены в фоскоритах Сокли, ультраосновных породах Вуориярви и Себлявра. Последние отличаются и максимальными

отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$, на 1 – 2 порядка выше таковых в нефелин-сиенитовых массивах. Сопоставление измеренных и рассчитанных количеств изотопов гелия (рис. 4.1) показывает, что большинство образцов

Таблица 4.14

Средние (медианы) концентрации и отношения изотопов выделенных плавлением благородных газов

Массив	Серия, комплекс пород*	К.о.**	^4He , 10^{-6} см ³ /г	$^3\text{He}/^4\text{He}$ 10^{-8}	^{40}Ar 10^{-6} см ³ /г	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
1	2	3	4	5	6	7
Себляврский	УОС	6	338	664	9	1775
То же	ФСК	2	233	90	19	4242
- « -	КРБ	9	24	186	8	1220
Ковдорский	УОС	5	26	556	12	2303
То же	ЩЛЧ	1	31	303	59	20707
- « -	ФСК	3	29	128	7	1500
- « -	КРБ	9	88	127	14	3277
Лесная варака	УОС	2	18	313	3	530
Турьинский	ЩЛЧ	1	16	621	14	4451
Турьинский	КРБ	2	46	100	13	2757
Вуориярви	УОС	1	489	50	17	3371
То же	КРБ	5	219	16	24	1720
Салмагорский	ЩЛЧ	1	135	103	19	5313
Контозерский	КРБ	3	76	19	12	438
Сокли	ФСК	2	985	7	32	2091
То же	КРБ	1	99	22	14	2076
Озерная варака	УОС	1	165	26	18	3901
То же	ЩЛЧ	1	53	23	37	6921
- « -	КРБ	3	47	48	17	2645
Хибинский	ХБ, ФТ	7	27	13	72	5562
То же	РС, ЛВ	2	45	69	98	4216
- « -	МТ-УР	1	185	6	82	1290
- « -	АНР	14	195	6	52	9295
- « -	КРБ	8	92	2	9	676
Ловозерский	ПС	2	130	16	57	5535
То же	I – II ДК	22	549	3	49	4508
- « -	III-V ДК	10	313	7	64	8069
- « -	ЭК	6	176	3	56	7757

*Породы: УОС – ультраосновные, ЩЛЧ – щелочные, ФСК – фоскориты, КРБ – карбонатиты, ХБ – хибиниты, ФТ – фойяиты, РС – рическориты, ЛВ – ливочорриты, МТ-УР – мельтейгит-уртиты, АНР – апатито-нефелиновые руды, ПС – пойкилитовые фельдшпатоидные сиениты, I ... V ДК – соответствующих серий дифференцированного комплекса, ЭК – эвдиалитового комплекса. **Количество образцов.

УЩК комплексов потеряли основную часть генерированного *in situ* радиогенного ^4He , тогда как измеренные концентрации ^3He в сотни, тысячи и даже в десятки тысяч раз превышают расчетные. Содержания аргона и отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, напротив, в породах УЩК массивов в целом ниже, чем в нефелин-сиенитовых. Соотношения же измеренных и ожидаемых концентраций радиогенного аргона в тех и других вполне сопоставимы (рис. 4.2).

Как и в нефелин-сиенитовых массивах, в микровключенных газах УЩК комплексов изотопный состав аргона измерялся реже, чем гелия (табл. 4.15). И так же здесь во флюидных включениях отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ оказались выше, а $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – ниже, чем в образцах в целом. Именно в этих газах, выделенных измельчением образцов, главным образом, пород ультраосновной серии, установлены (Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 2002) рекордно высокие концентрации ^3He и отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, превышающие типичные для представляющих верхнюю мантию базальтов срединно-океанических хребтов и соответствующие таковым океанических островов, то есть нижнемантийным (рис. 4.4).

Лучшая, чем в породе в целом, корреляция ^3He и ^4He во флюидных включениях, более тесная зависимость между количествами ^3He , содержащихся в ФВ и матрице породы по сравнению с ^4He , а также изотопного отношения от концентрации ^3He , чем ^4He , наряду с анализом (аналогичным, рассмотренному в разделе 4.1) U,Th-He системы, свидетельствуют о различной природе измеряемых изотопов гелия, лучшей сохранности, особенно в ФВ, захваченного гелия относительно образующегося *in situ* радиогенного, преимущественных потерях последнего, его существенного влияния на изотопный состав гелия в кристаллической матрице породы и меньшее - во включениях.

В ультраосновных породах УЩК комплексов какая-либо связь концентраций $^3\text{He}_{\text{фв}}$ и $^3\text{He}_{\text{общ}}$ (выделенных измельчением и плавлением образцов, соответственно) и отношений $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{фв}}$ и $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{общ}}$

отсутствует, тогда как в карбонатитах и фоскоритах прослеживается положительная корреляция данных параметров (Нивин и др., 2001₂).

Таблица 4.15

Средние (медианы) концентрации и отношения изотопов газов флюидных включений

Массив	Серия, комплекс пород*	К.о.*	^4He , 10^{-6} см ³ /г	$^3\text{He}/^4\text{He}$ 10^{-8}	К.о.	^{40}Ar , 10^{-6} см ³ /г	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Себляврский	УОС	9	12	2457	6	2	1280
То же	ЩЛЧ	1	1	1965			
- « -	ФСК	7	3	886	3	1	1204
- « -	КРБ	18	1	912	1	1	668
Ковдорский	УОС	12	5	1522	4	2	1907
То же	ЩЛЧ	6	8	829			
- « -	ФСК	5	3	314	1	9	1830
- « -	КРБ	11	13	158	2	11	2911
Лесная варака	УОС	3	1	1344	3	1	1061
Турьинский	УОС	3	1	1266			
То же	ЩЛЧ	4	4	292	1	6	1286
- « -	КРБ	5	16	182			
Вуориярви	УОС	9	6	1205	1	3	1754
То же	ЩЛЧ	4	20	528			
- « -	КРБ	14	13	76			
Салмагорский	УОС	16	5	269		1	999
	ЩЛЧ	10	5	455	2	6	2476
	КРБ	3	14	192			
Сокли	ФСК	2	40	48	2	3	580
То же	КРБ	1	2	148	1	4	1868
Озерная варака	УОС	5	11	180			
То же	ЩЛЧ	7	4	170	1	3	636
Озерная варака	КРБ	3	2	63	1	1	1021
Салланлатва	КРБ	4	1	65			
Хибинский	ХБ, ФТ	18	2	29	3	5	953
То же	РС, ЛВ	17	4	48	5	8	1418
- « -	МТ-УР	13	18	46	2	36	3603
- « -	АНР	6	14	29	2	6	2439
- « -	КРБ	5	4	3	1	10	866
Ловозерский	ПС	4	14	26	2	4	1664
То же	I – II ДК	36	10	4	15	3	481
- « -	III-V ДК	27	30	20	21	5	1524
- « -	ЭК	8	2	6	6	3	510

*См. примечания к табл. 4.14.

Заметные различия обнаруживаются и во взаимосвязи изотопного состава гелия во флюидных включениях и кристаллической матрице пород из разных массивов (рис. 4.10). В тех из них, где первичный мантийный флюид сохранился лучше (Себляврский, Ковдорский, Лесная варака и Турьинский) эти показатели не взаимосвязаны, а в ряду Вуориярви – Сокли – Хибинский – Ловозерский наблюдается усиление прямой корреляции $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{фв}}$ и $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{км}}$. Предполагается, что в породах первой группы массивов преобладают первичные включения, в которых захватывался гелий того же изотопного состава, что и матрицей породы, где впоследствии изотопное отношение изменилось в большей степени за счет добавки генерируемого *in situ* радиогенного гелия. Положительная корреляции рассматриваемых отношений может быть обусловлена ростом доли вторичных ФВ, захвативших гелий с уже изменившимся (вплоть до корового) изотопным составом по сравнению с исходным.

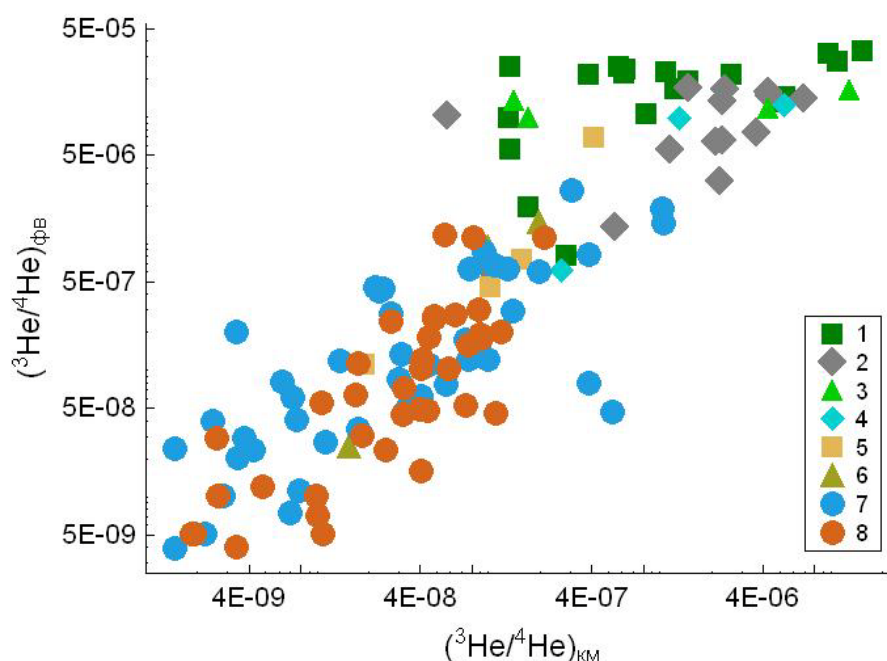


Рис. 4.10. Взаимосвязь изотопно-гелиевого отношения в матрице образцов (км) и флюидных включениях (фв)

Массивы: 1 – Себлявр, 2 – Ковдор, 3 – Лесная варака, 4 – Турьинский, 5 – Вуориярви, 6 – Сокли, 7 – Хибинский, 8 – Ловозерский.

Особенности распределения изотопов гелия, аргона и, отчасти, неона в породах УЩК комплексов позволили обосновать связь девонского

импульса щелочно-ультраосновного и карбонатитового магматизма Кольской провинции глубинным мантийным плюмом, в составе которого надежно идентифицирована нижнемантийная компонента (Marty et al., 1998; Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 1999_{1,2}; Tolstikhin et al., 2002). Количественно оцененный вклад в формирование магматических комплексов верхней и нижней мантии и метеорных вод с растворенным в них воздухом составляет 98.2, 1.8 и 0.06 %, соответственно. Весьма небольшой вклад из наименее дегазированного мантийного резервуара подразумевает, что плюм из нижней мантии только инициировал метасоматоз субконтинентальной литосферы, в то время как главную роль в этом процессе играли расплавы верхней мантии. Полученные оценки согласуются с моделями, основанными на других геохимических и геофизических данных, предусматривающими в качестве преобладающего предварительно метасоматизированный литосферный источник родоначальных расплавов (Когарко и др., 1981; Когарко, 1999; Арзамасцев и др., 2001 и др.). В уже неоднократно цитируемых выше, выполненных с участием диссертанта обобщающих работах по изотопной геохимии благородных газов в УЩК комплексах Кольской провинции (Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 1999_{1,2}; Tolstikhin et al., 2002) обоснованы используемые подходы для идентификации мантийной, коровой, атмосферной, радиогенной и захваченной составляющих флюида, рассмотрены особенности и причины колебаний содержания, изотопных и элементных отношений газов в породах. Сравнивались преимущественно газогеохимические характеристики пород массивов в целом, меньше - отдельных серий, а вариации изотопных показателей на более низких иерархических уровнях практически не рассматривались. В какой-то мере этот пробел восполнен при изучении изотопного состава гелия и аргона в породах рудоносной фоскорит-карбонатитовой серии и в индивидуальных минералах (Nivin et al., 1999, 2002, 2003; Нивин и др., 1999, 2000, 2001_{1,2}, 2002, 2003₁, 2005₂).

По снижению степени сохранности первичного мантийного флюида, основным показателем которого (снижения) служит уменьшение величины отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, изученные УЩК массивы образуют следующий ряд: Себляврский, Лесная варака – Ковдорский, Турьинский, Вуориярви – Салмагорский – Контозерский, Сокли – Озерная варака, Салланлатва. В каждом отдельном массиве, как правило, данный показатель уменьшается от ультраосновной серии пород к щелочной и далее к породам рудного комплекса - фоскоритам и карбонатитам, которые отличаются минимальными отношениями $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ и наиболее значительными вариациями всех изотопно-газовых характеристик. При этом средние их (в первую очередь, изотопных отношений) значения от массива к массиву изменяются субпараллельно с таковыми ультраосновных и щелочных пород.

Собственно фоскориты, изученные в массивах Себлявр, Ковдор и Сокли, также характеризуются уменьшением средних отношений $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в этой последовательности. Непосредственно в рудах установлено снижение $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношения (как в породе в целом, так и во флюидных включениях) в ряду: апатит-форстерит-магнетитовые (апатит-флогопит-диопсид-магнетитовые) – апатит-форстеритовые – кальцит-апатит-форстерит-магнетитовые – кальцит-магнетитовые – кальцит-магнетит-клиногумитовые. Характеризующиеся высокими средними отношениями изотопов гелия ковдорские форстерит - и пироксен - кальцитовые карбонатиты второй стадии, доломитовые и кальцит-доломитовые карбонатиты четвертой стадии согласно геологическим и петрографическим данным лучше других сохранили признаки магматической кристаллизации. В то же время наиболее низкие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ обнаруживаются в образцах с признаками постмагматических изменений (перекристаллизации, развития наложенной и/или явно низкотемпературной минерализации).

Как смешение преимущественно мантийного и корового флюидов с примесью атмосферной компоненты можно интерпретировать распределение точек изученных пород и минералов УЩК массивов в координатах $^{36}\text{Ar}/^3\text{He} - ^4\text{He}/^3\text{He}$ (рис. 4.5). При этом наибольший вклад атмосферной составляющей можно предполагать в кальцитах и флогопите из карбонатитов и фоскоритов, в некоторых ковдорских фоскоритах и гидротермальном ковдорските.

В работе (Nivin et al., 2003) обобщены данные по изотопным (He, Ar) характеристикам 48 мономинеральных фракций преимущественно из фоскоритов и карбонатитов Ковдорского и Себляврского массивов. Наиболее высокие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ выявлены в доломите из себляврского карбонатита, форстерита, пироксена и некоторых образцах магнетита. Главными концентраторами аргона, из изученных минералов, являются флогопит, отличающийся также максимальным $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношением, и кальцит. Минимальные (менее 1000), приближающиеся в некоторых случаях к атмосферному, отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ измерены в доломите, сульфидах (представленных, в основном, пирротинном) и анкерите из карбонатита, в апатите, форстерите и некоторых магнетитах из фоскорита. Сравнение измеренных и рассчитанных (ожидаемых исходя из концентраций родительских радиоактивных элементов) концентраций и отношений изотопов гелия и аргона показало, что большинство минералов потеряло основную часть радиогенного ^4He , в то время как измеренные содержания ^3He на 2-5 порядков превышают таковые рассчитанные, свидетельствуя таким образом о преимущественном захвате минералами легкого изотопа гелия. Большая часть аргона в рассматриваемых минералах также захваченная (отношение $^{40}\text{Ar}_{\text{изм}}/^{40}\text{Ar}_{\text{рас}}$ варьирует от 2.2 до 25.2). При извлечении газов плавлением образцов установлены определенные закономерности изменения изотопно-газовых показателей как в парагенных минералах в соответствии с последовательностью их кристаллизации или преобразования, так и в одноименных, согласно

стадийности формирования пород, установленной по геологическим данным. Так, наблюдается снижение $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношения в ряду пироксен (форстерит) – магнетит – апатит – кальцит в фоскоритах и карбонатитах (рис. 4.11), почти совпадающим с порядком их кристаллизации.

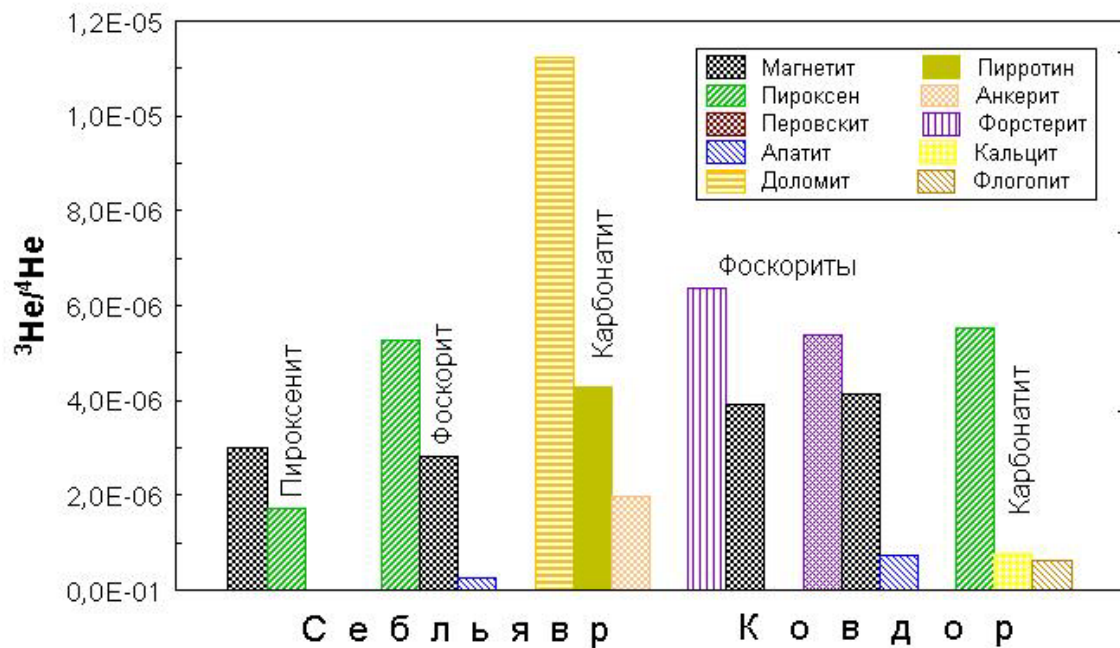


Рис. 4.11. Вариации изотопно-гелиевого отношения в парагенных минералах

Исключением является апатит, большая часть которого, как считается, образуется раньше магнетита, однако который очень подвержен влиянию поздних низкотемпературных процессов. В пироксене из клинопироксенита рассматриваемое отношение ниже, чем в магнетите. В карбонатитах $^3\text{He}/^4\text{He}$ уменьшается от доломита к сульфидам и анкериту и от пироксена к кальциту и флюоропатиту. Также закономерно наблюдается увеличение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и уменьшение $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ отношений от пироксена (или форстерита) к магнетиту. В карбонатитах последний показатель снижается в ряду доломит – анкерит – сульфиды и пироксен – флюоропатит – кальцит. В апатитах, от раннего апатит-форстерит-магнетитового фоскорита к кальцит-форстерит-магнетитовому и наиболее позднему апатитолиту наблюдается увеличение ^4He и $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ и снижение $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Намечается тенденция снижения отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в магнетитах

ковдорских фоскоритов от ранних к более поздним стадиям их формирования.

В газах флюидных включений содержится (относительно концентрации в минерале в целом) от 1 до 40 % ^4He , 10 - 90 % ^3He , 5 - 55 % ^{40}Ar и ^{36}Ar . Отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в ФВ всегда выше, чем в кристаллической матрице минералов.

Магнетит фоскоритов, по сравнению с магнетитом из ультраосновных пород, характеризуется большим разбросом изотопно-газовых показателей, меньшей долей мантийной компоненты в составе газов и большей атмосферной составляющей (рис. 4.12).

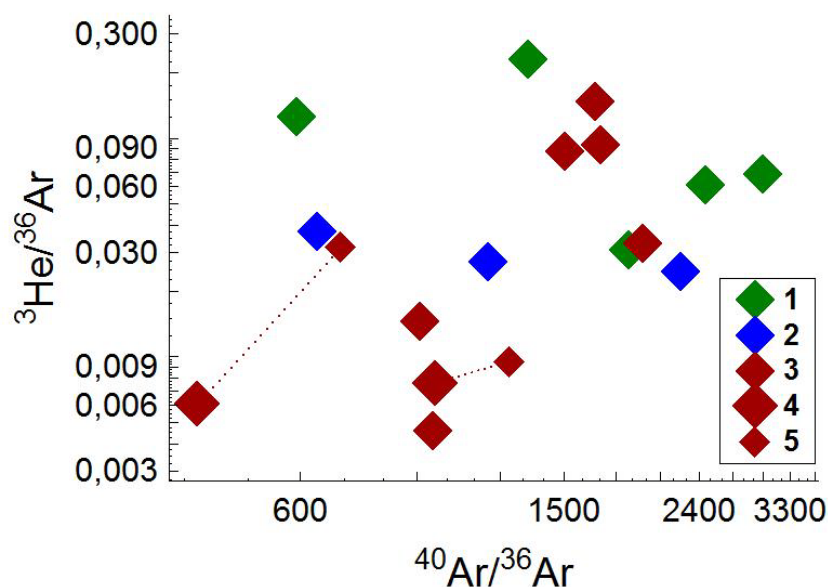


Рис. 4.12. Положение образцов магнетитов на диаграмме $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ (газы флюидных включений)

Породы: 1 – ультраосновные массивов Себлявр, Ковдор и Лесная Варака; 2 - ийолит-уртиты и АНР Хибин; 3-5 – фоскориты Себляврского и Ковдорского массивов; пунктирными линиями соединены фигуративные точки парагенных крупных (4) и мелких (5) кристаллов магнетита из ковдорских кальцит-магнетитовых руд.

Более низкие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ во флюидных включениях крупных идиоморфных кристаллов магнетита по сравнению с мелкозернистым магнетитом из тех же образцов ковдорских кальцит-магнетитовых руд предполагают, что первый является не реликтовым, как иногда считается, а новообразованным за счет собирательной

перекристаллизации. Такая же закономерность обнаружена и в окружающем магнетит кальците, за исключением противоположного поведения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. В сосуществующих магнетите и кальците, от первого ко второму происходит уменьшение $^3\text{He}/^4\text{He}$ и увеличение $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ и $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$, а от магнетита к апатиту – снижение $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$.

Совокупные результаты изучения распределения изотопов благородных газов в породах и минералах рудоносной фоскорит-карбонатитовой серии и апатито-магнетитовых месторождений УЩК комплексов Кольской провинции позволяют подтвердить или предположить следующее: (1) фоскориты генетически связаны с карбонатитовым этапом магматизма и наряду с ультраосновными и щелочными породами являются, по-видимому, продуктами не отдельных первичных выплавок, а дифференциации единого карбонатизированного силикатного расплава, источником которого была литосферная мантия, предварительно метасоматизированная воздействием глубинного плюма, содержащего нижнемантийную компоненту; (2) широкие вариации изотопно-газовых характеристик, равно как химического и минерального составов рудной серии пород разных массивов, могут быть следствием неодинаковых путей и темпов дифференциации имеющего общий мантийный источник вещества, глубины и тектонической обстановки формирования и, соответственно, различных степени открытости системы и условий дегазации; (3) те же различия оруденения в пределах одного массива скорее всего обуславливаются полистадийностью и неравномерным проявлением не всегда уверенно распознаваемых постмагматических гидротермально-метасоматических процессов с участием, наряду с глубинными магматическими, приповерхностных флюидов.

Важнейшими факторами, контролирующими современный изотопный состав благородных газов, являются степень дегазации расплавов, концентрации захваченных изотопов и сохранность их в

минералах, длительность, интенсивность и характер постмагматических процессов, содержание радиоактивных элементов, генерация, миграция и потери радиогенных изотопов благородных газов. Флюидная составляющая большинства изученных пород, включая рудные, является смесью захваченного флюида и образовавшихся *in situ* радиогенных газов. В свою очередь, захваченный флюид есть результат смешения в разных пропорциях мантийной, атмосферной и, возможно, коровой компонент. Для мантийной компоненты были характерны высокие концентрации ^3He и отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$. Ее доля в измеренном составе газов снижается от щелочно-ультраосновных с карбонатитами комплексов к нефелин-сиенитовым. Атмосферная составляющая попадала в систему благодаря циркуляции приповерхностных метеорных вод с воздушным $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и низкими $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ и $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ отношениями. Коровый флюид мог представлять собой циркулирующие на сравнительно больших глубинах или застойные грунтовые воды с низким $^3\text{He}/^4\text{He}$, варьирующими $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и повышенными $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ отношениями. Разбавление исходного мантийного флюида началось еще на докристаллизационном этапе формирования массивов и продолжается вплоть до настоящего времени, если иметь в виду новообразование радиогенных изотопов газов. Таким образом, характер вариаций изотопного состава благородных газов позволяет выявить особенности условий формирования и эволюции рудно-магматических комплексов.

Глава 5. ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА ГАЗОВ В АГПАИТОВЫХ МАССИВАХ

Несмотря на длительную историю исследований газов в породах Хибинского, Ловозерского и Илимауссакского нефелин-сиенитовых массивов, механизм, условия и относительное время их формирования все еще остаются предметом дискуссий (Нивин, 2002; Potter et al., 2004; Nivin et al., 2005₂; Готтих и др., 2006; Beeskow et al., 2006; Нивин, 2006; Potter & Longstaffe, 2007; Нивин и др., 2007; Krumrei et al., 2007; Schonenberger & Markl, 2008; Graser et al., 2008; Рябчиков и Когарко, 2009_{1,2}; Нивин, 2009₃; Нивин, 2011). При этом в подавляющем большинстве случаев обсуждается природа углеводородной составляющей газов и, чаще всего, окклюдированных.

5.1 Конспективный обзор гипотез происхождения УВГ

Спектр выдвигаемых в разное время предположений о генезисе углеводородных соединений в щелочных массивах весьма широк – от мантийного до биогенного (рис. 5.1). Более детальный разбор предложенных в разное время различных гипотез происхождения УВГ можно найти в работах (Петерсилье, 1964; Икорский и др., 1992; Potter, 2000; Potter & Konnerup-Madsen, 2003; Нивин, 2008₂). В отличие от спонтанно выделяющихся газов, появление которых в массивах предполагалось на разных относительных временных отрезках, вплоть до современного, происхождение ОГ так или иначе связывалось главным образом с формированием самих магматических комплексов.

Уже на начальном этапе изучения этих газов в Хибинах появилось несколько разных точек зрения на их генезис. Одна из них присутствие этих газов, как и битумоидов, в различных порах щелочных пород объясняла ассимиляцией расплавом, при прохождении его через осадочные толщи, содержащегося там органического (биогенного) вещества и последующим его преобразованием (Люткевич, 1960).

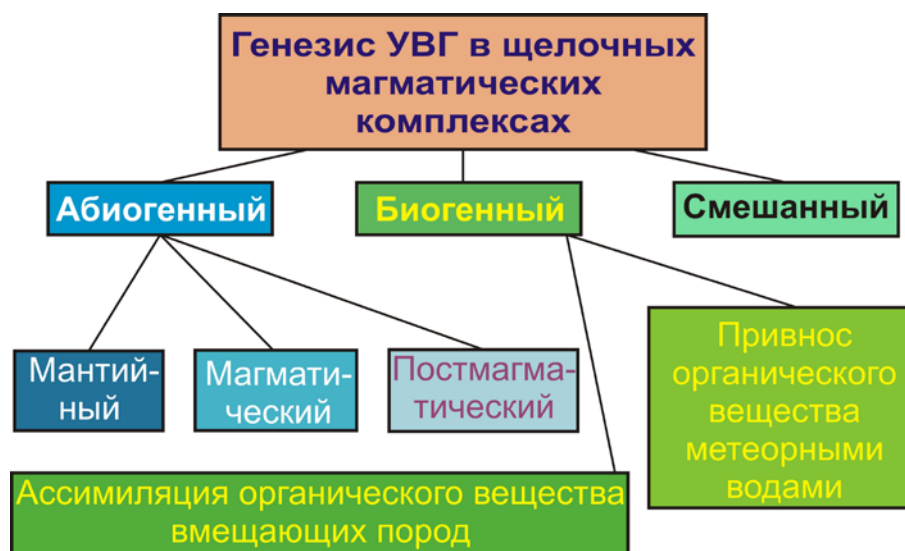


Рис. 5.1. Предполагаемый генезис УВГ в нефелин-сиенитовых массивах

Свободные газы также считались мигрировавшими из вмещающих осадочных пород. Высказывалось и предположение о происхождении органических соединений в массиве за счет реликтов отмерших организмов, привносимых циркулирующими подземными водами (Гусева, Красильникова, 1960). Рядом исследователей предполагалось наличие здесь потока УВГ с больших глубин, вероятно, подкоровых, продолжающегося вплоть до настоящего времени (Линде, 1961; Кравцов, 1964). Кроме свободных газов, за счет такого потока могла образоваться, по крайней мере, часть окклюдированных, тогда как за другой частью, сингенетичной породам массива, признавалось магматическое происхождение. Согласно более популярной в середине прошлого века гипотезе, образование УВГ происходило по реакциям абиогенного синтеза в процессе интрузии щелочных расплавов и в ходе становления массивов при изменяющихся термодинамических параметрах среды, преимущественно на магматическом этапе (Петерсилье, 1962, 1964). Предположение о том, что источником углеводородов в нефелин-сиенитовых массивах было органическое вещество вмещающих пород докембрия, дальнейшего развития не получило. Напротив, была показана связь повышенных концентраций углеводородных газов в зонах экзоконтактов с формированием щелочных массивов (Припачкин, 1974;

Нивин и др., 2005₁). Особенно убедительными аргументами в пользу абиогенного синтеза этих газов стали изотопный состав углерода и распределение его изотопов в индивидуальных углеводородах (Галимов и Петерсилье, 1967; Галимов, 1973; Войтов, 1977, 1991). Однако недавно для объяснения намечающегося тренда изотопного облегчения углерода окклюдированных УВГ от центральной части к периферии Хибинского плутона снова была привлечена идея о контаминации магматогенного восстановленного флюида биогенным веществом, поступившим из вмещающих пород или при внедрении расплава, или позже с просачивающимися метеорными водами (Beeskow et al., 2006). Гипотеза о неравномерном в пространстве и времени восходящем потоке восстановленных газов, если и не из мантии, то хотя бы из глубоких частей массивов, позже неоднократно получала поддержку и косвенные подтверждения, но, в основном, применительно к свободно выделяющимся газам (Кравцов и Григорук, 1972; Войтов, 1975; Войтов, 1977; Хитаров и др., 1979; Войтов и др., 1992; Nivin et al., 2001₁; Нивин, 2006). Представлений о до-, ранне- или позднемагматическом образовании всех или большей части окклюдированных газообразных и конденсированных углеводородов придерживаются многие современные исследователи, опираясь на новые данные и результаты изотопных измерений, расчета фазовых равновесий и термобарометрии флюидных микровключений (Konnerup-Madsen, 2001; Markl et al., 2001; Beeskow et al., 2006; Potter & Longstaffe, 2007; Зубков, 2007). При этом предполагается непосредственно мантийный источник или только углерода, или метана, или тяжелых УВ. Наиболее аргументированной на сегодняшний день кажется точка зрения о формировании углеводородных газов, по крайней мере, их окончательного состава, преимущественно на постмагматическом этапе эволюции флюидно-минеральной системы. Эти представления основываются на совокупности различных геолого-геохимических данных и наблюдений, в числе которых микроскопические, термометрия и рамановская

спектроскопия флюидных включений, термодинамические расчеты, изотопный состав водорода, особенности распределения газов в породах и парагенных минералах (Икорский, 1977; Когарко, 1977; Когарко и др., 1986; Икорский и др., 1992; Нивин и др., 1994; Potter et al., 1998, 2004; Нивин, 2002, 2007; Рябчиков и Когарко, 2009_{1,2}).

Одним из вероятных механизмов постмагматического образования УВГ как в нефелин-сиенитовых, так и, например, в щелочно-гранитных комплексах, считают абиогенный синтез по реакциям типа Фишера-Тропша (РТФТ) из исходных CO_2 и H_2 (Salvi & Williams-Jones, 1997, 2006; Potter et al., 1998, 2004; Ryabchikov & Kogarko, 2006; Готтих и др., 2006; Нивин, 2006; Рябчиков и Когарко, 2009_{1,2}). В пользу подобного (рис. 5.2), предполагаемого даже в мантии (Sugisaki, Mimura, 1994), процесса газообразования в Хибинском и Ловозерском массивах могут свидетельствовать широкие вариации изотопного состава углерода (ИСУ) метана, высокое содержание аморфного сажистого углерода, осаждающегося на вероятных минералах катализаторах (Чуканов и др., 2006), изотопное облегчение углерода гомологов метана, относительно высокие концентрации бутанов в составе газов (Нивин, 2008₂). Возможность протекания РТФТ в сравнительно низкотемпературных гидротермальных условиях подтверждена экспериментально (McCollom, Seewald, 2006; Fu et al., 2007; McCollom et al., 2010) и при изучении природных систем (Fiebig et al., 2004, 2007). Тем не менее, синтез по РТФТ значительных количеств углеводородов подвергается сомнению и при формировании нефелин-сиенитовых комплексов (Рябчиков и Когарко, 2009_{1,2}), и в магматических системах вообще, а обратный по отношению к термогенным газам промышленных месторождений тренд распределения изотопов углерода объясняется смешением газов из разных источников с большими различиями отношения $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (Taran & Giggenbach, 2003; Taran et al., 2010). Для щелочных массивов КЩП фактами, как будто бы не

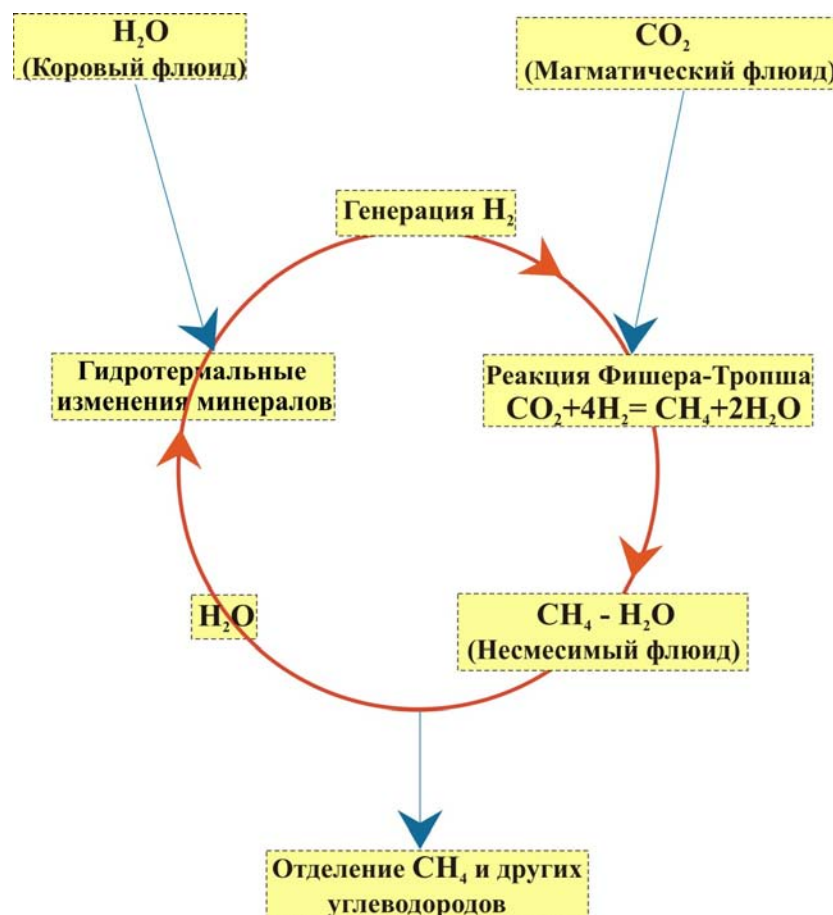


Рис. 5.2. Предполагаемая схема формирования углеводородов в щелочных магматических комплексах (Potter et al., 1998,1999; Нивин, 2006)

не согласующими с газообразованием по РТФТ, являются отсутствие диоксида углерода в индивидуальных как вторичных, так и первичных флюидных включениях нефелиновых сиенитов и фойдолитов (Potter, 2000; Potter et al., 1998, 2004; Beeskow et al., 2006), незначительные (за исключением хибинских карбонатитов) концентрации CO₂ в валовых анализах газов, выделяемых измельчением образцов, изотопное облегчение водорода с увеличением молекулярного веса УВГ (Нивин и др., 1994; Potter, Longstaffe, 2007) вопреки ожидаемому (например, Sherwood-Lollar et al., 2002, 2006) утяжелению ИСВ. В то же время, согласно термодинамическим расчетам диоксид углерода должен быть вторым по значению (после воды) флюидным компонентом агпайтовых магматических систем (Когарко, 1977; Когарко и др., 1986; Рябчиков и Когарко, 2009_{1,2}). И эти расчеты находят подтверждение анализами состава

флюидной фазы, выделяемой методом нагревания образцов (Кривдик и др., 2007; Арзамасцев и др., 2010).

5.2 Изотопный состав углерода и водорода ВУВГ

Распределение изотопов этих элементов является одним из ключевых или даже важнейшим вопросом при выяснении источников и механизма формирования восстановленных летучих соединений. Все имеющиеся на сегодня данные по ИСУ и ИСВ газовой фазы Хибинского и Ловозерского массивов сведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Изотопный состав углерода и водорода в хибинских и ловозерских газах

Компонент	Форма газов	Концентрация*	Литературный источник**
1	2	3	4
<i>Хибинский массив</i>			
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C1-C5}}$	ОГ	-13.2 ÷ -4.3	1,2
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH4}}$	То же	-14.6 ÷ -3.2	1
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH4}}$	- « -	-25.3 ÷ -3.3	7
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH4}}$	- « -	-22.4 ÷ -5.5	8
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH4}}$	- « -	-13.3 ÷ -7.6	9
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C2H6}}$	- « -	-24.5 ÷ -9.1	1
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C2H6}}$	- « -	-19.2 ÷ -14.3	8
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C2H6}}$	- « -	-23.3 ÷ -16.1	9
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C3H8}}$	- « -	-26.2 ÷ -25.7	2
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C3H8}}$	- « -	-19.6 ÷ -13.0	8
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C3H8}}$	- « -	-21.3 ÷ -14.1	9
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C4H10}}$	- « -	-19.7 ÷ -13.2	8
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C4H10}}$	- « -	-17.4 ÷ -16.8	9
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C5H12}}$	- « -	-14.0	8
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C5H12}}$	- « -	-20.6 ÷ -19.6	9
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO2}}$	- « -	-8.5 ÷ +10.6	2
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO2}}$	- « -	-7.3 ÷ -3.8	7
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO2}}$	- « -	-16.8 ÷ -13.6	8
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO2}}$	- « -	-18.6 ÷ -14.6	9
$\delta \text{D}_{\text{CH4}}$	- « -	-118 ÷ -50	9
$\delta \text{D}_{\text{C2H6}}$	- « -	-175 ÷ -120	9
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C1-C5}}$	ГСВ	-19.3 ÷ -11.8	1,2
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH4}}$	То же	-16.5 ÷ -6.5	2,4
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C2H6}}$	- « -	-24.0 ÷ -11.7	2,4
$\delta \text{D}_{\text{CH4}}$	- « -	-82 ÷ -56	3

Окончание таблицы 5.1

1	2	3	4
$\delta D_{C_2H_6}$	- « -	-173 ÷ -144	3
<i>Ловозерский массив</i>			
$\delta^{13}C_{C_1-C_5}$	ОГ	-5.3	1
$\delta^{13}C_{CH_4}$	То же	-26.5 ÷ -19.1	7
δD_{CH_4}	- « -	-164 ÷ -132	6
δD_{H_2}	- « -	-629 ÷ -198	6
$\delta^{13}C_{C_1-C_5}$	ГСВ	-15.7 ÷ -7.1	5
$\delta^{13}C_{CH_4}$	То же	-11.8	6
$\delta^{13}C_{C_2H_6}$	- « -	-15.2	6
δD_{CH_4}	- « -	-167 ÷ -162	6
$\delta D_{C_2H_6}$	- « -	-202	6
δD_{H_2}	- « -	-644 ÷ -359	6

* ‰, относительно стандарта PDB ($\delta^{13}C$) и SMOW (δD). ** 1 – Галимов, Петерсилье, 1967; 2 – Галимов, 1973; 3 – Войтов, 1977; 4 – Войтов и др., 1990; 5 – Войтов и др., 1992; 6 – Нивин и др., 1994; 7 – Potter, 2000; 8 – Beeskow et al., 2006; 9 – Potter, Longstaffe, 2007.

Обнаруживаются существенные колебания концентраций изотопов, особенно, ^{13}C в метане и D в молекулярном водороде. В большинстве случаев содержание тяжелого изотопа углерода в УВГ оказалось ниже оценок для мантии и мантийных производных (^{13}C от -8 до -5 по (Галимов, 1973; Javoy et al., 1986 и др.). Появление изотопно легкого углерода относительно исходного в восстановленной газовой фазе может обуславливаться переходом части углерода в карбонатную форму в расплаве или кристаллизующейся породе, частичным окислением восстановленной углеродсодержащей фазы на начальных стадиях реакций типа Фишера-Тропша и изотопным обменом в системе $CO_2 - CH_4$ в соответствии с термодинамическим изотопным эффектом (Галимов и др., 1989; Галимов, 1973). Изотопно тяжелый углерод в восстановленной форме может возникнуть на завершающих стадиях РТФТ или, например, при частичном отделении в газовую фазу метана, растворенного в воде (Иванов, 1972).

Еще первыми исследованиями ИСУ хибинских газов (Галимов, Петерсилье, 1967; Галимов, 1973) был выявлен обратный по отношению к газам осадочных пород и нефтегазовых месторождений характер

распределения изотопов в индивидуальных углеводородах, подтвержденный и в недавних работах (Beeskow et al., 2006; Potter, Longstaffe, 2007). Такой тренд, наряду с противоположным распределением изотопов водорода, часто считается доказательством или индикатором абиогенного происхождения УВ в результате синтеза из простых соединений (Галимов, 1973; Sherwood-Lollar et al., 1993, 2002 и др.). Выясняется, однако, что этот признак сам по себе не является достаточным для определения природы углеводородов (Прасолов, 1990; Prinzofer, Yuc 1995; Horita and Berndt, 1999; Taran & Giggensbach, 2003; McCollom, Seewald, 2006; Taran et al., 2007, 2010 и ссылки в этих работах). Необычной, редко встречающейся в природных условиях особенностью ИСУ хибинских ОГ является недавно установленная обогащенность метана тяжелым изотопом метана относительно сосуществующего диоксида углерода (Beeskow et al., 2006; Potter, Longstaffe, 2007). Такое распределение изотопов углерода, обнаруженное также в газовой фазе Илимауссакского массива (Graser et al, 2008), может быть результатом кинетического фракционирования при абиогенных реакциях окисления CH_4 (например, Kiyosu and Krouse, 1989). Данных по ИСУ ловозерских газов значительно меньше, чем по хибинским. Каких-либо различий по этому показателю между массивами, равно как между окклюдированными и свободно выделяющимися газами, не намечается (табл. 5.1).

Величина δD_{CH_4} газов обеих форм нахождения в Хибинах укладывается в принятый (Kyser & O'Neil, 1984; Whiticar, 1999) для магматических систем интервал (-150 до -50 ‰). На диаграмме $^{13}\text{C} - \delta D$ метана (Валяев и Титков, 1985) хибинские газы попадают в поле ювенильных. В Ловозерском массиве водород метана, несколько обедненный тяжелым изотопом по сравнению с газами Хибин, ювенильных источников (Валяев и Титков, 1985) и Восточно-Тихоокеанского поднятия (Schoell, 1988), оказался наиболее близок метану мантийного происхождения из офиолитового комплекса Замбалес,

Филиппины (Abrajo, 1988) и массива Илимауссак (Konnerup-Madsen et al., 1988). На упомянутой выше диаграмме (Нивин и др., 1994) условное поле ловозерских газов сдвигается к области газов фумарол и гидротерм, в частности, как выяснилось позже, почти совпадает с ИСУ и ИСВ метана гидротермального поля Лост Сити (Proskurowski et al., 2008). Значение $\delta D_{C_2H_6}$ в обоих массивах оказалось ниже, чем метана, что опять же редко бывает в природе. Обычно в газах и органического, и абиогенного происхождения наблюдается обратный тренд распределения изотопов водорода.

Изотопный состав молекулярного водорода определялся только в ОГ и ГСВ Ловозерского массива (Нивин и др., 1994). Существенных различий между газами разных морфотипов по данному параметру не выявлено. Установлена прямая зависимость между величиной δD_{H_2} , варьирующей от -359 до -644 ‰, и содержанием водорода в составе газов, а также между δD_{H_2} и δD_{CH_4} . Неожиданной оказалась изотопная неравновесность сосуществующих метана и водорода. Рассчитанные по (Bottinga, 1969) температуры изотопного равновесия для них составляют 113 - 295°C. Совместное же нахождение этих компонентов в трещинных газах, по крайней мере в местах их разгрузки, сомнения не вызывает. О том же свидетельствуют и корреляция удельных содержаний H_2 и CH_4 в ОГ (см. гл. 3), и состав газов в индивидуальных флюидных микровключениях (Когарко и др., 1986; Potter et al., 2004; Beeskow et al., 2006). Между тем имеются данные, что реакции изотопного обмена между метаном и водородом даже при 25°C достаточно быстры (Cole & Ohmoto, 1986; Sackett, 1978). Исходя, из предположения о существовании гомогенной флюидной фазы и последующего ее разделения на водную и газовую составляющие (Когарко и др., 1986), по (Lyon & Hulston, 1984) рассчитаны температуры изотопного равновесия H_2O-H_2 и H_2O-CH_4 для δD_{H_2O} равному -50 и -85 ‰ (вероятный интервал изотопного состава водорода магматической воды, например, по (Taylor & Sheppard, 1986; Суцевская и

др., 1990) и трещинных вод Ловозерского массива: $\delta D = -80 \pm 3$ и -86 ± 3 ‰) и -120, -150 и -250 ‰ (возможный изотопный состав водорода метеорных вод сравнительно высоких широт и так называемой органической воды). Последняя может являться продуктом преобразования органического вещества, битума, углеводородных газов процессами дегидратации, дегидрогенизации, окисления и пр. (Sheppard, 1986). Приемлемые из рассчитанных температуры возможного изотопного равновесия находятся в пределах от 92 до 416°C для воды $\delta D = -50$ ‰ и от 177 до 533°C при $\delta D_{H_2O} = -250$ ‰ (Нивин и др., 1994). Метан может быть в равновесии только с относительно тяжелой ($\delta D = -50$ ‰) водой. Причем рассчитанные для CH_4 температуры изотопного равновесия всегда значительно выше, чем для водорода. В то же время наблюдается хорошее соответствие оценок фиксированных температур равновесия изотопного состава водорода для пар $CH_4 - H_2$ и $H_2O_{ж} - H_2$. Это может указывать или на то, что вопреки экспериментальным данным (Cole & Ohmoto, 1986) в конкретных природных условиях вследствие каких-то (видимо, кинетических) причин изотопное равновесие между метаном и водородом при низких температурах не достигается и, как это имеет место в фумаролах и гидротермах (Lyon & Hulston, 1984; Misutani, 1983), консервируется более высокотемпературное равновесие, или на сложную историю газовой фазы, неоднократное изотопное переуравновешивание в ходе консолидации массива при снижении температуры и ретроградный изотопный обмен при остывании пород. В целом изотопный состав водорода газовой фазы, по-видимому, отражает многостадийность процессов ее формирования, неоднократное поступление в систему и потерю индивидуальных газовых компонентов разного изотопного состава и смешение отдельных порций их различного происхождения. Вероятна и неодинаковая степень участия в постмагматическом минералообразовании метеорных вод на разных участках массива и в разных типах пород. Изотопную неравновесность совместно выделяющихся в настоящее время H_2 и CH_4 в свободных газах

можно объяснить смешением газовых компонентов различного изотопного состава, локализованных в обособленных участках и системах трещин пород. Что касается газов в микровключениях, то, возможно, что к изотопно-легкому H_2 , находящемуся в одних и тех же вакуолях с CH_4 , добавляется относительно обогащенный дейтерием водород из другой генерации включений. И хотя возможность сохранения H_2 во включениях минералов щелочных пород подтверждается не только для палеозойских, но и для докембрийских массивов (Konnerup-Madsen et al., 1988; Konnerup-Madsen & Rose-Hansen, 1982), можно предполагать, что степень такой сохранности неодинакова для отдельных пород, минералов и типов включений. Легкий изотоп водорода диффундирует через решетки минералов легче, чем дейтерий (Mavrogenes, Bodnar, 1994).

5.3 Краткая характеристика индивидуальных флюидных микровключений

Информация о морфологии, фазовом и химическом составе, характере распределения и микротермобарометрии флюидных, в частности, газовых и газосодержащих включений в минералах чрезвычайно важна для решения проблемы генезиса летучих компонентов. Приведенная ниже характеристика этих включений основывается большей частью на литературных данных (Икорский, 1967; Икорский и др., 1992; Potter, 2000; Potter et al., 2004; Beeskow et al., 2006; Beeskow, 2007), последние из которых получены при участии и содействии диссертанта в рамках международного проекта, и в меньшей степени, на личных наблюдениях соискателя, проводившихся в лабораториях ГЕОХИ РАН (под руководством В.Б. Наумова) и Кингстонского университета (Potter et al., 1998).

Под микроскопом, при комнатной температуре в большинстве случаев включения УВГ в минералах выглядят однофазовыми, имеют, в основном, субизометричную округлую, реже вытянутую трубчатую или

неправильную форму (рис. 5.3). Иногда наблюдаются более или менее четкие элементы негативной огранки вакуолей. Газово-жидкие включения встречаются значительно реже. По размеру преобладают микровключения < 10 мкм, достигая в единичных случаях 150 мкм. Чаще включения локализируются в плоских зонах, секущих кристалл-хозяин в различных направлениях. Такие зоны обычно связаны с заметными микротрещинами,

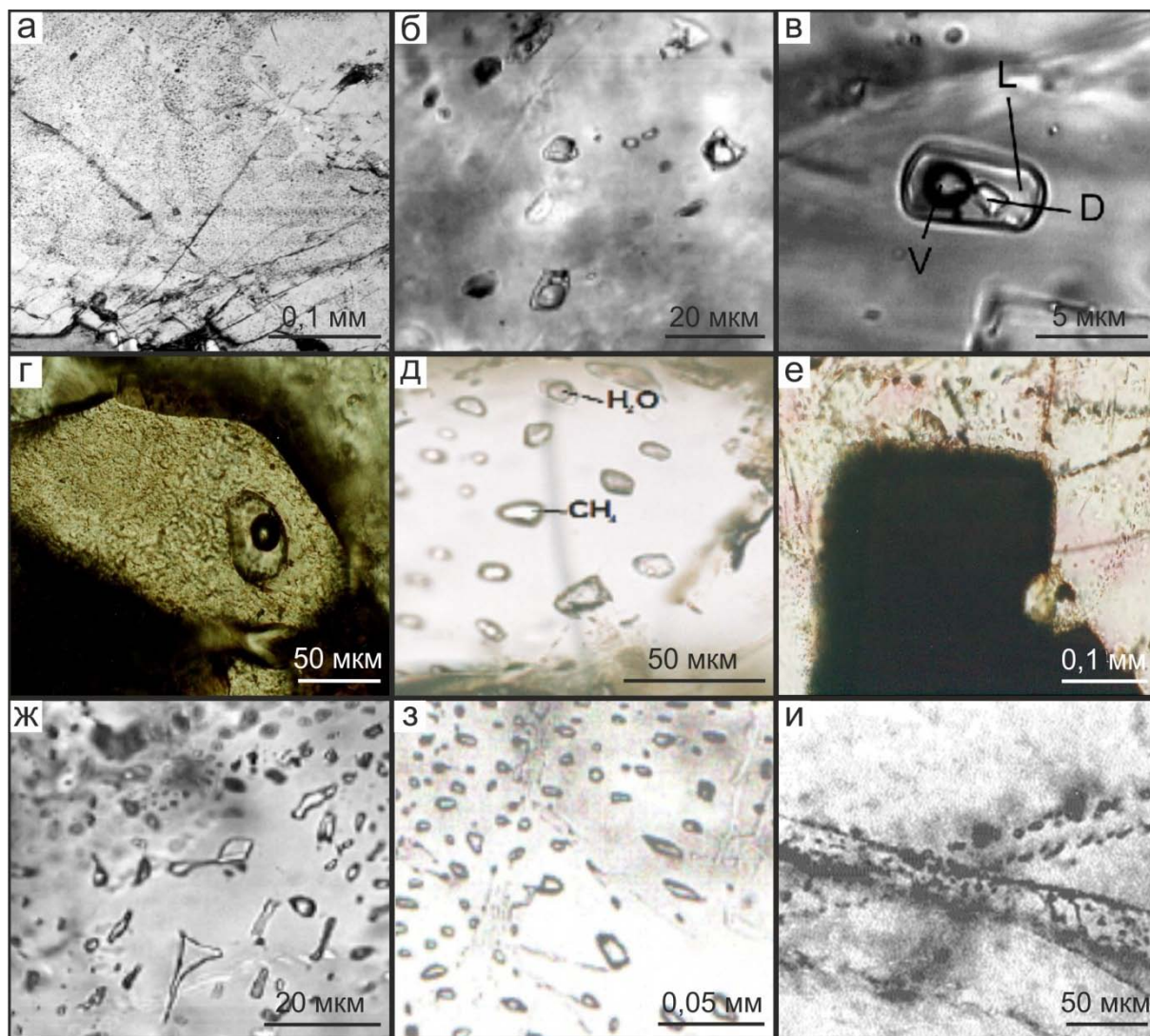


Рис. 5.3. Флюидные включения в минералах Хибинского и Ловозерского массивов

Первичные в хибинском нефелине (Beeskow, 2007): а – углеводородных газов вдоль зон роста; б – газовой-жидкие; в – трехфазовое (L – H_2O , V – CH_4 , D – дочерняя твердая фаза). В апатито-нефелиновых рудах Хибин: г – в титаните, д – в апатите, е – в нефелине (цепочки вторичных газовых включений, начинающиеся от зерна магнетита, Potter, 2000). Вторичные УВГ включения в хибинском нефелине (ж, Beeskow, 2007), нефелине (з) и содалите (и) ловозерских уртита и фойяита, соответственно.

спайностью, могут пересекать все зерно, а иногда и его границы. В зависимости от среза шлифа, включения наблюдаются в виде узких, нередко ветвящихся, полос, цепочек или же беспорядочных скоплений до нескольких сотен индивидов, если срез сделан параллельно плоскости зоны. Эти особенности позволяют отнести большинство наблюдаемых включений к вторичным. Намного реже встречаются первичные и, вероятно, первично-вторичные флюидные включения, как единичные, так и небольшими группами, маркирующими зоны роста кристаллов. В клинопироксенах и апатитах такие включения отличаются несколько более крупными размерами по отношению к кристаллу-хозяину. Наблюдаются также расплавные включения с газовым пузырьком (Когарко, 1977; Beeskow et al., 2006).

По составу преобладают газовые углеводородные (существенно метановые) включения, а также водных растворов и метано-водные. Только в хибинских карбонатитах обнаружены включения диоксида углерода и углекисло-водные. В ультрафиолетовом свете в некоторых включениях наблюдаются флюоресцирующие каемки, свидетельствующие о присутствии жидких УВ, в частности (по данным Рамановской спектроскопии), C_6H_{14} (Beeskow, 2007) и C_7H_{16} (Potter, 2000). Тем же методом Рамановской спектроскопии в составе газовых включений идентифицируются также молекулярный водород и азот (Когарко и др., 1986; Potter et al., 2004; Beeskow et al., 2006). В составе ФВ ловозерских пород ТУВГ и H_2 обнаруживаются чаще и в больших количествах по сравнению с хибинскими. Углеводородные и ассоциирующие метано-водные и водные включения встречаются в нефелине, а также в содалите, эвдиалите, ЩППШ, клинопироксене, апатите, титаните, нередко в ассоциации с магнетитом, анальцимом, канкринитом. Дочерние твердые фазы (галит, нахколит) в водных включениях редки. Относительное время формирования включений УВГ, ассоциирующих с иголками эгирина, обычно в нефелине, оценивается неоднозначно. С.В. Икорский (1967,

1977) считает такие включения вторичными, а В. Beeskow (2007), по аналогии с похожими в массиве Илимауссак (Konnerup-Madsen et al., 1979; Krumrei & Markl, 2005; Graser, 2008) – первичными.

Углеводородные включения гомогенизируются в жидкость или пар в интервале температур от - 62 °С до -119 °С. Преобладающие температуры гомогенизации -80 ÷ -84 °С свидетельствует о существенно метановом составе газов. Признаков присутствия CO₂ не обнаружено. Крупные ФВ чаще гомогенизируются в пар, а температура гомогенизации от размера включений не зависит. Гомогенизация включений H₂O в зависимости от соотношения жидкость – пар, варьирующего от 10 до 80 %, происходит при температурах 109 – 350 °С (меньше пара – ниже температура), но в большинстве случаев при 270-350 °С. По данным микротермобарометрии флюиды были захвачены во включения при температурах 350 °С и ниже и давлениях от 0.2 до 2.1 кбар. При этом наиболее высокоплотные, почти чисто метановые включения формировались раньше и при относительно высоких давлениях.

5.4 Влияние радиоактивности на состав газов

Известно, что породы щелочных интрузивов характеризуются относительно повышенными содержаниями радиоактивных элементов. Также известно, что в газовой фазе осадочных комплексов и подземных вод такие компоненты, как гелий, водород, углеводороды, кислород, азот, могут образоваться в результате различных химических превращений под действием ионизирующей радиации (например, Вовк, 1979). Для оценки такой возможности в магматических породах изучена взаимосвязь радиоактивности, содержания и состава окклюдированных газов в дифференцированном комплексе Ловозерского массива (Нивин и Мельник, 1990). Повышенная природная радиоактивность здесь преимущественно обусловлена развитием лопаритовой минерализации. Из изученных пород

наибольшей величиной радиоактивности характеризуются малиньиты, минимальной - фойяиты. Уртиты, ювиты и луявриты занимают промежуточное положение. Максимальным газосодержанием, напротив, отличаются фойяиты, наименьшим - луявриты. Во всех породах наблюдается прямая корреляция радиоактивности с гелием (как с абсолютным содержанием, так и с долей его в составе газовой фазы). Вслед за гелием по силе связи с радиоактивностью располагается кислород. Для отдельных выборок характерна слабая прямая взаимосвязь радиоактивности с этаном, водородом и азотом. Обратная корреляция радиоактивности наблюдается почти всегда с метаном, часто, но гораздо слабее — с водородом, иногда с этаном и азотом. В качестве характеристики силы связи тех же показателей при исключенном влиянии CH_4 и N_2 рассчитаны частные коэффициенты корреляции. Здесь в выборке малиньитов и совокупности всех пород значительно лучше проявляется положительная связь радиоактивности с абсолютным содержанием O_2 , отчасти He , в уртитях и луявритах — H_2 , в фойяитах — C_2H_6 , а также с относительным содержанием в составе газов кислорода и гелия. Из-за неполного соответствия эмпирического распределения величин нормальному закону и неодинаковой представительности выборок по типам пород использованы коэффициенты ранговой корреляции Спирмена, более отчетливо отразившие те же статистические зависимости, особенно для уртитов и всех пород в целом. По разности средних содержаний индивидуальных газов и свободных членов рассчитанных уравнений регрессии оценена доля газовых компонентов, которая может быть связана с радиоактивностью. Для этого использовались пары с наиболее сильной корреляционной связью. Из всех газов наибольший относительный пай, прямо связанный с радиоактивностью и имеющий радиогенную природу, характерен для гелия. Концентрация радиогенного гелия минимальна в фойяитах (наименее радиоактивных и самых

газонасыщенных породах) и достигает 80% и более от среднего абсолютного содержания в малиньитах. С радиоактивностью может быть связано до 40% обнаруживаемого в газовой фазе малиньитов, уртитов и луавритов кислорода. Еще выше доля радиогенного кислорода в фойяитах. Неоднозначность статистической зависимости содержаний водорода, этана и азота от радиоактивности и характер корреляции их с метаном могут указывать на радиогенное происхождение лишь незначительной части этих газов.

Механизм образования гелия в результате распада тяжелых радиоактивных элементов очевиден и не требует пояснений. Наиболее вероятным источником радиогенного газообразного кислорода представляется радиолиз содержащейся в породах воды. Подобный процесс широко распространен в природе (Вовк, 1979). При этом легче разлагается вода, находящаяся в связанных формах. Образующееся эквивалентное количество водорода составляет лишь малую часть от общей его концентрации в газах. Обратная корреляционная связь радиоактивности и метана обуславливается особенностями пространственного распределения CH_4 относительно рудной минерализации. Однако возможно, что снижение количества метана непосредственно в рудных залежах отчасти является следствием окисления его под действием радиационного излучения. Реакция идет с образованием углекислоты даже при большом недостатке кислорода (Кондратьев и Никитин, 1981). Радиолиз метана во включениях может изменить его агрегатное состояние от жидкого к газовому и привести к образованию более тяжелых углеводородов, вплоть до жидких и твердых (Бяков и др., 1990; Возняк и др., 1998; Возняк, 2003).

5.5 Молекулярно-массовое распределение алканов

Одним из основных показателей условий абиогенного образования углеводородов, включая синтез по РТФТ, считается характер молекулярно-

массового распределения индивидуальных компонентов в получающемся продукте (Липидус и Локтев, 1986; Szatmari, 1989). В промышленности и лабораторных экспериментах на соотношения углеводородов, образующихся при таких реакциях, влияют многие факторы. Так, присутствие катализатора, повышение температуры и доли H_2 в исходном флюиде приводят к увеличению концентрации легких УВГ, в первую очередь CH_4 , в продуктах реакции. В некоторых природных обстановках отношения отдельных газовых компонентов используются в качестве геотермометра (Darling, 1998).

Учитывая индикаторную роль отношения CH_4/C_2H_6 (ОМЭ), уменьшение которого отражает снижение границы температурного интервала газообразования и захвата флюидных включений минералами щелочных пород (Нивин, 2002), особенности молекулярно-массового распределения насыщенных газообразных углеводородов (алканов) было предложено использовать в качестве одного из подходов к решению вопросов генезиса УВГ в нефелин-сиенитовых массивах (Нивин, 2008₂, 2009₂).

В трех важнейших типах пород Ловозерского массива установлен практически одинаковый характер изменения в вертикальном разрезе среднего отношения CH_4/C_2H_6 , которое несколько увеличивается при переходе от эвдиалитоносного комплекса к первой серии (без рудного горизонта в ее низах) ДК, затем существенно уменьшается в рудных залежах I-4 и II-4 и, далее, постепенно повышается, достигая максимума в нижней зоне третьей серии (рудный горизонт III-14) и остается высоким в наиболее глубоких из вскрытых бурением частях разреза (рис. 5.4). Минимальные значения и близость рассматриваемого показателя в породах, особенно в рудных горизонтах, нижней зоны первой и верхней части второй серий ДК таковому в гидротермалитах предполагают, что генерация углеводородов происходила здесь при сравнительно низких температурах на гидротермальной стадии формирования пород. Это

предположение согласуется с последними минералогическими данными, указывающими на связь рудообразования в верхних сериях ДК с поздними низкотемпературными процессами (Пахомовский и др., 2006).

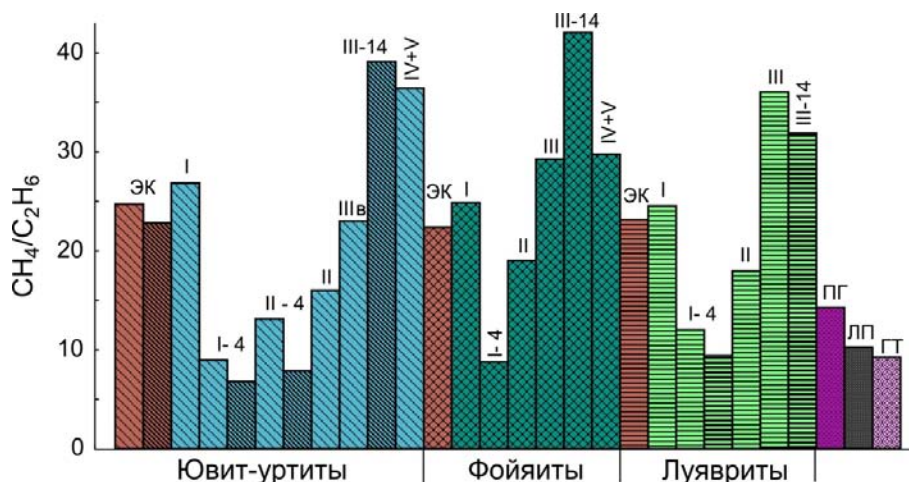


Рис. 5.4. Вариации средних ОМЭ в газах Ловозерского массива. Породы и геологическое положение образцов: ЭК – эвдиалитоносный комплекс; римские и арабские цифры – соответственно, номер серии и горизонта (сверху вниз) дифференцированного комплекса; более темной штриховкой показаны лопаритовые породы рудных залежей; в группу ювит-уртитов включены также ийолит-уртиты и малиньиты горизонта II-4; в – верхняя часть серии; ПГ – пегматиты, ЛП – лопаритит постмагматического генезиса, ГТ – гидротермалиты.

В породах рудоносного комплекса и карбонатитах Хибинского массива, где в максимальной степени проявлены различные постмагматические преобразования, средние отношения метана к этану заметно ниже, чем в хибинитах и фойяитах (рис. 5.5). Еще ниже этот показатель в альбититах карбонатитового комплекса и гидротермалитах. При этом величина данного отношения не зависит от общего содержания в породах ОГ, определяемого, в основном, метаном.

В стационарных условиях промышленного синтеза Фишера-Тропша состав получающейся смеси предельных углеводородов обычно подчиняется классическому молекулярно-массовому распределению Андерсона-Шульца-Флори (АШФ), когда $C_2/C_1 \approx C_3/C_2 \approx C_{n+1}/C_n$ и график в координатах $C_1, \dots, C_n$ – логарифм концентраций этих компонентов представляет собой близкую к прямой линию (Лепидус и Локтев, 1986; Szatmari, 1989; Глебов и Клигер, 1994). При прочих равных параметрах

угол наклона прямой увеличивается с ростом температуры. Соответствие классическому ММР состава природных УВ, включая газообразные, при относительно крутом наклоне линейной зависимости часто считается критерием их abiогенного формирования по механизму РФТ в отличие от более пологого распределения алканов в месторождениях газов термогенного происхождения (Potter et al., 2004; Salvi & Williams-Jones, 1997; Баренбаум, 2004).

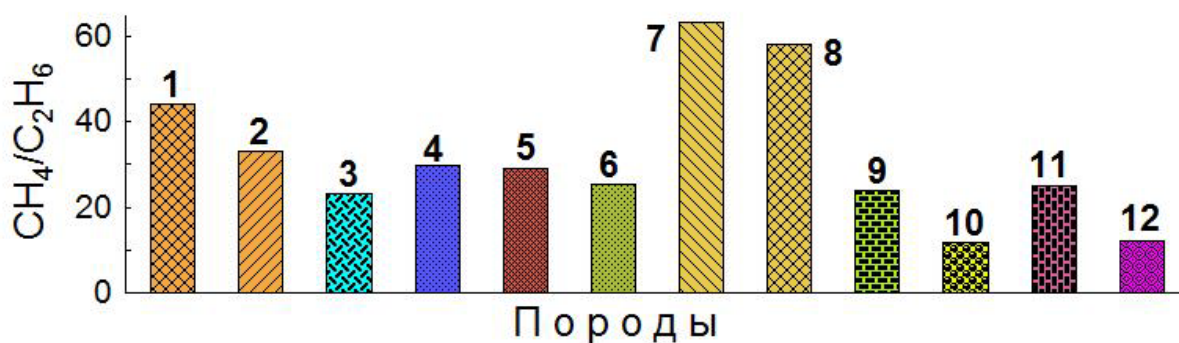


Рис. 5.5. Средние отношения $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ и концентрации метана в породах Хибинского массива

Породы: 1 и 2 – хибиниты массивные и трахитоидные, 3 – рическорриты, 4 – ийолит-уртиты, 5 – апатито-нефелиновые руды, 6 – лывочорриты, 7 и 8 – фойяиты трахитоидные и массивные, 9 – карбонатиты, 10 – альбититы, 11 – пегматоиды, 12 – гидротермалиты

В ОГ Ловозерского массива молекулярно-массовое распределение алканов, как и отношение $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, зависит, в основном, от уровня разреза, а не от петрографического типа породы (рис. 5.6). Максимальным углом наклона отличаются ювиты V серии (самого глубокого из доступных горизонтов), а наиболее пологими оказались линии ММР углеводородов, окклюдированных в лопаритовых уртитах и малиньитах все тех же горизонтов I-4 и II-4 дифференцированного комплекса. Следовательно, и по данному показателю в рудных горизонтах предполагаются наименьшие температуры газообразования. Усредненные ММР углеводородов во всех остальных группах пород занимают промежуточное положение. Используя тот же подход, в Хибинском массиве можно предположить снижение температуры завершения газообразования и, вероятно, увеличение временного интервала этого

процесса от фойяитов и массивных хибинитов к трахитоидным хибинитам и лявочорритам, и, далее, к породам рудного комплекса, включая рисчорриты, то есть, от периферии и ядерной части массива к Центральной кольцевой структуре (рис. 5.7).

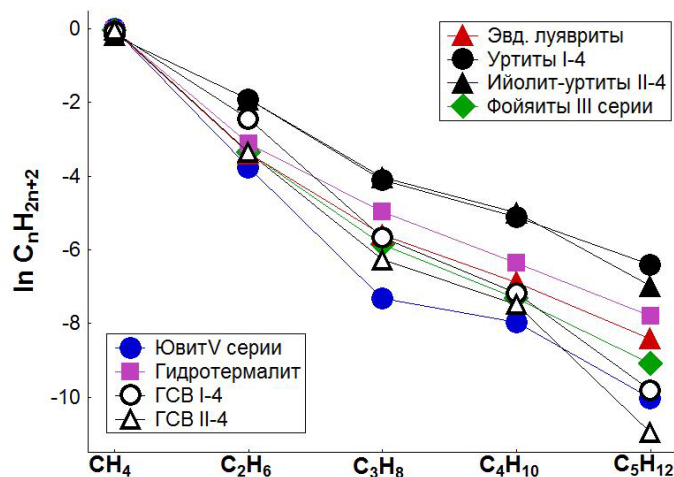


Рис. 5.6. Молекулярно-массовое распределение алканов в газах Ловозерского массива

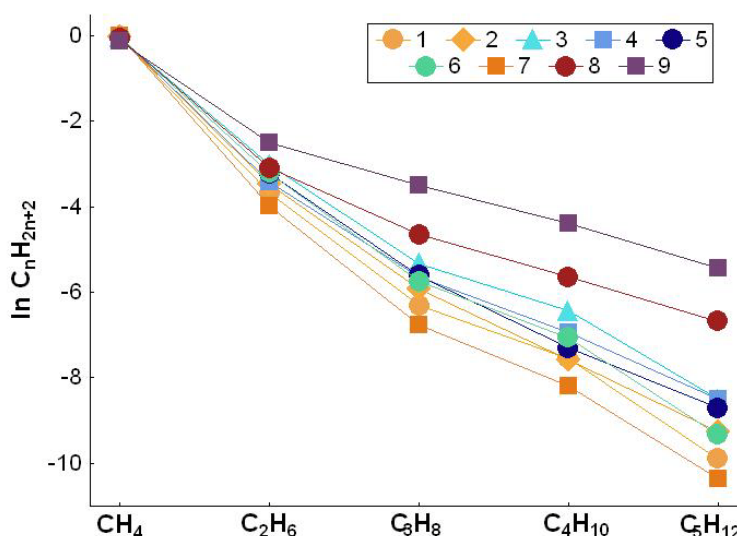


Рис. 5.7. Распределение индивидуальных УВ окклюдированных газов в породах Хибинского массива

Породы: 1 – хибиниты массивные, 2 – хибиниты трахитоидные, 3 – рисчорриты, 4 – ийолит-уртиты, 5 – АНР, 6 – лявочорриты, 7 – фойяиты, 8 – карбонатиты, 9 – альбититы.

Судя по минимальным углам наклона ММР, наиболее низкотемпературные предельные УВГ характерны для карбонатитов и относящихся к этому комплексу альбититов, связанных с той же ЦКС. И здесь такое утверждение согласуется с другими геохимическими, в

частности, изотопным составом кислорода и благородных газов, а также геологическими и минералогическими данными, свидетельствующими о неравновесности процессов формирования и интенсивного постмагматического преобразования пород этой структуры при очевидном участии метеорных вод, роль которых возростала в наиболее поздних минеральных ассоциациях (Горяинов и др., 1998; Дудкин, 1993; Покровский, 2000; Ульянов и др., 2001).

Сравнение распределения УВГ разных форм нахождения в Ловозерском массиве показывает, что формирование спонтанно выделяющихся газов происходило, по-видимому, при более высоких температурах и, очевидно, на больших глубинах по сравнению с газами, окклюдированными в породах в местах современной разгрузки ГСВ (рис. 5.6). Отсюда понятно и отсутствие взаимосвязи состава и пространственного распределения ОГ и ГСВ (см. гл. 3).

ММР алканов щелочногранитных пегматитов комплекса Стрэйдж Лэйк в Канаде, образовавшихся, как предполагается при относительно низких температурах в результате синтеза по реакции типа Фишера-Тропша (Salvi & Williams-Jones, 1997, 2006) оказалось близким к таковому хибинских карбонатитов и ловозерских лопаритовых уртитов (рис. 5.8). Распределения УВГ в кимберлитах, базальтах и гранитах существенно отклоняются от ожидаемого при РТФТ, что может означать другой механизм их образования. На рисунке 5.9 показано ММР углеводородных газов свободной фазы в различных геологических обстановках. Все они, за исключением газов из месторождений Волго-Уральского района (Справочник..., 1984), в той или иной степени соответствуют распределению АШФ. При этом алканы щелочных массивов, как и считающиеся продуктами РТФТ газами из кристаллических пород Канадского щита (Sherwood-Lollar et al., 1993), отличаются относительно крутопадающими зависимостями от газов промышленных месторождений

Северного моря (Prinzhofer & Нус, 1995), фумарольных (Saraccioni et al., 2004) и кимберлитовой трубки «Удачная».

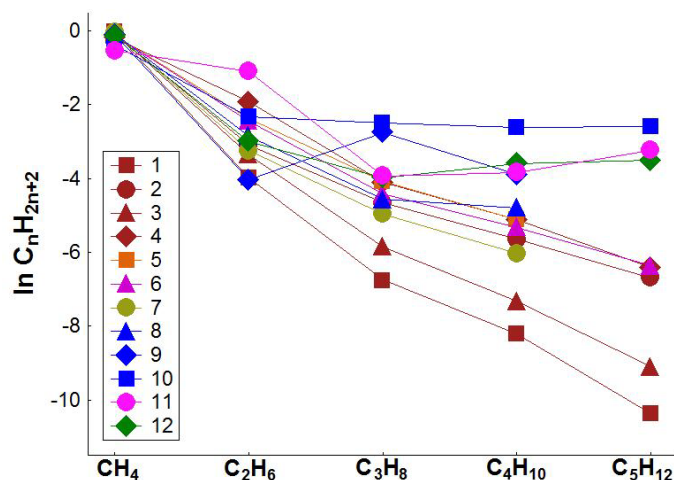


Рис. 5.8. Сопоставление ММР предельных углеводородов в окклюдированных газах различных комплексов

Породы: 1 и 2 – фойяиты и карбонатиты Хибин; 3 и 4 – фойяиты III серии и лопаритовые уртиты I-4 ДК Ловозерского массива; 5 – содалитовые фойяиты массива Илимауссак (Petersilie, Sørensen, 1970); 6 – щелочно-гранитные пегматиты комплекса Стрэйдж Лэйк, Канада (Salvi & Williams-Jones, 1997); 7 – доломитовый карбонатит массива Сокли (Финляндия); 8, 9 и 10 – кимберлиты, соответственно, трубки «Ермаковская-7» (Кольский полуостров), Зимнего берега (Архангельская область) и трубки «Удачная» (Якутия); 11 и 12 – гранит района оз. Байкал и базальт бассейна р. Вилуй (Вдовыкин и др., 1981).

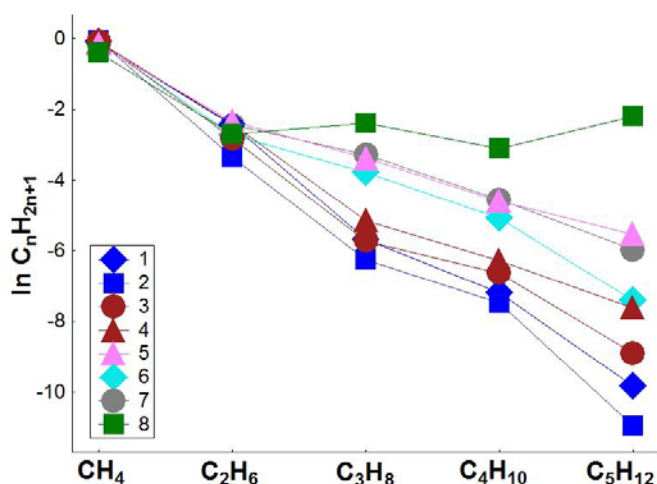


Рис. 5.9. Распределение алканов в газах свободной фазы разных геологических обстановок

1 и 2 – Ловозерский массив; 3 и 4 – Хибин; 5 – фумаролы вулкана Эль Чичон, Мексика (Saraccioni et al., 2004); 6 – кимберлитовая трубка «Удачная» (Петерсилье, 1964); 7 и 8 – газовые месторождения Северного моря (Prinzhofer & Нус, 1995) и Волго-Уральского района (Справочник..., 1984).

Как и в экспериментах (Лapidус и Локтев, 1986; Глебов, Клигер, 1994), в природных условиях наблюдаемые отклонения распределений УВ от классического, по-видимому, отражают нестабильность термодинамических условий, неодноактность и/или продолжительность газообразования. Для нефелин-сиенитовых комплексов самым характерным из таких отклонений является относительно повышенное содержание бутанов (рис. 5.10), обусловленное, возможно, спецификой катализаторов РФТ, каковыми в данном случае могут выступать цеолиты. Типоморфные для этих комплексов цеолитоподобные микропористые водные титано-, ниобо- и цирконосиликаты также рассматриваются в качестве возможных катализаторов синтеза УВ (Чуканов и др., 2006).

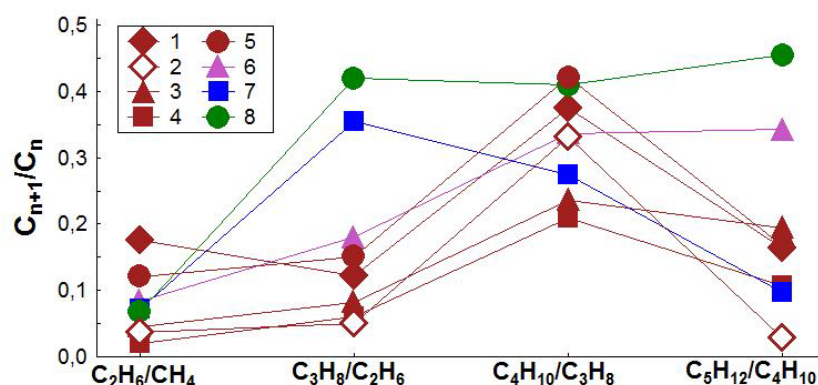


Рис. 5.10. Соотношения УВГ метанового ряда в газах разных форм нахождения

1 и 2 – ОГ и ГСВ лопаритового горизонта П-4, 3 – фойяиты ДК Ловозерского массива; 4 – хибинские фойяиты; 5 – науяиты Илимауссакского массива; 6 – щелочногранитные пегматиты (Salvi & Williams-Jones, 1997); 7 – свободные газы трубки «Удачная»; 8 – газовые месторождения бывшего СССР (Справочник..., 1984).

Вышеприведенные данные могут свидетельствовать или, по меньшей мере, не противоречат возможности формирования УВГ в нефелин-сиенитовых комплексах по реакциям типа Фишера-Тропша в достаточно широком температурном интервале, но преимущественно на постмагматическом этапе становления массивов. При этом по мере снижения температуры происходило утяжеление состава УВ. В таком случае следует ожидать параллельного увеличения доли молекулярного

водорода в составе газовой фазы. Однако в ОГ Ловозерского массива распределение отношения CH_4/H_2 оказалось почти синфазным таковому $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ -отношения (рис. 5.11), что указывает на более сложный, чем РТФТ, механизм газообразования и относительно позднее возникновение некоторого избытка H_2 .

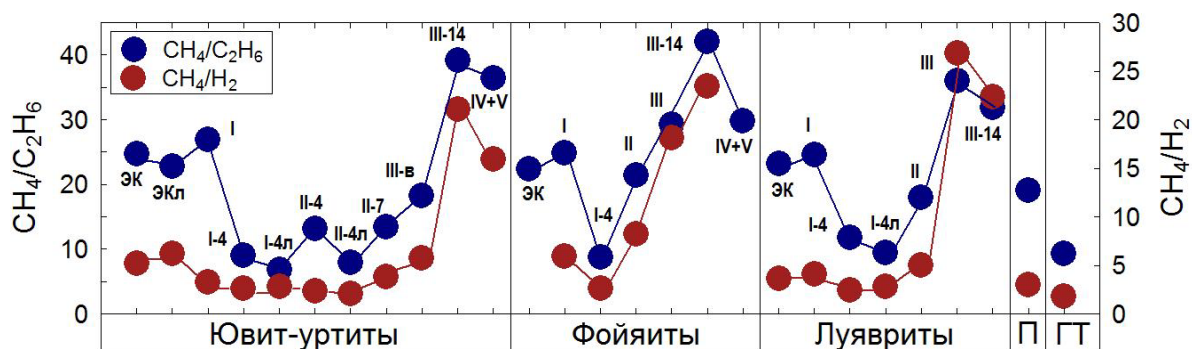


Рис. 5.11. Вариации средних отношений $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ и CH_4/H_2 в окклюдированных газах Ловозерского массива

Породы и геологическое положение образцов: ЭК – эвдиалитоносный комплекс; римские и арабские цифры – соответственно, номер серии и горизонта (сверху вниз) дифференцированного комплекса; индексы «л» и «в» означают лопаритовые руды и верхняя часть соответствующей серии; П – пегматиты; ГТ – гидротермалиты.

Синтез типа Фишера-Тропша мог быть лишь частью этого многостадийного процесса, включающего реакции окисления и дегидрогенизации, гетерогенно-каталитической полимеризации и конденсации УВ (Лapidус, Локтев, 1986; Руденко, Кулакова, 1986; Готтих и др., 2006).

Особенности распределения алканов в породах согласуется с таковым в минералах (Нивин, 2011), общая газонасыщенность которых, фактически определяемая удельным содержанием метана, изменяется в широких пределах - от 0.04 до 120.1 $\text{см}^3/\text{кг}$ (табл. 5.2). По сравнению с метаном, концентрации этана меньше, в среднем, в 2 – 70 раз, а доля более тяжелых алканов с увеличением их молекулярной массы закономерно снижается до 5 порядков величины. Значительные вариации отношения метана к этану характерны не только для разных, но и для одного и того же минерала. На гораздо большем количестве образцов в целом подтверждена

установленная ранее последовательность минералов по уменьшению средней величины этого отношения (именно в таком порядке расположены минералы в табл. 5.2).

Таблица 5. 2

Вариации газонасыщенности и соотношений метана и этана в минералах

Минерал	Кол-во образцов	CH ₄ , 10 ⁻³ см ³ /г			CH ₄ /C ₂ H ₆		
		От	До	Среднее	От	До	Среднее
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Хибинский массив</i>							
Афведсонит	4	1.4	21.5	5.5	26.0	74.3	72.0
Магнетит	4	5.8	52.1	30.8	32.2	108	70.7
Энигматит	4	19.1	39.2	32.4	47.3	117	67.8
Клинопироксен ¹⁾	34	0.06	32.8	5.3	3.9	220	63.1
ЩПШ	24	0.04	80.0	7.3	18.9	222	49.1
Нефелин	98	0.1	151	32.7	12.4	170	37.1
Титанит	7	0.9	10.2	6.6	17.9	94.0	35.2
Лопарит	3	0.01	0.02	0.02	22.7	41.2	22.7
Кальцит	2	0.2	0.4	0.3	15.9	23.8	19.8
Апатит	19	0.06	5.1	0.3	6.9	35.9	14.1
Содалит	2	0.8	66.4	33.6	1.6	21.1	11.4
Виллиомит	1	2.0	2.0	2.0	6.8	6.8	6.8
Эвдиалит	16	0.4	72.4	19.0	4.5	33.2	6.6
Катаплеит	1	0.1	0.1	0.1	1.8	1.8	1.8
<i>Ловозерский массив</i>							
ЩПШ	34	0.02	105.8	17.9	8.1	133	33.3
Клинопироксен ¹⁾	20	0.06	8.9	1.7	3.5	107	30.6
Содалит	19	0.8	151.3	44.7	4.2	31.0	17.2
Нефелин	24	2.5	83.3	22.2	5.0	73.2	14.7
Цеолиты	6	0.2	55.1	2.9	10.8	14.0	12.6
Эвдиалит	1	23.1	23.1	23.1	11.2	11.2	11.2
Виллиомит	2	0.01	3.7	1.8	3.7	16.8	10.3
Лопарит	7	0.03	0.16	0.04	5.3	11.9	7.6
<i>Массив Илимауссак²⁾</i>							
Арфведсонит	4	39	72	60	8.5	16.7	12.1
Нефелин	1	80	80	80	9.4	9.4	9.4
Содалит	3	33	75.4	70	7.2	9.6	8.3
Эвдиалит	2	43	49	46	2.7	3.3	3.0

¹⁾ В большинстве случаев с той или иной примесью амфибола. ²⁾ по (Konnerup-Madsen et al., 1979).

Подобное изменение величины CH₄/C₂H₆ контролируется не порядком магматической или более поздней кристаллизации минералов, а

отражает, как, например, в газовой фазе геотермальных систем (Darling, 1998), снижение границы температурного интервала газообразования, а здесь также и постмагматических преобразований минералов и захвата флюидных включений, что согласуется с другими геохимическими данными, в частности, термобарометрическими, вариациями химического состава породообразующих минералов (Нивин, 2002). Отсюда можно предположить, что, например, из хибинских минералов наиболее высокотемпературные, очевидно, большей частью первичные флюидные включения преобладают в арфведсоните, магнетите, энigmatите и клинопироксене, а самые низкотемпературные – в позднем катаплектите – микропористом водном цирконосиликате. Сходная тенденция изменения ОМЭ прослеживается и в минералах Ловозерского и Илимауссакского массивов. Какой-либо зависимости этого отношения от общей газонасыщенности минералов, как при сопоставлении средних значений этих показателей, так и во всей выборке образцов, не наблюдается.

Различия ассоциирующих минералов в отдельных образцах пород по величине ОМЭ можно видеть на рис. 5.12. Из главных породообразующих минералов – нефелина, щелочного (калиево-натриевого) полевого шпата (ЩПШ) и клинопироксена – в первом это отношение всегда ниже, чем в двух остальных, а ЩПШ отличается максимальными вариациями данного показателя. В хибинских парагенных минералах изменчивость отношения метана к этану, в общем, выше, чем в ловозерских. Примечательно трехкратное снижение величины ОМЭ в нефелине, насыщенном микровключениями клинопироксена (эгирина) и ассоциирующими с ними газовыми, часто примыкающими друг к другу, по сравнению с нефелином, почти не содержащем таких включений, в одном и том же образце пегматита (рис. 5.12а). В работе (Икорский, 1967), откуда заимствованы эти анализы, при изучении хибинских пегматитов описаны зональные кристаллы нефелина, центральные части которых сложены его бесцветной или слабо окрашенной сероватой разновидностью без видимых

микровключений эгирина и УВГ, а внешние зоны зеленовато-серой окраски, напротив, переполнены включениями. Эти наблюдения, наряду с особенностями химического состава нефелина, позволили предположить образование его насыщенной включениями разновидности за счет постмагматической перекристаллизации первичного бесцветного нефелина и, соответственно, постмагматическое же происхождение микровключенных эгирина и углеводородных газов (Икорский, 1967).

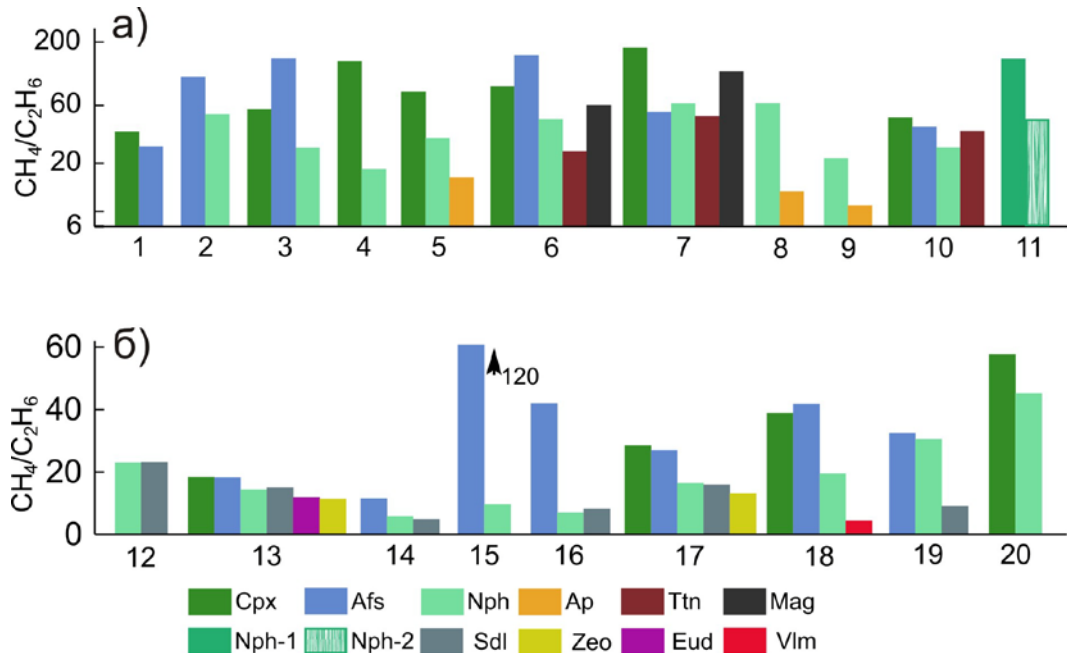


Рис. 5.12. Отношения $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ в ассоциирующих минералах Хибинского (а) и Ловозерского (б) массивов

Породы: 1 и 2 - хибиниты массивные, 3 - хибинит трахитоидный, 4 - рисчоррит, 5, 6 и 7 - уртиты, 8 и 9 - апатито-нефелиновые руды, 10 - лявочоррит, 11 - пегматит (Nph-1 и Nph-2 - соответственно, нефелин без флюидных микровключений и насыщенный ими); 12 - уртит I серии, 13, 14 и 15 - ювит-уртит, лопаритовый уртит и лопаритовый луяврит рудной залежи I-4, 16 - лопаритовый малиньит II-4, 17 и 18 - фойяиты II серии, 19 - луяврит горизонта III-16, 20 - ювит V серии.

В породах горизонта II-7 Ловозерского массива кристаллизация нефелина, содержащего много газовых включений, также происходила при более низкой температуре, чем нефелина с малым количеством включений (Femenias et al., 2005). Однако, в науяитах массива Илимауссак, где основным концентратором УВГ является породообразующий магматический содалит, его разновидность, насыщенная включениями

эгирина и содержащая первичные включения метана, как предполагается, кристаллизовалась раньше и при более высоких температурах, относительно содалита без эгириновых включений (Krumrei et al., 2007).

Нефелин и содалит ловозерских ювит-уртитов характеризуются наименьшей величиной ОМЭ в рудных залежах I-4 и II-4 (рис. 5.13). При удалении от максимума оруденения это отношение увеличивается, так же как и с глубиной в однотипных породах. В ЩПШ и клинопироксене, в меньшей степени подверженных сравнительно низкотемпературным преобразованиям, такие закономерности не проявляются.

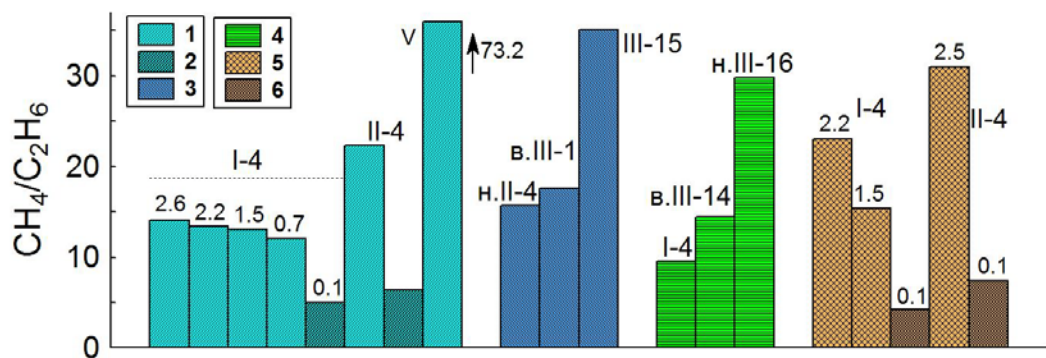


Рис. 5.13. Вариации отношения $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ в минералах по разрезу (слева направо – увеличение глубины) дифференцированного комплекса Ловозерского массива

Нефелин из ювит-уртитов (1), лопаритовых уртитов и малиньитов (2), фойяитов (3) и луявритов (4); содалит из уртитов (5) и лопаритовых руд (6); римские и арабские цифры – соответственно, номер серии и горизонта (сверху вниз); 0.0 ... 3.5 – расстояние в метрах от максимума лопаритовой минерализации в рудоносном горизонте

Из хибинского нефелина наиболее высокие значения $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ обнаруживаются в фойяитах и хибинитах (рис. 5.14).

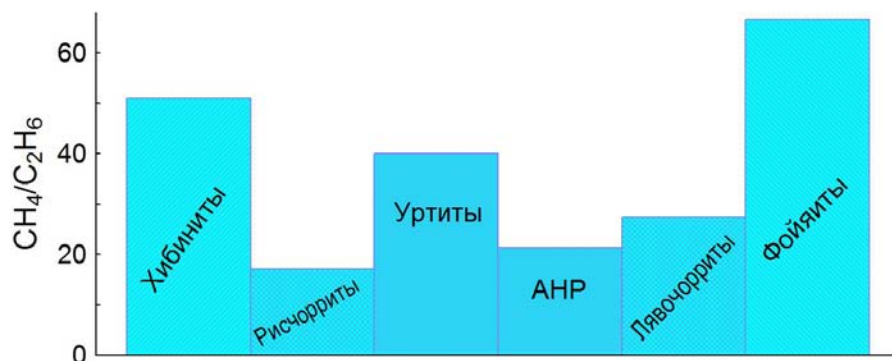


Рис. 5.14. Средние отношения метана к этану в хибинском нефелине

Сопоставление средних значений ОМЭ показывает, что в главных породообразующих минералах Ловозерского интрузива отношение $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ заметно ниже, чем в хибинских (например, в нефелине, основном носителе УВГ – в два раза), а в эвдиалите, виллиомите и содалите, наоборот, несколько выше (табл. 5.2). Примечательно, что три последних минерала в Хибинах отбирались из пегматитов и гидротермалитов, в отличие от ловозерских, отобранных из пород изначально магматических, пусть и измененных потом более поздними процессами. Судя по величине ОМЭ, гидротермально-метасоматическим (Бельков и др., 1988) хибинским лопаритом УВГ были захвачены при более высокой температуре, чем лопаритом из рудных горизонтов верхней части ДК Ловозерского массива.

Как и в породах, ММР газообразных алканов в минералах также в большинстве случаев подчиняется распределению АШФ (рис. 5.15 - 5.17). При этом, как и следовало ожидать, угол наклона близких к прямолинейным графиков, отражающий температурные условия газообразования, коррелируется с величиной отношения $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$. Так, в ассоциирующих минералах хибинских уртитов повышение температуры захвата и фиксации равновесия в составе УВГ предполагается в рядах: содалит – нефелин – титанит – клинопироксен, апатит – клинопироксен и нефелин – арфведсонит – магнетит (рис. 5.15), а в минералах Илимауссака – эвдиалит – содалит – нефелин – арфведсонит (рис. 5.16). Закономерное увеличение данного параметра прослеживается также и в нефелинах однотипных пород с глубиной в дифференцированном комплексе Ловозерского массива (рис. 5.17). В Хибинах наиболее пологим распределением алканов характеризуется нефелин из апатито-нефелиновых руд, а максимально крутым – из массивных хибинитов внешнего кольца.

Как и в породах в целом, вариации соотношений насыщенных УВГ в парагенных минералах и в одном и том же минерале из разных породных

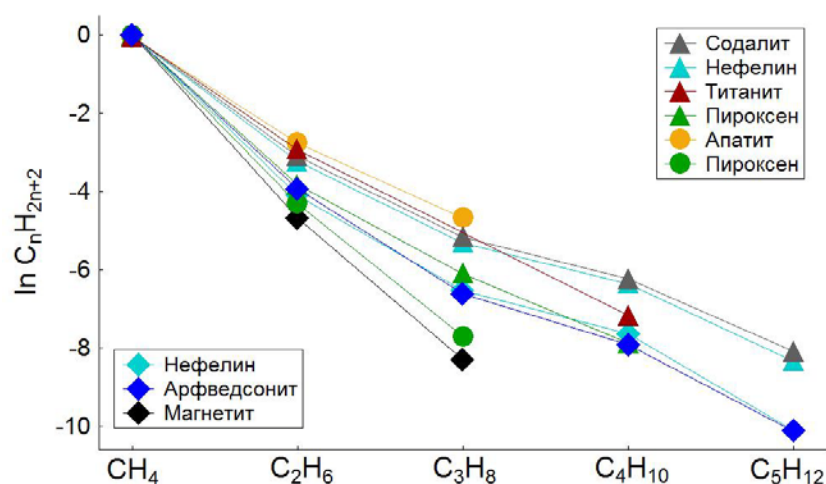


Рис. 5.15. Молекулярно-массовое распределение УВГ в парагенных (значки с одинаковым заполнением) минералах хибинских уртитов

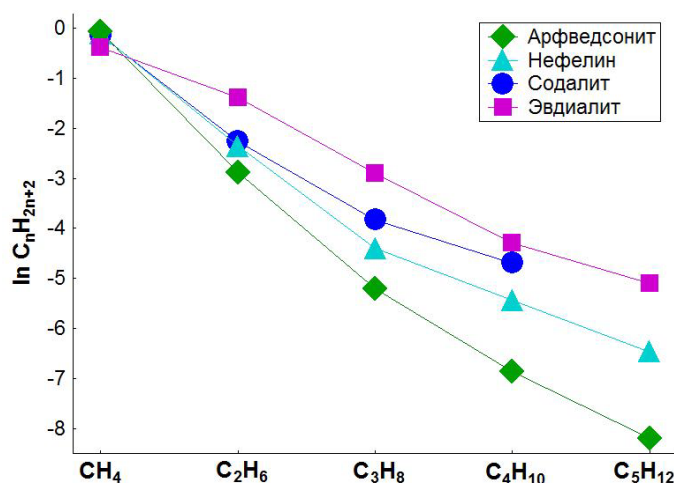


Рис. 5.16. ММР углеводородных азидов в минералах массива Илимауссак (по данным Petersilie & Sørensen, 1970)

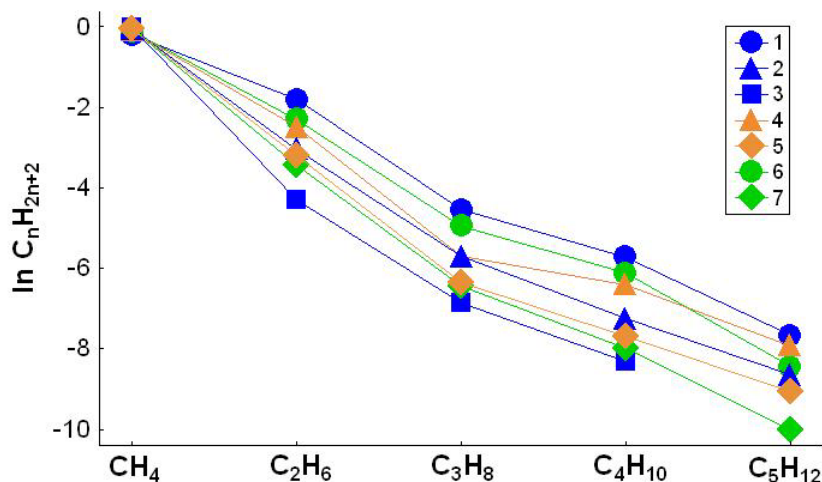


Рис. 5.17. ММР газообразных алканов в ловозерских нефелинах. Породы: 1, 2 и 3 - ювит-уртиты I-4, II-4 и V серии; 4 и 5 - фойяиты II-4 и III-16; 6 и 7 - луювриты I-4 и III серии.

ассоциаций и образцов различного геологического положения свидетельствуют об утяжелении состава алканов по мере снижения температуры и захвата флюидных включений в ходе преобразования первичных магматических минералов и формирования более поздних, с нарастанием интенсивности постмагматических процессов, а также в направлении от массивных хибинитов на периферии и фойяитов ядерной части к центральной кольцевой структуре в Хибинах и с уменьшением глубины в вертикальном разрезе ДК Ловозерского массива.

5.6 Взаимосвязь распределения углеводородных и изотопов благородных газов

В качестве еще одного подхода к решению вопросов генезиса углеводородов в агпаитовых массивах проведено сопоставление распределения УВГ и вариаций изотопного состава гелия и аргона, как признанных геохимических трассеров. Как показано выше (гл. 3 и 4), сформировавшиеся в результате инициированного мантийным плюмом единого девонского импульса магматизма нефелин-сиенитовые и щелочно-ультраосновные с карбонатитами комплексы Кольской провинции существенно различаются газовой составляющей флюидных микровключений в минералах. Первые из них характеризуются необычно высокими для магматических образований концентрациями углеводородных газов и сравнительно низкими отношениями $^3\text{He}/^4\text{He}$, свидетельствующими о потерях флюидами первичной мантийной компоненты. Напоминающая гиперболическую обратная зависимость наблюдается между содержанием метана и изотопно-гелиевым отношением (рис. 5.18).

Для реконструкции условий зарождения и эволюции глубинных углеродсодержащих флюидов обычно используется $\text{C}/^3\text{He}$, реже $\text{C}/^{36}\text{Ar}$ отношения (Marty & Jambon, 1987; Лохов и Левский, 1993; Marty & Tolstikhin, 1998). Под "С" здесь большей частью подразумевается CO_2 , а

величина обоих этих отношений для разных областей мантии в таких случаях достаточно определенно оценивается в интервале $(1-20) \cdot 10^9$.

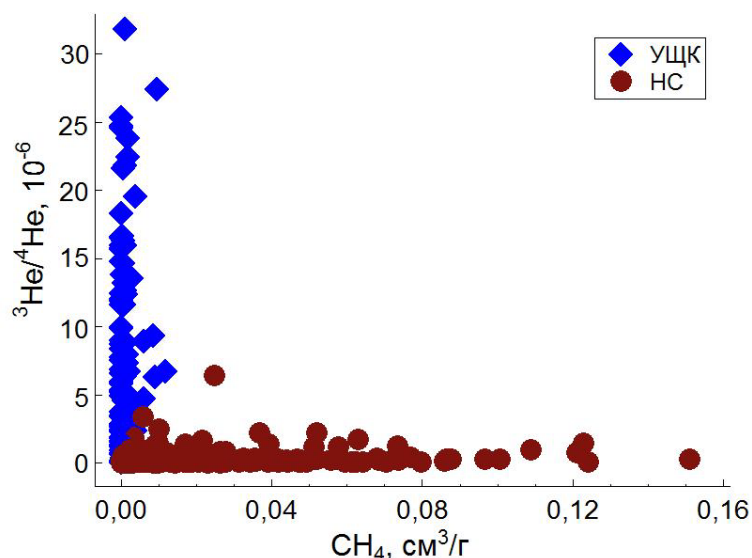


Рис. 5.18. Взаимосвязь концентраций метана и отношения изотопов гелия в породах и минералах щелочно-ультраосновных и нефелин-сиенитовых массивов

Оценить первичные соотношения углеводородных (чаще метана) и изотопов благородных газов во флюидах глубинного абиогенного происхождения сложнее и таких попыток намного меньше. По данным исследований вулканических газов, океанических базальтов и гидротерм, величина $\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ в деплетированной мантии может составлять $(0.7 - 7) \cdot 10^6$ (Jean Baptiste et al., 1991; Jenden et al., 1993). На рисунке 5.19 видно, что

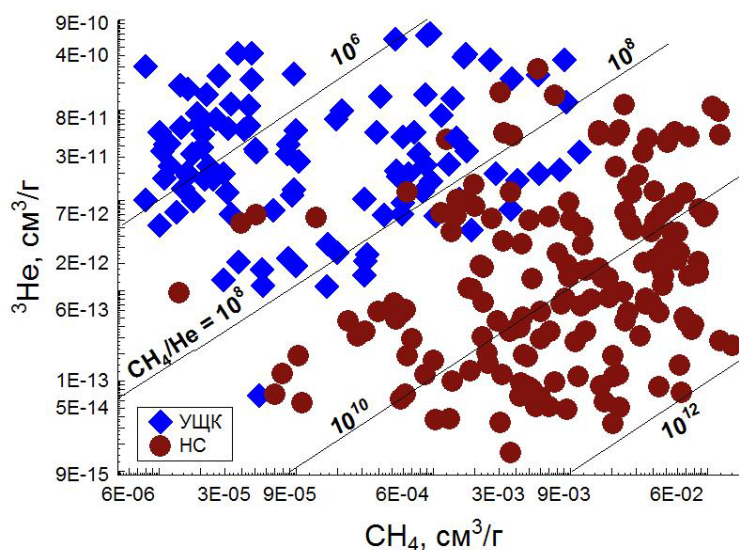


Рис. 5.19. Соотношение концентраций метана и ${}^3\text{He}$
Условные обозначения на рис. 5.18. Наклонные линии - равные отношения $\text{CH}_4/{}^3\text{He}$.

лишь в породах и минералах УЩК комплексов это отношение соответствует мантийным значениям, а в Хибинском и Ловозерском массивах – явно коровое. Величина $\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ отношения определяется вариациями обоих компонентов, причем, в УЩК массивах в несколько большей мере концентрацией метана, а в Хибинском и Ловозерском – ${}^3\text{He}$ (рис. 5.20).

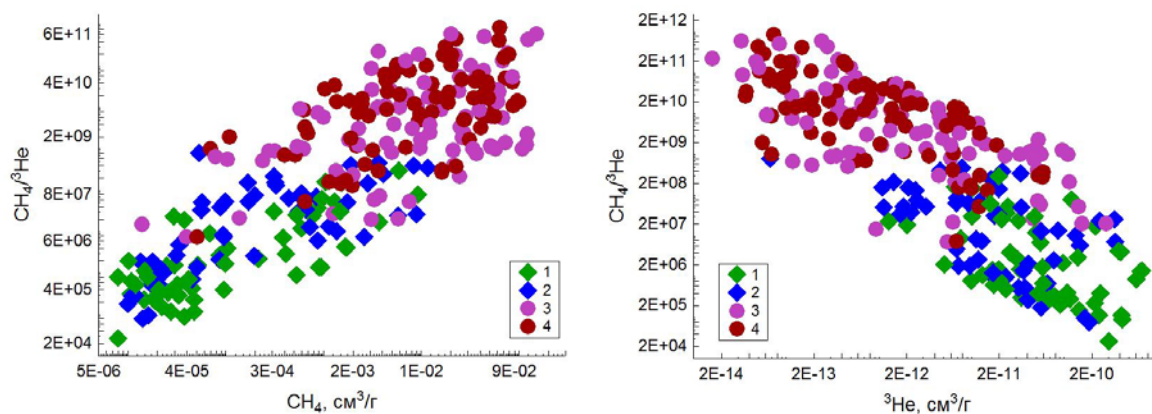


Рис. 5.20. Корреляция отношения $\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ с концентрациями метана и легкого изотопа гелия

Массивы: 1 - Себляврский, Лесная варака, Ковдорский и Турьинский; 2 - Салмагорский, Вуориярви, Озерная варака, Салланлатва и Сокли; 3 – Хибинский; 4 – Ловозерский.

Сопоставление таких индикаторных отношений как $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ и ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ показывает, что положительная корреляция между ними намечается только в Ловозерском массиве (рис. 5.21), где предполагаются максимальные потери первичных флюидных компонентов и наиболее низкие температуры захвата УВГ во включения.

Ранее уже обращалось внимание (Нивин, 2008_{1,2}, 2009₂) на сходный, описанный выше (разделы 4.1 и 5.5) характер вариаций этих газогеохимических показателей по вертикальному разрезу массива (ср. рис. 4.3 и 5.4), согласующийся с молекулярно-массовым распределением более тяжелых алканов.

Установлены также положительная корреляция ОМЭ с обратной величиной концентраций изотопа ${}^{36}\text{Ar}$ (рис. 5.22) и усиление связи концентраций легкого изотопа аргона и углеводородных компонентов по

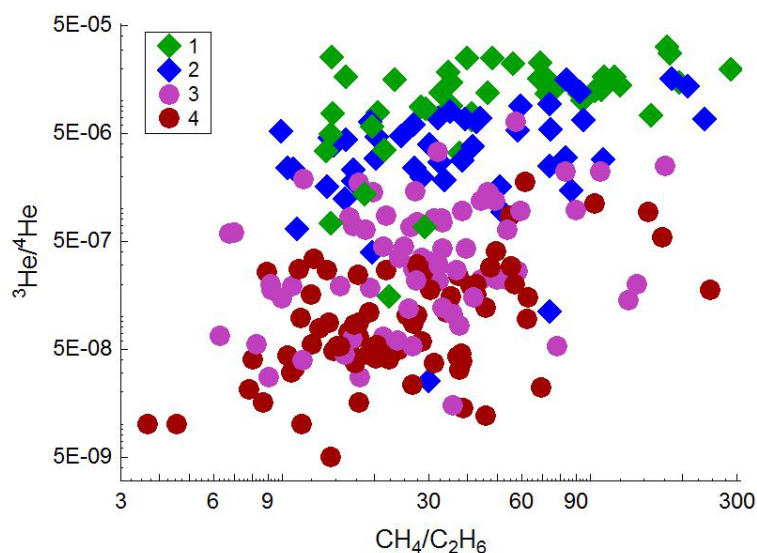


Рис. 5.21. Взаимосвязь $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ и $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношений
Условные обозначения на рис. 5.20.

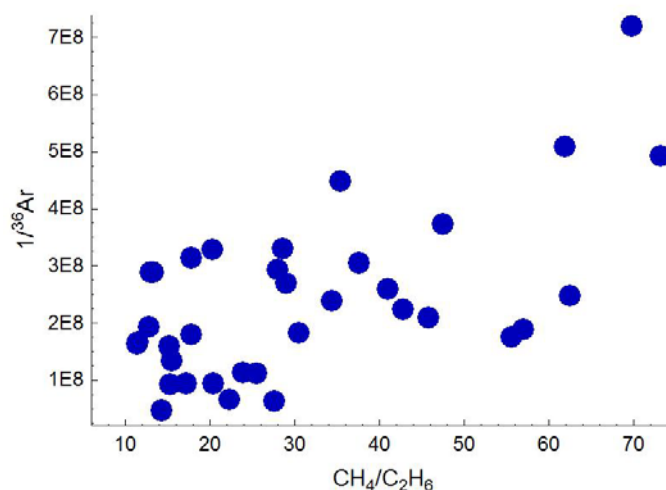


Рис. 5.22. Корреляция газогеохимических показателей пород и минералов
Ловозерского массива

мере увеличения молекулярного веса последних. Так, вычисленные коэффициенты парной корреляции ^{36}Ar составляют 0.45 и 0.59 с метаном и этаном, соответственно, и 0.96 - с пентанами (рис. 5.23).

В газовых включениях главных породообразующих хибинских и ловозерских минералов от клинопироксена к щелочному полевоому шпату и, далее, к нефелину повышается доля высокомолекулярных УВГ и уменьшается отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$. Расчет баланса изотопного состава гелия и аргона в минералах цеолитизированного ювит-уртита показал, что на цеолиты, характеризующиеся наиболее низким по сравнению с ассоциирующими нефелином, содалитом, полевым шпатом и эгирином

$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ и занимающие в этом образце около 20 % объема, приходится лишь 4 % от содержащегося в породе гелия с низким $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношением и 96 % ^{36}Ar при величине $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ около 400.

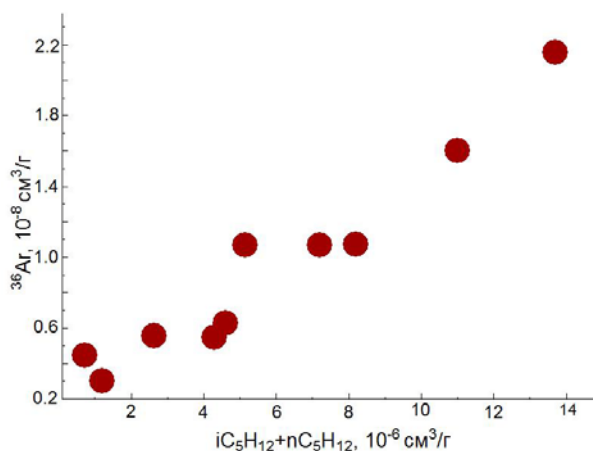


Рис. 5.23. Корреляция концентраций пентанов и атмосферного ^{36}Ar в ОГ пород дифференцированного комплекса Ловозерского массива

Особенности изменения изотопного состава гелия и содержания углеводородных газов в контактовой зоне массива (рис. 5.24) свидетельствуют о явном присутствии в фенитах захваченной мантийной компоненты флюида и более высокотемпературных, по сравнению с породами эндоконтакта, УВГ (Нивин и др., 2005₁; Нивин, 2008₁).

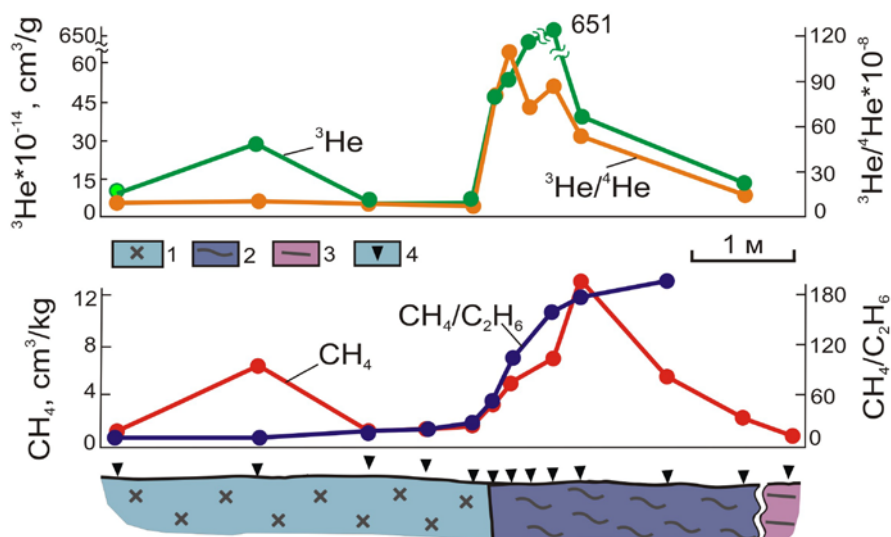


Рис. 5.24. Распределение УВГ и изотопов гелия в зоне контакта Ловозерского массива

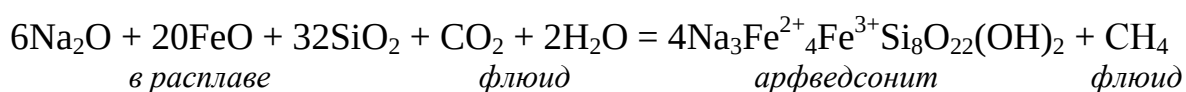
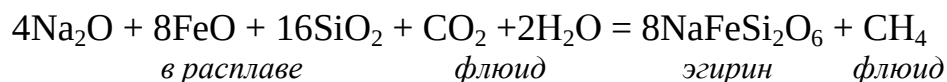
1 – нефелиновые сиениты эндоконтакта; 2 – фениты и фенитизированные гнейсы; 3 – гнейсы неизмененные; 4 – точки отбора образцов.

5.7 Эволюция газовой составляющей нефелин-сиенитовых массивов

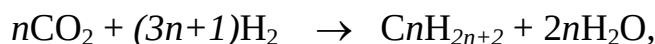
Установленные в ходе собственных исследований и рассмотренные выше закономерности и особенности распределения углеводородных и сопутствующих газовых компонентов в породах и минералах, вместе с имеющимися литературными данными по термобарометрии индивидуальных флюидных включений, изотопному составу углерода, водорода и кислорода и термодинамическому моделированию, позволяют составить представление о механизмах образования и эволюции газовой фазы в щелочных рудно-магматических системах. При этом особенно важно происхождение преобладающих в составе газов углеводородов. Уже сам по себе поликомпонентный состав газов, его широкие вариации, равно как и удельных содержаний в породах и минералах, несогласованности изотопного состава углерода и водорода предполагают полигенность газовой фазы, сложность и многообразие реакций ее формирования.

Наличие первичных, существенно метановых включений в магматических породообразующих минералах Хибинского и Илимауссакского массивов (Beeskow et al., 2006; Krumrei et al., 2007; Graser et al., 2008), характер распределения углеводородных и изотопов благородных газов в зоне контакта Ловозерского массива (рис. 5.24) свидетельствуют о появлении CH_4 во флюиде еще на ранней магматической стадии. Для Хибин такая возможность (хотя и в небольших количествах относительно других компонентов) подтверждается термодинамическими расчетами (Ryabchikov & Kogarko, 2006; Рябчиков и Когарко, 2009_{1,2}). Предполагается, что концентрации H_2 во флюидной фазе, равновесной с кристаллизующимся расплавом, была выше. Основными же компонентами флюида при магматических температурах были H_2O и CO_2 . Причем, судя по изотопному составу благородных газов, вода частично могла быть захвачена щелочным расплавом из вмещающих пород по механизму трансвапоризации. Доля магматического CH_4 в составе газов,

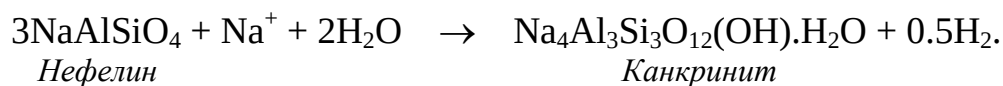
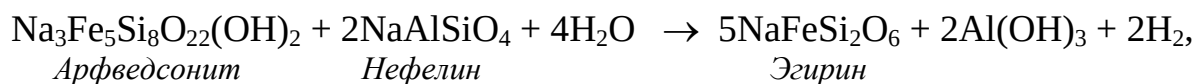
по-видимому, значительнее, чем получается при термодинамическом моделировании, неодинакова как в разных породах, так и в однотипных, но разного геологического положения, и может увеличиваться в ряду наиболее насыщенных УВГ агапитовых массивов от Хибинского к Ловозерскому и Илимауссакскому. Образование метана могло происходить, в частности, при кристаллизации эгирина и арфведсонита по следующим реакциям (Markl et al., 2010):



По мере снижения температуры и увеличения в газовой фазе количества H_2 при благоприятных условиях запускались реакции типа Фишера-Тропша (РТФТ):



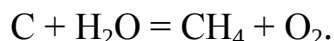
в дальнейшем самоподдерживающиеся за счет выделения тепла. При этом доля гомологов метана в составе продуктов РТФТ должна возрасти при падении температуры в системе. Молекулярный водород, будучи продуктом эволюции магматического флюида (Когарко, 1977; Когарко и др., 1986; Рябчиков и Когарко, 2009_{1,2}), вероятно, генерировался также при взаимодействии железосодержащих минералов алюмосиликатных пород с водой (Рыженко и Крайнов, 1992), в частности, при образовании таких минералов, как эгирин, магнетит, канкринит и цеолиты, например, по реакциям (Potter et al., 1998, 2004):



Катализаторами и промоторами РТФТ могли быть железосодержащие фазы, алюмосиликаты, особенно цеолиты (Лепидус и Локтев, 1986; Ионе и др., 2001_{1,2}; Шарапов и др., 2007) и микропористые водные титано-, ниобо-

и цирконосиликаты, к которым постоянно приурочены скопления битуминозного вещества (Чуканов и др., 2006). С точки зрения каталитического образования углеводородов, по аналогии с отравлением поверхности катализатора в ходе промышленного органического синтеза, объясняется высокое содержание в агпаитовых породах аморфного сажистого углерода, осаждающегося на вероятных минералах-катализаторах (Чуканов и др., 2006).

Однако анализ всей совокупности газогеохимических данных приводит к заключению, что роль РТФТ, как основного процесса образования УВГ, возможно была переоценена, в том числе и нами (Нивин, 2002; Potter et al., 2004; Nivin et al., 2005₂; Нивин, 2006). Так, в качестве еще одного вероятного пути генерации углеводородных газов может рассматриваться взаимодействие воды и ранее образовавшегося графита (Рябчиков и Когарко, 2009_{1,2}):



В свою очередь, реакция образования графита в упрощенном виде выглядит следующим образом (Ермолаева и др., 2008):



Характер распределения в породах и минералах алканов и H_2 , изотопный состав углерода и водорода, данные микротермобарометрии и оценки окислительно-восстановительного потенциала предполагают, что синтез из исходных H_2 и CO_2 мог быть лишь частью сложного многостадийного процесса образования углеводородов, включающего реакции окисления и дегидрогенизации, гетерогенно-каталитической полимеризации и конденсации и протекающего в достаточно широком поле меняющихся термодинамических параметров (Лapidус, Локтев, 1986; Руденко, Кулакова, 1986; Готтих и др., 2006), но преимущественно на постмагматическом этапе становления массивов (Нивин, 2009₃, 2011). В ходе таких превращений, наиболее интенсивных, по-видимому, в зонах циркуляции метеорных вод, могли одновременно получаться как летучие,

так и нелетучие (продукты уплотнения по (Руденко, Кулакова, 1986) углеродистые вещества. К последним, наряду с упомянутым выше аморфным углеродом, можно отнести, например, наблюдаемые в лопаритовых рудах верхней части дифференцированного комплекса Ловозерского массива многочисленные микровыделения твердого органического вещества, развитые в интерстициях и по трещинам спайности минералов. И не случайно в породах центральной части именно этих рудных горизонтов установлены (Нивин, 1991₁) максимальные для массива валовые концентрации некарбонатного углерода (до 0.08 мас. %). Здесь же чаще всего наблюдаются обычно пленочного типа практически неизученные микроскопические выделения предположительно жидких битумоидов. Если верна идея о существовании в щелочных расплавах элементоорганических соединений (Чуканов и др., 2006; Зубков, 2007), наиболее интенсивное их разложение можно ожидать опять же в зонах смешения магматического флюида и метеорных вод. Не исключается поступление с поверхностными инфильтрационными водами некоторого количества биогенного органического вещества, что отразилось в изотопном составе углерода метана в Хибинах (Beeskow et al., 2006). Растворенный в этих водах воздух послужил источником, по крайней мере, части обнаруживаемых в составе окклюдированных газов азота и кислорода, а также аргона с низким отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$.

Установленная эволюция состава УВГ в ходе консолидации щелочных массивов, заключающаяся в нарастании роли высокомолекулярных компонентов согласуется с более быстрым уменьшением растворимости последних, по сравнению с метаном, в воде при снижении температуры (Крайнов и др., 2012 и ссылки в этой работе) и с распределением конденсированного органического вещества, макропроявления которого в большинстве случаев наблюдаются среди наиболее поздних минеральных ассоциаций и отлагаются на завершающих

стадиях гидротермального процесса (Флоровская и др., 1968; Иванюк и др., 1996; Чуканов и др., 2006; Ермолаева и др., 2008).

Часть тяжелых газо- и парообразных углеводородов флюидных включений в минералах, особенно в породах повышенной радиоактивности, могла возникнуть за счет радиолиза метана. Сравнение состава алканов в хибинском и ловозерском лопарите, в лопаритовых рудных залежах верхней и нижней зон дифференцированного комплекса Ловозерского массива показывает, что вклад таких ТУВГ в их общий баланс, по-видимому, незначителен. А вот доля H_2 , образовавшегося при радиолизе воды и, в меньшей степени, метана, видимо, заметно больше. Предполагается, что еще больше молекулярного водорода генерировалось при окислении и дегидрогенизации УВГ. Этот водород захватывался во флюидные включения наряду с оказавшимся избыточным при РТФТ магматическим и возникшим при постмагматических преобразованиях минералов.

При окислении углеводородных газов образовался и CO_2 с углеродом, изотопно более легким, чем в сосуществующем метане.

Постоянно обнаруживаемый в окклюдированных газах азот, очевидно, являются смесью магматического, растворенного в палеометеорных водах атмосферного и «методического». Два последних источника, а также радиолиз воды обусловили незначительные количества кислорода в окклюдированных газах.

ГСВ, с учетом вариаций их состава и динамики выделения, а также продолжающейся геодинамической и сейсмической активности Хибинского и Ловозерского массивов, по-видимому, представляют собой смесь в варьирующих пропорциях газов из нескольких источников. Это газы (а) оставшиеся в микротрещинах при консолидации массивов захвата флюидными включениями и потерь в процессе дегазации, (б) просачивающиеся из глубоких частей массивов или остаточных промежуточных магматических очагов, где они до настоящего времени

могут генерироваться по РТФТ и (в) образующиеся за счет механо-химических реакций и частичного высвобождения ОГ в условиях постоянно изменяющегося напряженно-деформированного состояния породного массива. В некотором смысле похожие взгляды на происхождение свободных газов Хибин ранее высказывались Г.И. Войтовым с соавторами (1990, 1991, 1992).

Особенности локализации и выделения, характер взаимосвязи состава и содержания морфологических типов газовой фазы в нефелин-сиенитовых массивах позволяют предполагать, что диффузно-рассеянные газы, будучи в определенной степени переходными между ОГ и ГСВ по нахождению в породах, являются таковыми и по генезису. Возможно, более значительная, по сравнению со свободными, часть ДРГ образовалась непосредственно при формировании массивов, а также после их консолидации в результате механической активации пород.

Глава 6. ГЕОХИМИЯ ГАЗОВ МАФИТОВЫХ И УЛЬТРАМАФИТОВЫХ ПОРОД

Традиционно газовой фазе основных и ультраосновных пород Кольского полуострова, не относящихся к УЩК массивам, внимания уделялось не заслуженно мало (Икорский и др., 1992). В последние полтора десятилетия были предприняты попытки хотя бы частично восполнить этот пробел (Нивин и Чащин, 1996; Нивин и др., 2002, 2003_з, 2004, 2005_{3,4}, 2009₁; Nivin et al., 2005₁; Нивин, 2009₁).

6.1 Газовая составляющая пород гипербазит-базитовых комплексов разных формаций и степени рудоносности

С целью газогеохимической типизации комплексов различной продуктивности в отношении медно-никелевого оруденения было предпринято изучение распределения микровключенных газов в породах и рудах шести комплексов пород (Нивин, Чащин, 1996). Из них наиболее рудоносным является Печенгский комплекс габбро-верлитовой формации, с которым связаны многочисленные месторождения и проявления медно-никелевых руд. Менее продуктивны Аллареченский, Мончегорский и Ловнозерский комплексы, соответственно гипербазитовой, перидотит-пироксенит-габброноритовой и лерцолит-вебстерит-габброноритовой формаций. Для клинопироксенит-верлитовой формации характерны незначительные проявления медно-никелевых руд, локализованных в Нясюккско-Райненчоррском комплексе. В большей мере этой формации присуще титаномагнетитовое оруденение с апатитом, связанное с массивами Порьяреченского комплекса. Извлечение газов из образцов осуществлялось путем их механического измельчения, анализ – хроматографический.

В целом, полученные результаты по составу и содержанию ОГ (табл. 6.1) оказались сопоставимы с аналогичными показателями основных и ультраосновных пород других регионов (Агафонов и др., 1976; Дюжиков, Фридман, 1987; Додин и др., 1987; Неручев, 1989). Средняя

газонасыщенность пород отдельных комплексов варьирует от 1.3 до 4.7 см³/кг, а максимальная (перидотит Печенгского комплекса) достигала 17.7 см³/кг. Главные компоненты в составе газов – Н₂, N₂ и СН₄. На 1 – 2 порядка ниже концентрации гелия и С₂Н₆, еще на порядок меньше содержания более тяжелых (до бутанов) УВГ. Иногда в незначительных количествах фиксируются оксид и диоксид углерода.

Таблица 6.1
Содержание и состав газов в породах ультрамафит-мафитовых комплексов

Комп-лекс	К.о.	Содержание, см ³ /кг			Состав, об. %					
		мин.	макс.	средн.	He	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ -C ₄
ПЧ	11	1.73	17.70	4.73	0.04	39.2	45.8	9.9	0.06	0.014
АЛ	9	1.64	10.06	3.58	0.24	55.4	14.9	29.0	0.35	0.036
МН	13	0.86	6.00	2.74	0.77	61.8	26.4	2.8	0.10	0.031
ЛВ	9	1.25	5.95	2.71	0.44	59.0	36.0	4.5	0.07	0.016
НС	16	0.43	3.17	1.67	0.46	50.3	35.3	13.5	0.36	0.046
ПР	13	0.45	4.47	1.32	0.42	33.2	36.4	28.4	0.90	0.063

Комплексы: ПЧ - Печенгский, АЛ – Аллареченский, МН – Мончегорский, ЛВ - Ловнозерский, НС – Нясюккско-Райненчоррский, ПР – Порьяреченский. К.о. – количество образцов.

Преобладающий метано-азотно-водородный состав газов (Мончегорский, Ловнозерский и Нясюккско-Райненчоррский комплексы) меняется на азотно-метано-водородный в Аллареченском и метано-водородно-азотный в Печенгском и Порьяреченском комплексах. Наиболее примечательной особенностью полученных данных является закономерное уменьшение среднего общего газосодержания пород по мере снижения продуктивности комплексов в отношении медно-никелевого оруденения (табл. 6.1., рис. 6.1).

Породы Печенгского комплекса, наряду с максимальной общей газонасыщенностью, отличаются наибольшей концентрацией азота и минимальной – гелия и тяжелых УВГ. Аллареченский комплекс характеризуется наиболее низким содержанием азота и высоким - углеводородных газов. Максимальная доля He и H₂ в составе газов наблюдается в породах Мончегорского комплекса. Наименее

газонасыщенным породам интрузий р. Порья свойственны наиболее высокие относительные концентрации ТУВГ.

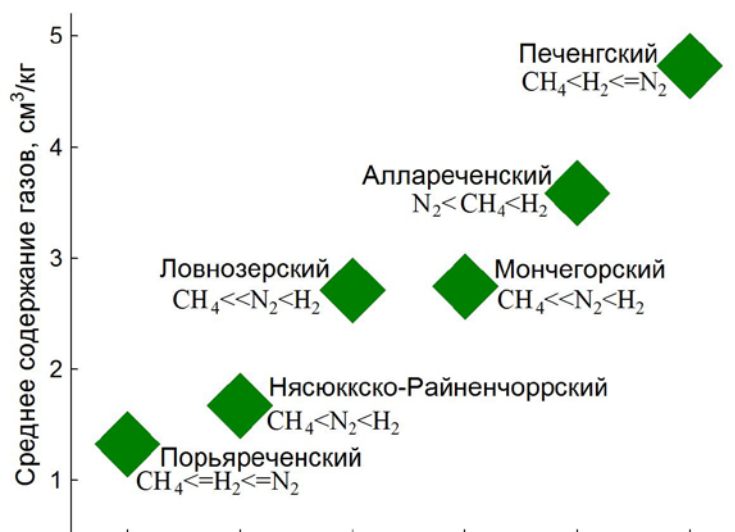


Рис. 6.1. Средние удельные содержания и соотношения главных компонентов окклюдированных газов в породах мафит-ультрамафитовых комплексов

В таблице 6.2 приведены газогеохимические данные по типам пород и руд, характеризующие "межформационные" особенности газовой фазы и свидетельствующие о слабой дифференциации безрудных пород по составу (метано-азотно-водородному) газов. Наиболее газонасыщенными из пород оказались оливиниты и медно-никелевые руды. Последние отличаются также метано-водородно-азотным составом газов и минимальным содержанием углеводородных компонентов. Кроме того, в жильных рудах Мончегорского комплекса обнаруживаются значительные количества CO_2 (до $3.6 \text{ см}^3/\text{кг}$). Титаномагнетитовые руды, напротив, выделяются минимальным общим газосодержанием и наибольшей концентрацией углеводородных газов в составе газовой фазы. В однотипных породах из разных комплексов сохраняется, в основном, тенденция расположения в тот же ряд по степени общей газонасыщенности, что и в выборках, объединяющих разные типы пород каждого комплекса (табл. 6.1). Например, среднее содержание газов в перидотитах Печенгского, Аллареченского и Порьяреченского комплексов уменьшается соответственно от 6.0 до 2.7 и $1.5 \text{ см}^3/\text{кг}$.

Таблица 6.2

Среднее содержание и состав газов в разных типах пород и руд

Порода	К.о.	Содерж., см ³ /кг	Состав, об.%					
			He	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ -C ₄
Оливинит	8	3.83	0.30	51.7	23.6	23.7	0.30	0.023
Перидотит	16	3.37	0.16	41.9	38.1	19.6	0.28	0.031
Пироксенит	21	1.59	0.81	60.1	29.4	9.2	0.38	0.060
Серпентинит	4	3.06	0.03	55.4	33.4	11.1	0.08	0.012
Габбро	10	2.04	0.38	54.3	32.6	10.0	0.16	0.016
МНР	7	3.58	0.55	34.3	57.9	7.1	0.10	0.011
ТМР	4	1.15	0.27	27.2	37.1	33.8	1.51	0.073

МНР – медно-никелевая руда; ТМР – титаномagnetитовая руда

Таким образом, еще раз подтвердились выводы ряда исследователей о восстановительных условиях образования базит-гипербазитов и связанного с ними оруденения. Повышение потенциала кислорода минералообразующей среды происходит при формировании жильных медно-никелевых руд. При качественно одинаковом химическом составе газов породы каждого из рассматриваемых комплексов отличаются соотношением индивидуальных газовых компонентов, т.е. имеют свою газогеохимическую специфику.

По аналогии с рудными базит-гипербазитовыми формациями Норильского региона (Неручев, 1989), по соотношению главных компонентов газовой фазы изученные комплексы Кольской провинции могут быть расположены в следующем порядке по мере увеличения глубины становления: Порьяреченский – Аллареченский – Печенгский – Нясюкско-Райненчоррский – Ловнозерский – Мончегорский.

Результаты выполненных по типам и комплексам пород корреляционного и кластерного анализов недостаточно надежны из-за малого объема выборок, однако некоторые тенденции все же можно отметить. Так, между содержанием индивидуальных газов в большинстве случаев выявлена положительная корреляция. Наиболее тесно взаимосвязаны углеводороды. Водород обычно лучше коррелируется с гомологами метана, чем с метаном. Преобладающий в составе газов

Печенгского комплекса азот сильнее связан с пропанами, а водород - с гелием, причем последняя связь отрицательная. Примечательна прямая корреляция азота и гелия в породах Мончегорского комплекса.

Для 48 образцов сопоставлялись содержание газовых компонентов и химический состав пород. В выборках от 7 до 20 образцов каждая установлены значимые (при 5% доверительной вероятности) положительные коэффициенты парной корреляции, например общей газонасыщенности и концентраций рудогенных элементов в породах отдельных комплексов: H_2 – CuO и V_2O_5 , N_2 - TiO_2 и CuO в перидотитах, H_2 - NiO , N_2 - NiO , CH_4 - TiO_2 , сумма газов - CuO в габброидах, N_2 - Cr_2O_3 , CH_4 - NiO и CuO , C_2H_6 - CuO , сумма газов - CuO в пироксенитах. Отрицательная корреляция выявлена в ряде выборок между содержанием газовых компонентов и SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O .

Таким образом, газосодержание может являться одним из факторов, определяющих продуктивность изученных комплексов в отношении медно-никелевого оруденения, а состав газов отражает их рудную специализацию.

6.2. Окклюдированные газы и дисперсный углерод в породах Федорово-Панского интрузива

Платиноносный расслоенный Федорово-Панский интрузив (ФПИ) характеризуются, в общем, низким газосодержанием пород (Нивин и др., 2002). Средняя для 91 изученного образца концентрация газов составляет $1,76 \text{ см}^3/\text{кг}$. Относительно более газонасыщенными оказались метагаббро ($3,15 \text{ см}^3/\text{кг}$). Состав газовой фазы можно определить как углеводородно-азотно-водородный (табл. 6.3). В качестве микрокомпонента постоянно присутствует гелий. Из углеводородных газов резко преобладает метан. Нориты отличаются наиболее высокой долей в газовой составляющей азота и гелия, габбронориты – водорода, метагаббро – бутан-пропанов, габбро-пегматиты – метана и этана. Оксид и диоксид углерода в

количествах от 0,004 до 0,05 см³/кг обнаружены лишь в единичных образцах.

Таблица 6.3

Средний состав¹⁾ окклюдированных газов в породах ФПИ

Порода	К.о. ²⁾	He	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ C ₄ ³⁾
Норит	12	0,10	65,1	32,4	2,2	0,054	0,020	0,027
Габбронорит	23	0,02	79,3	19,5	1,1	0,044	0,004	0,009
Габбро	16	0,04	72,4	20,9	6,5	0,047	0,006	0,007
Метагаббро	7	0,08	77,4	18,5	3,9	0,072	0,016	0,043
Габбро-пегматит	2	0,02	59,7	24,4	15,7	0,095	0,032	0,011
Габбро лейкократовое	29	0,04	69,5	25,5	4,9	0,049	0,009	0,009
Анортозит	2	0,02	76,1	23,1	0,9	0,059	0,010	0,013

¹⁾ Состав пересчитан на "безвоздушную" смесь постоянно присутствующих компонентов. ²⁾ Количество образцов. ³⁾ C₃H₈ + C₃H₆ + iC₄H₁₀ + nC₄H₁₀ + aC₄H₈ + ΣC₄H₈.

По данным статистического анализа, из всех газовых компонентов наиболее тесно взаимосвязаны УВГ, причем, коэффициенты корреляции (положительные) предельных и непредельных углеводородов в каждом ряду выше, чем между компонентами из разных рядов. Слабая положительная корреляция характерна для N₂ и УВГ (кроме CH₄). Чтобы выявить возможные связи газогеохимических параметров с рудной минерализацией изученные породы по комплексу признаков, включая прямые определения таких компонентов, как Cu, Ni, S, Pt и Pd, были разделены на три группы: «безрудные», «слабо оруденелые» и «рудные». Обнаружилось закономерное увеличение от первой группы к третьей содержания гелия и метана (табл. 6.4). Кроме того, рудные породы отличаются повышенными концентрациями тяжелых углеводородных газов, а также более высокой долей He, CH₄, C₃C₄, N₂ и наименьшей - H₂ в составе газов. Ранее (Докучаева и Припачкин, 1993) также отмечались повышенные содержания УВГ и гелия в оруденелых лейкогаббро и габброноритах ФПИ по сравнению с мезократовыми габброноритами, не содержащими комплексного оруденения. Именно в рудных горизонтах массива отмечаются наиболее интенсивные автометаморфические преобразования под воздействием остаточных флюидов (Рундквист, 1999).

Таблица 6.4

Средние содержания газовых компонентов в породах ФПИ с различной степенью оруденения

Породы*)	К.о.	Удельная концентрация, см ³ /кг					
		He	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ C ₄
БР	29	0,00018	1,19	0,49	0,009	0,00046	0,00009
СО	20	0,00024	1,44	0,51	0,014	0,00052	0,00010
Р	28	0,00164	1,10	0,39	0,062	0,00069	0,00016

* БР – безрудные, СО – слабо оруденелые, Р – рудные.

В выборках от 15 до 45 образцов выявлены статистические взаимосвязи газовых компонентов с рядом рудо-и петрогенных элементов (рис. 6.2).

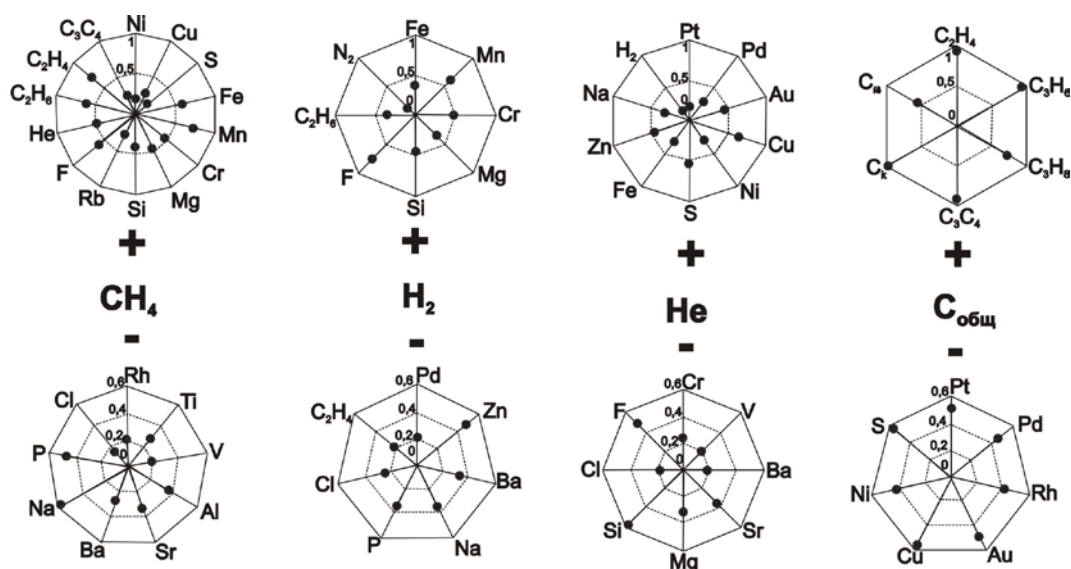


Рис. 6.2. Взаимосвязь содержаний газовых компонентов, углерода и других химических элементов

Залитыми кружочками на лучах диаграмм показаны коэффициенты парной корреляции.

Кроме показанных на рисунке, значимые (при 90 % доверительной вероятности) положительные коэффициенты парной корреляции установлены между следующими компонентами или их соотношениями: He - Fe₂O₃, He - Cu/Ni; N₂ - Zr, N₂ - Ti; C₂H₆ - Fe, C₂H₆ - F, C₂H₆ - Cu/Ni; C₃C₄ - Cu, C₃C₄ - Mg, C₃C₄ - Cu/Ni; CO - Cu, CO - Mg, CO - Cu/Ni, а также между процентной долей гелия в составе газов и Cu, Ni, S, Au, Pd, Rh, Zn, Fe₂O₃, относительным содержанием азота и Ba, P. Отрицательная корреляция обнаружена между концентрациями N₂ и Pd, C₂H₄ и Mn, C₃+C₄

и Y, Sr, Na, между CO и Al, относительным содержанием CH_4 и V, Sr, Ti, P. Не все из выявленных взаимосвязей пока поддаются удовлетворительной интерпретации. Однако подтверждается прямая связь комплекса рудогенных элементов с гелием и, в меньшей степени, с УВГ, явное тяготение восстановленных газовых компонентов к элементам группы железа (Fe, Mn, Cr). Гелий и УВГ коррелируют со степенью дифференциации магмы, если показателем таковой считать отношение Cu/Ni .

Водород часто рассматривается в качестве мантийного компонента в мафитах и, особенно, ультрамафитах, а преобладание его в газовой фазе, как в ФПИ, может служить показателем кристаллизации пород на мантийных и абиссальных уровнях (Неручев, 1989). Кристаллизация же пород ФПИ судя по ряду петрологических и петрохимических данных (Докучаева, 1994; Латыпов и др., 1999_{1,2}) происходила в гипабиссальных условиях. Поэтому и по отсутствию корреляции с микровключенным гелием, слабой положительной взаимосвязи с предельными и отрицательной - с некоторыми непредельными УВГ предполагается, что, по крайней мере часть водорода могла образоваться на позднемагматической и автометаморфической стадиях формирования интрузива за счет гидратации пород и окисления железосодержащих силикатов с выделением магнетита (Abrajo et al., 1988). В породах ФПИ посткумулусное окисление оливина с выделением пылевидной сыпи магнетита постоянно фиксируется петрографическими наблюдениями. Дополнительным источником H_2 здесь могли служить также минералы платиновых металлов. Из общей химии известно, что металлическая Pt может адсорбировать на 1 объем до 100 объемов H_2 , а Pd - до 900. И, хотя сплавы Pd и Pt в ФПИ относительно редки, возможно, ранние фазы этих металлов были в значительной степени представлены именно сплавами, которые на завершающих стадиях рудного процесса были преобразованы в висмuto-теллуриды, определяющие современный облик оруденения.

В результате тех же реакций окисления и комбинации их с процессами типа Фишера-Тропша, по аналогии с другими сходными обстановками (Jeffrey et al., 1988; Larsen et al., 1992; Scherwood-Lollar et al., 1993; Marty & Jambon, 1987), мог возникнуть весь набор фиксируемых углеводородных компонентов в породах ФПИ. Во многих отношениях эталонном Скаергаардском интрузиве CH_4 -содержащие флюиды были захвачены плагиоклазом, апатитом и кварцем на позднемагматической стадии кристаллизации при температуре 655-770 °C и летучести кислорода несколько ниже кварц-фаялит-магнетитового буфера (Larsen et al., 1992). Отличающиеся максимальной газонасыщенностью амфиболизированные габброиды ФПИ (метагаббро) образовались в процессе автометаморфизма под воздействием флюидной фазы при температурах 700-400 °C и давлениях до 2 кбар (Рундквист, 1999). Предполагая, что окисление, наряду с железом, и других металлов с переменной валентностью приводит к образованию водорода и способствует формированию углеводородных газов, можно объяснить отсутствие прямой корреляционной связи между H_2 и CH_4 и в то же время наличие таковой между каждым из этих компонентов и Fe, Mn, Cr, концентрирующимися главным образом в ильмените и магнетите, а также повышенные средние содержания УВГ в породах с окисдно-сульфидной рудной минерализацией.

Установленные в ФПИ взаимосвязи газовых и рудогенных компонентов нельзя считать случайными или исключительными. По-видимому, они отражают достаточно распространенное, хотя и по-разному проявляемое, участие восстановленной флюидной фазы в формировании рудной минерализации базит-гипербазитовых массивов (Нивин и Чашин, 1996; Аплонов и Додина, 1999; Дистлер и др., 1999; Конников и др., 1999). При анализе рис. 6.2 можно предположить, что наиболее информативными в качестве индикаторов рудной минерализации должны являться такие соотношения газовых компонентов, как He/H_2 и

He/CH₄. И действительно, рассчитанные коэффициенты парной корреляции (положительные) между каждым из этих отношений и концентрациями, например, Pd, соответственно составляют 0,41 и 0,36; Pt – 0,34 и 0,18; Rh – 0,43 и 0,61; Au и 0,47 и 0,52; Cu – 0,75 и 0,55; Ni – 0,43 и 0,28.

Содержания в разных типах пород двух форм рассеянного углерода приведены в таблице 6.5. В целом, концентрации данного элемента в ФПИ несколько выше кларковых. Преобладает карбонатная форма его нахождения. Из изученных пород наибольшими средними концентрациями выделяются метагаббро и лейкократовое габбро. Рудные породы характеризуются пониженными содержаниями карбонатного углерода и повышенными - восстановленного. Выявлена положительная корреляция $C_{\text{общ}}$ и $C_{\text{к}}$ с ТУВГ (особенно тесная с непределельными), а отрицательная - с долей водорода в составе газовой фазы, S, Ni, Co, Cu, Pt, Pd, Rh (рис. 6.2).

Таблица 6.5

Содержание углерода (мас.%) в породах Федорово-Панского интрузива

Порода	К.о.	$C_{\text{нк}}$ (некарбонатный)			$C_{\text{к}}$ (карбонатный)		
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.
Норит	8	0,004	0,049	0,013	0,004	0,043	0,028
Габбронорит	25	0,002	0,016	0,007	0,003	0,071	0,033
Габбро мезократовое	12	0,002	0,017	0,007	0,001	0,064	0,039
Лейкогаббро	2	0,018	0,020	0,019	0,049	0,057	0,053
Метагаббро	5	0,005	0,034	0,014	0,008	0,496	0,115

Низкое, в целом, содержание летучих в породах ФПИ, вероятно, объясняется интенсивной дегазацией расплавов на разных этапах его становления в гипабиссальных условиях и в длительное время существовавшей обстановке тектонической активности вмещающей рамы (Митрофанов и др., 1995₂).

Наличие пространственной связи углеводородных газовых компонентов, образовавшихся на поздних стадиях становления массива, и некарбонатной формы рассеянного углерода с одной стороны и комплексной рудной минерализации - с другой, позволяет предполагать

существование между ними также генетической связи и может служить дополнительным аргументом в пользу посткумулусного формирования оруденения ФПИ (Латыпов и др., 1999_{1,2}).

6.3. Распределение флюидных компонентов в породах Западно-Панского массива

В породах ЗПМ, являющегося центральным блоком Федорово-Панского интрузива, изучено (Нивин и др., 2005₄, 2009₁) содержание широкого спектра летучих компонентов, выделенных в процессе ступенчатого нагревания образцов, краткая характеристика которых приведена в таблице 6.6. Практически во всех из них сохранились первично-магматические структуры - гипидиоморфнозернистая или пойкилитовая. Суммарное содержание постмагматических минералов в образцах не превышает 20 % по объему. Как и в предыдущих случаях, с некоторой долей условности породы разделены на рудные, слабо оруденелые и безрудные, содержащие, соответственно, > 1 , от 0.1 до 1 и < 0.1 г/т металлов платиновой группы.

Главной составляющей флюидной фазы (от 90 до 99 % в мольном выражении) является вода. Далее, в порядке убывания, следуют H_2 , H_2S , CO_2 , SO_2 , CO , CH_4 и N_2 . Кроме перечисленных постоянно присутствующих компонентов, иногда обнаруживаются в незначительных количествах окислы азота, этан и этилен. Прямой зависимости содержаний газов и воды от степени постмагматических изменений пород не наблюдается. Слабая корреляция намечается лишь между концентрацией метана и содержаниями амфибола и соссюрита.

Рудоносные породы, в целом, отличаются более высокими концентрациями практически всех флюидных компонентов (рис. 6.3). При этом максимальные различия между рудными и безрудными породами наблюдаются в содержаниях H_2S , SO_2 и CH_4 , особенно на второй и третьей ступенях пиролиза (в температурном интервале 250 – 650° С), когда происходит вскрытие большей части флюидных включений. В этом же

Характеристика образцов ЗПМ

Порода ¹⁾	ГР ²⁾	Минералы ³⁾ (об. %)			
		КМ	ИКМ	ПМГ	СФ
Норит** среднезернистый	НРГ	ЭН (40) ПЛ (45)		АМФ (9) СОС (5)	(1)
Габбронорит** среднезернистый	То же	ПЛ (50) ЭН (30)	АВГ (17) КВ (1)	АМФ (<1) СОС (<1)	(2)
Габбро** среднезернистое, амфиболизированное	- « -	ПЛ (70)	АВГ (10) КВ (2) ЭН (1)	АМФ (10) СОС (5) ОКС (1)	(1)
Габбро** амфиболизированное	- « -	ПЛ (75)	КВ (5)	АМФ (10) СОС (8)	(2)
Габбро** кварцевое, среднезернистое	- « -	ПЛ (65) ЭН (3)	АВГ (17) КВ (10)	АМФ (5) БТ (<1)	(1)
Габбро** среднезернистое	- « -	ПЛ (75)	АВГ (5) КВ (4)	АМФ (10) СОС (5) БТ (<1)	(1)
Габбронорит* мелкозернистый	- « -	ПЛ (40) ЭН (25) АВГ (17)	КВ (1)	АМФ (10) СОС (7)	(<1)
Анортозит* среднезернистый	ВРГ	ПЛ (80)	КВ (<1)	СЕР (5) СОС (5)	(<1)
Габбронорит оливинсодержащий, мелкозернистый	То же	ПЛ (65) ЭН (15) АВГ (10) ОЛ (5)	АВГ (5)	АМФ (<1) СОС (<1)	Е.з.
Габбронорит мелкозернистый	НРГ	ПЛ (60) ЭН (25) АВГ (15)	КВ (1)	АМФ (5) СОС (<1) БТ (ед.з.)	Е.з.
Габбронорит мелкозернистый	То же	ПЛ (55) ЭН (22) АВГ (20)	КВ (1)	АМФ (2) СОС (<1)	Е.з.
Анортозит мелкозернистый	ВРГ	ПЛ (90)	КВ (ед.з.)	СЕР (4) СОС (3) БТ (3)	

¹⁾ рудная**, слабо оруденелая*, безрудная; ²⁾ горизонт расслоенный нижний (НРГ) и верхний (ВРГ); ³⁾ кумулуса (КМ), интеркумулуса (ИКМ), постмагматические (ПМГ) и сульфиды (СФ); ПЛ – плагиоклаз (лабрадор-битовнит), ЭН – энстатит, АВГ – авгит, КВ – кварц, ОЛ – оливин, АМФ – амфиболы (преимущественно тремолит-актинолитового и антофиллит-жедритового рядов), СОС – соссюритовый тонкозернистый агрегат, развивающийся по плагиоклазу, БТ – биотит, ОКС – оксиды железа и титана, СЕР – серицитовый тонкозернистый агрегат (по плагиоклазу). Е.з. - единичные зерна.

интервале увеличивается контраст и по другим газам, например, CO_2 , средняя концентрация которого в рудах на второй ступени на порядок выше (табл. 6.7).

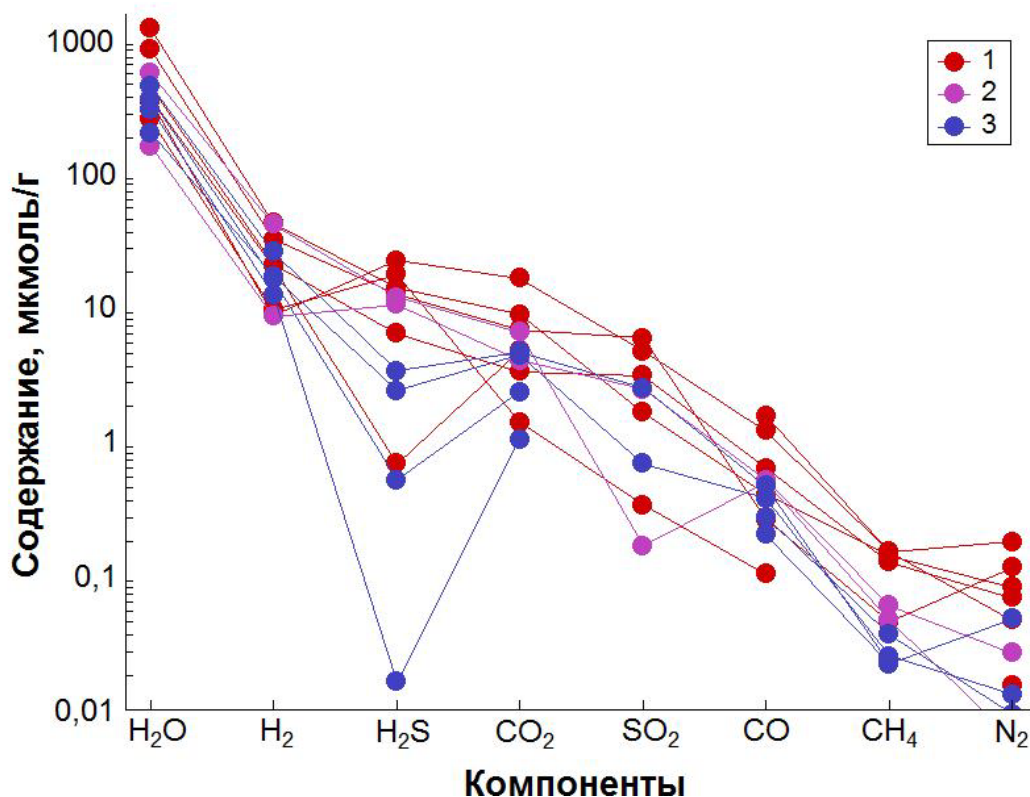


Рис. 6.3. Содержание летучих компонентов в продуктах пироллиза рудных (1), слабо оруденелых (2) и безрудных (3) пород ЗПМ

По мере повышения температуры пироллиза состав “сухой” (без учета воды) газовой смеси изменяется от существенно углекислого до сероводородно-водородного в рудах и углекисло-водородного в безрудных породах. Слабо оруденелые породы занимают промежуточное положение по содержанию и составу флюидной фазы. На графике в координатах $\text{H}:\text{C}:\text{O}:\text{S}$ рудные породы отличаются не только намного более высоким содержанием серы во флюидной фазе, но и значительным уменьшением доли углерода относительно водорода и кислорода от 2 и 3 к 4 и 5 ступеням нагрева (рис. 6.4). Это можно объяснить связыванием воды минералами в процессе аутометаморфических преобразований, начинающихся при температуре около 750°C (Рундквист, 1999).

Основное количество H_2O , H_2S , SO_2 и N_2 выделяется при температурах от 650 до 1050°C (в рудах – от 450°C), CO_2 - на 2 и 3 (руды)

Таблица 6.7.

Изменение состава продуктов пиролиза по мере повышения температуры в породах с разной степенью оруденения

Температура, ° С	Компоненты, мкмоль/г							
	H ₂ O	H ₂	H ₂ S	CO ₂	SO ₂	CO	CH ₄	N ₂
<i>Рудные</i>								
50 - 250	28.4	Н.о.	Н.о.	0.26	Н.о.	0.02	Н.о.	Н.о.
250 - 450	23.5	0.2	0.12	1.24	0.25	0.21	0.05	То же
450 - 650	150	5.0	3.0	2.45	0.28	0.15	0.07	- " -
650 - 850	321	14.4	7.7	2.88	0.4	0.35	0.02	0.04
850 - 1050	400	7.4	2.6	1.20	1.9	0.07	Н.о.	0.05
<i>Слабо оруденелые</i>								
50 - 250	19.3	Н.о.	Н.о.	0.06	Н.о.	0.01	Н.о.	Н.о.
250 - 450	14.0	0.2	0.12	0.37	То же	0.15	0.02	То же
450 - 650	42.6	4.4	2.03	1.28	- " -	0.05	0.03	- " -
650 - 850	140	14.3	6.7	2.36	0.04	0.26	0.003	0.01
850 - 1050	176	8.5	3.5	1.72	1.4	0.09	Н.о.	0.007
<i>Безрудные</i>								
50 - 250	21.4	Н.о.	Н.о.	0.07	Н.о.	0.004	Н.о.	Н.о.
250 - 450	19.9	0.1	То же	0.12	То же	0.03	0.003	То же
450 - 650	48.4	2.9	0.07	0.62	- " -	0.04	0.02	- " -
650 - 850	134	11.6	0.8	1.01	- " -	0.19	0.001	0.008
850 - 1050	133	5.1	0.9	1.60	0.9	0.10	Н.о.	0.01

Н.о. – не обнаружено.

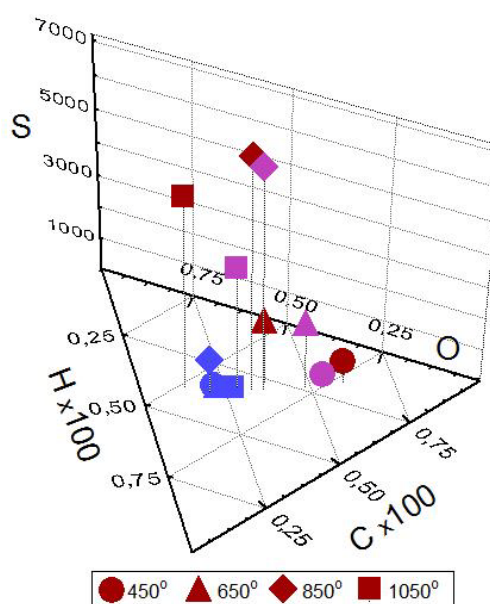


Рис. 6.4. Изменение соотношений средних атомных количеств элементов во флюидной фазе при повышении температуры нагревания образцов. Коричневые, сиреневые и синие значки – соответственно, рудные, слабо оруденелые и безрудные породы.

и 4 и 5 (безрудные породы) ступенях нагревания. В породах без ЭПГ минерализации максимум CO приходится на 4 ступень, CH_4 – на третью, а в рудах эти компоненты выделяются более равномерно в интервале от 250 до 850° С.

При прямом сопоставлении удельных и относительных количеств газовых компонентов и содержаний рудогенных элементов, прежде всего, ЭПГ, намечаются разнообразные статистические связи. Это, например, положительная корреляция между $^{450}\text{CH}_4$ и Pd, Pt (рис. 6.5а), Au, Cu, Ni, S; $^{450}\text{CO}_2$ и Au, Cu, Ni, S; $^{650}\text{H}_2\text{S}$ и Pd, Pt, суммой ЭПГ (рис. 6.5б), Au; $^{850}\text{H}_2\text{O}$, $^{650-1050}\text{H}_2$ и отношением Pd/Pt; относительными количествами ^{650}CO , $^{850}\text{CH}_4$ и суммой ЭПГ, Au; между долями в смеси газов соответствующих температурных интервалов $^{650}\text{H}_2\text{S}$, $^{850}\text{H}_2\text{S}$ и ЭПГ, а также обратная зависимость между $^{1050}\text{SO}_2$ и Cu, Ni; $^{650}\text{H}_2\text{O}$ и Ni.

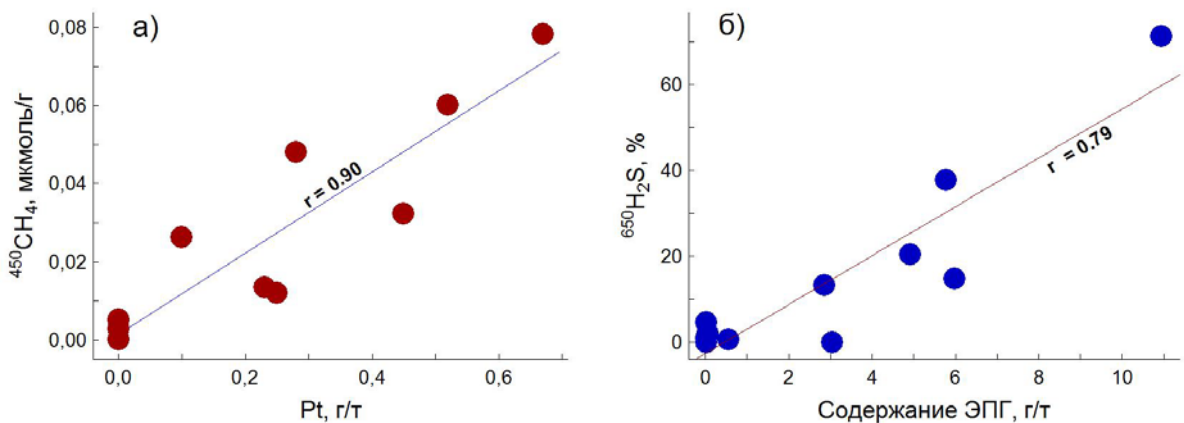


Рис. 6.5. Корреляция содержаний газовых и рудных компонентов в породах ЗПМ

Не все из перечисленных взаимосвязей поддаются интерпретации на данном этапе исследования, тем не менее, можно констатировать, что концентрации платиноидов наиболее тесно коррелируются с восстановленными газами, выделяющимися при умеренных (250 – 650° С) температурах.

Полученные данные по распределению летучих компонентов в породах Западно-Панского массива позволяют обосновать следующие положения: (1) рудоносные породы, по сравнению с безрудными,

характеризуются значительно более высокой флюидонасыщенностью, особенно содержаниями сероводорода, сернистого ангидрида и метана; (2) по мере снижения температуры в рудно-магматической системе Западно-Панской интрузии происходило повышение окислительного потенциала флюидной фазы; (3) платинометалльная минерализация формировалась преимущественно на посткумулусном этапе с участием летучих компонентов при изменяющихся окислительно-восстановительных условиях среды; (4) представляется перспективным дальнейшее изучение летучих компонентов в ультрамафит-мафитовых комплексах с использованием методики пиролиза и газовой хроматографии для решения вопросов генезиса, разработки газо-геохимических критериев рудоносности и признаков ЭПГ оруденения.

6.4. Изотопный состав гелия и аргона в породах ЗПМ

Распределение изотопов благородных газов изучено в 44 образцах пород и 7 мономинеральных фракциях из рудоносных горизонтов и вмещающей их зоны слабо дифференцированных габброноритов ЗПМ (Нивин и др., 2003_з, 2004, 2005_з; Nivin et al., 2005₁; Нивин и Рундквист, 2011). Средние значения концентраций и отношений изотопов в породах приведены в таблице 6.8. При существенных вариациях общих концентраций гелия и особенно, аргона (0.8 - 19.2 и 9.1 – 280 см³/г, соответственно) и отношений $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($1.8 \cdot 10^{-8}$ – $3.2 \cdot 10^{-7}$) и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (800 – 19634) значительных различий между средними изотопно-газовыми характеристиками слабо дифференцированных габброноритов и рудоносных расслоенных горизонтов и не выявлено. Возможно, и потому, что большинство образцов ГНЗ отобраны в относительной близости от этих горизонтов. Можно говорить лишь о более высоких, в среднем, концентрациях обоих изотопов аргона и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в ВРГ и НРГ. В Верхнем горизонте руды отличаются от безрудных пород пониженными содержаниями изотопов He и Ar, чуть меньшей долей мантийного гелия и

атмогенного аргона, тогда как оруденелые породы НРГ, напротив, характеризуются более высокими концентрациями обоих изотопов гелия и ^{40}Ar , повышенными $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношениями. В породах ОГ и НГНЗ обнаруживаются максимальные относительные содержания мантийного гелия и, наряду с безрудными породами НРГ, атмогенного аргона. Однако здесь и далее следует иметь в виду, что породы НГНЗ представлены всего тремя образцами, значительно различающихся по изотопному составу газов, поэтому оценку среднего в этом случае нельзя признать надежной.

Таблица 6.8.
Средние значения изотопно-газовых характеристик пород ЗПМ

ГП ¹⁾	n ²⁾	$^3\text{He},$ 10^{-13} $\text{см}^3/\text{г}$	$^4\text{He},$ 10^{-6} $\text{см}^3/\text{г}$	$^3\text{He}/$ $^4\text{He},$ 10^{-8}	n ²⁾	$^{40}\text{Ar},$ 10^{-6} $\text{см}^3/\text{г}$	$^{36}\text{Ar},$ 10^{-9} $\text{см}^3/\text{г}$	$^{40}\text{Ar}/$ ^{36}Ar	$^3\text{He}/$ ^{36}Ar 10^{-4}
<i>Породы в целом</i>									
ОГ	6	8.0	3.6	14.9	6	24	9.7	2767	1.8
ВРГ	8	6.4	7.7	8.7	8	66	11.9	5600	0.9
ВРГ(р)	2	4.0	5.5	6.5	2	36	6.5	5640	0.6
ВРГ(б)	6	7.3	8.4	9.4	6	75	14	5590	1.0
СГНЗ	11	5.1	8.0	7.6	11	29	7.7	5750	1.1
НРГ	13	4.9	7.6	6.6	13	58	8.0	6807	0.7
НРГ(р)	10	5.5	7.1	7.6	10	67	7.5	8050	0.8
НРГ(б)	3	3.1	9.4	3.3	3	28	9.7	2665	0.3
НГНЗ	3	6.3	4.6	15.6	3	23	6.5	4790	1.0
<i>Флюидные включения</i>									
ОГ	3	4.1	1.3	41.3		Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
ВРГ	3	1.4	0.7	19.5		То же	То же	То же	То же
ВРГ(р)	2	1.6	0.9	18.2		- « -	- « -	- « -	- « -
ВРГ(б)	1	0.8	0.4	22.1		- « -	- « -	- « -	- « -
СГНЗ	9	0.7	0.2	33.5		- « -	- « -	- « -	- « -
НРГ	13	1.1	0.7	21.1	6	6.5	2.0	3880	0.9
НРГ(р)	10	1.3	0.8	24.0	6	6.5	2.0	3880	0.9
НРГ(б)	3	0.4	0.3	11.2		Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
НГНЗ	2	0.7	0.2	33.2		То же	То же	То же	То же

¹⁾ Геологическое положение образцов (ОГ – оливиновый горизонт, ВРГ и НРГ – верхний и нижний расслоенный горизонты, соответственно, в том числе, породы: (р) – рудные, (б) – безрудные и слабо оруденелые, СГНЗ и НГНЗ – соответственно, средняя и нижняя подзоны габброноритовой зоны). ²⁾ Количество образцов. Н.о. – не определялось.

Прямая в целом взаимосвязь концентраций изотопов гелия неодинакова в породах разных уровней разреза: наиболее тесная в ОГ, уменьшается в ВРГ, слабая в НРГ и практически отсутствует в габбро-норитовой зоне. Это, а также положительная, хотя и не очень сильная корреляция ^3He и $^3\text{He}/^4\text{He}$ и отсутствие таковой в паре $^4\text{He} - ^3\text{He}/^4\text{He}$, позволяют предполагать, что в общем балансе гелия, особенно в верхней части массива, может преобладать захваченная компонента и что изотопное отношение в большей мере определяется количеством легкого изотопа. Диаграмма $(\text{U}+0.24\text{Th})/^3\text{He} - ^4\text{He}/^3\text{He}$ (рис. 6.6) свидетельствует о существенной и различной потере рассматриваемыми образцами радиогенного гелия, который должен был накопиться после формирования пород. Если бы таких потерь не было, точки располагались бы на -, или, с учетом захваченных газов, выше эволюционной линии, соответствующей возрасту интрузива. Аналогичная диаграмма, построенная в линейном масштабе, позволила приблизительно оценить начальное отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в захваченном гелии, которое могло варьировать от 20×10^{-8} до 70×10^{-8} .

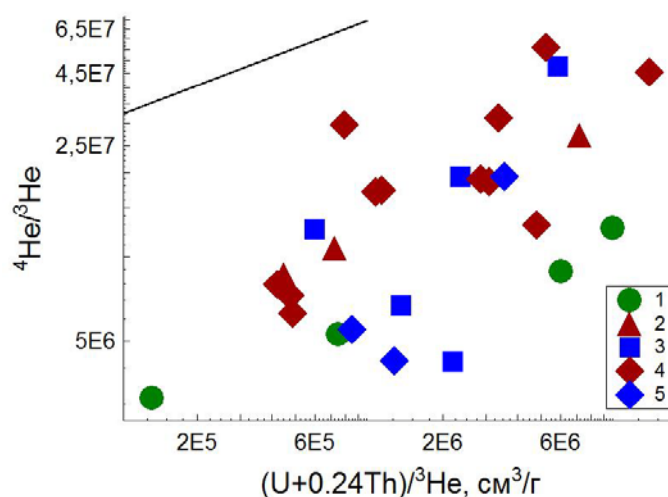


Рис. 6.6. U-Th-He система в породах Западно-Панского массива
Геологическое положение образцов: 1 – ОГ, 2 – ВРГ, 3 – СГНЗ, 4 – НРГ, 5 – НГНЗ. Наклонная прямая – изохрона, соответствующая возрасту массива (~ 2500 млн. лет)

Полученная оценка может означать потери первичных мантийных и поступление в систему коровых флюидных компонентов еще до или во время магматической кристаллизации расплава. В рудоносных горизонтах

величина предполагаемого начального отношения ниже, чем в габброноритовой зоне и, особенно в ОГ. Отсюда, учитывая близкие или вполне сопоставимые средние содержания урана, тория и лития в расслоенных горизонтах и слабо дифференцированной толще габброноритов, равно как и составы родительских расплавов, можно предположить более продолжительное время консолидации НРГ и ВРГ, а значит и более интенсивную дегазацию исходных для них порций магмы. Сопоставление измеренных концентраций обоих изотопов гелия и рассчитанных (Мамутин, Tolstikhin, 1984) исходя из содержания U, Th и Li и возраста интрузива, показало, что породы действительно потеряли подавляющую часть новообразованного радиогенного гелия. Сохранность ^4He составляет в среднем всего 2 – 4 %, тогда как ^3He – почти на порядок выше, а в некоторых образцах обнаруживается избыток легкого изотопа. В расслоенных горизонтах средние отношения $^3\text{He}_\text{и}/^3\text{He}_\text{р}$ выше по сравнению с породами габброноритовой зоны.

Корреляция общих концентраций изотопов аргона обнаруживается только в породах оливинсодержащего и Верхнего расслоенного горизонтов, а величина отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ определяется в большей степени, особенно в НРГ, изменяющимися количествами радиогенного изотопа. Анализ К-Аг системы показал, что большинство пород потеряли от 10 до 70 % радиогенного аргона, однако во многих образцах обнаруживается его избыток, достигающий 4-кратной величины от расчетной концентрации. В среднем, больше всего захваченного аргона установлено в НРГ, а в ВРГ, напротив, обнаруживаются максимальные потери радиогенного ^{40}Ar . Оцененная с помощью графического построения (рис. 6.7) величина начального $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношения в захваченном флюиде, составившая около 1150, что намного ниже имеющихся оценок для субконтинентальной мантии и снова предполагает контаминацию флюидной фазы атмосферным аргоном на ранних этапах формирования массива.

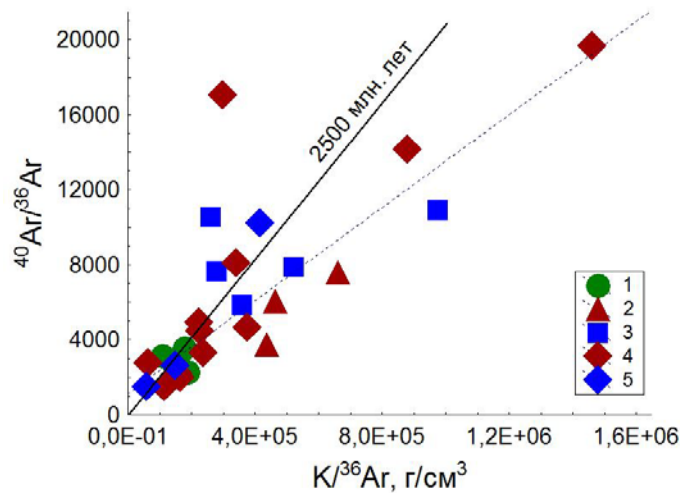


Рис. 6.7. Эволюционная диаграмма для К-Аг системы
Условные обозначения на рис. 6.6. Пунктирная прямая – линия регрессии.

При средних (медианах) для разных уровней разреза в породах ЗПМ отношениях K/U от 3700 до 11400, укладывающихся в интервал мантийных значений, средняя же величина отношений дочерних радиогенных изотопов $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ варьирует от 0.17 до 0.35, что на порядок ниже таковых для коры и мантии.

Низкие значения этого параметра могут быть обусловлены предпочтительными, относительно аргона, потерями гелия при дегазации магматического расплава и образовавшегося *in situ* радиогенного, а также добавлением в магматическую систему флюида с низким $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, например, палеометеорных вод. Примечательно изменение силы связи легких изотопов гелия и аргона сверху вниз по разрезу массива (рис. 6.8).

Наблюдаемая в породах оливинсодержащего горизонта достаточно явная отрицательная корреляция ^3He и ^{36}Ar слабеет в ВРГ и практически отсутствует в средней подзоне габбро-норитов и НРГ. А в нижней части разреза намечается уже прямая взаимосвязь этих компонентов.

Положение изученных образцов на графике $^{36}\text{Ar}/^3\text{He} - ^4\text{He}/^3\text{He}$ (рис. 6.9), где также нанесены оценочные поля изотопного состава газов субконтинентальной мантии, земной коры и метеорных вод с растворенным воздухом, подтверждают предположения о мантийном источнике и утрате породами большей части первичного флюида,

преобладании коровой составляющей, включающей продуцированные *in situ* радиогенные газы, и заметном вкладе атмосферной компоненты во флюидную фазу. Последняя в наибольшей степени проявилась в образцах без видимых следов постмагматических изменений из оливинсодержащего горизонта, а также в амфиболизированных и сосюритизированных анортозитах из ВРГ.

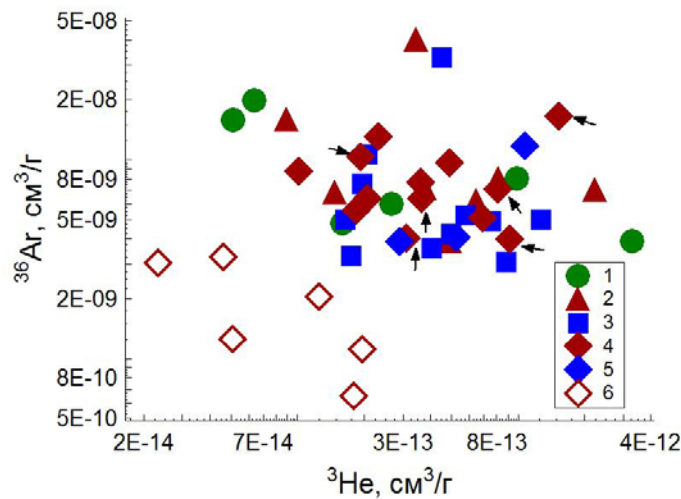


Рис. 6.8. Взаимосвязь концентраций ^3He и ^{36}Ar , выделенных плавлением (1 – 5, условные обозначения на рис. 6.6) и измельчением (6) образцов Стрелками обозначены образцы НРГ, во флюидных включениях которых измерен изотопный состав аргона.

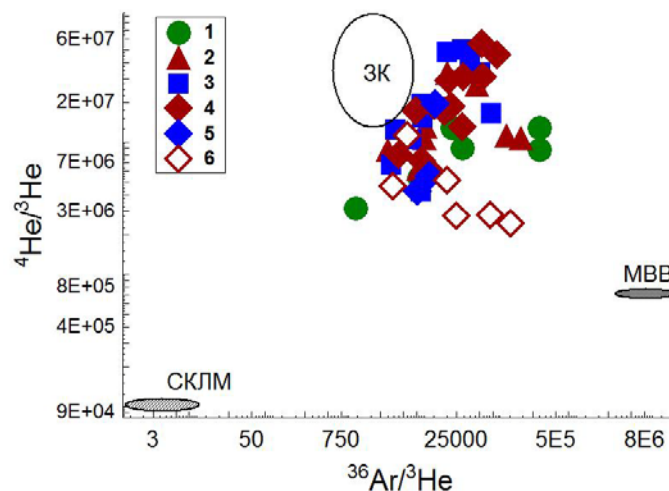


Рис. 6.9. Отношения $^{36}\text{Ar}/^3\text{He}$ и $^4\text{He}/^3\text{He}$ в газах, выделенных из пород в целом (1 – 5) и флюидных включений НРГ (6) Условные обозначения на рис. 6.6 и 6.8. Области соответствующих отношений в земной коре (ЗК), субконтинентальной литосферной мантии (СКЛМ) и в метеорных водах с растворенным атмосферным воздухом (МВВ).

Каких-то сильных и устойчивых взаимосвязей вариаций изотопного состава газов с интенсивностью постмагматических преобразований пород (если судить о них по содержанию поздних амфибола, соссюрита и кварца), пока не установлено. Тем не менее, повышенными концентрациями ^3He и $^3\text{He}/^4\text{He}$ чаще характеризуются породы со слабыми вторичными изменениями, а ^{40}Ar и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ – наоборот, наиболее измененные.

Изотопный состав гелия в газах, выделенных из флюидных микровключений измельчением образцов, изучался в 30 образцах, а аргона – лишь в шести рудных из НРГ. В целом, этот морфологический тип газов характеризуется несколько большим разбросом $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^3\text{He}/^4\text{He}$ изотопных отношений и более высокими значениями последнего. Из флюидных включений пород ЗПМ извлекается в среднем около 4 % ^4He и 16 % ^3He (в ОГ и ВРГ – 33 %) от общего их количества, а в упомянутых выше шести рудных образцах НРГ в ФВ содержится 5, 14, 13 и 31 % ^4He , ^3He , ^{40}Ar и ^{36}Ar , соответственно. По сравнению с кристаллической матрицей образцов, во ФВ отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ обычно в 5-10 раз выше, а $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (в породах НРГ) в 4 раза ниже.

Во ФВ положительная корреляция изотопов гелия проявлена сильнее, чем в образцах в целом, что, наряду с отсутствием взаимосвязи $(\text{U}+0.24\text{Th})/^3\text{He} - ^4\text{He}/^3\text{He}$ на графике, аналогичном рис. 6.6, подтверждает уже известные, например, (Толстихин и др., 1999), наблюдения о незначительном влиянии образовавшихся *in situ* радиогенных компонентов на состав газов во флюидных включениях и, следовательно, о лучшей сохранности захваченного флюида. И действительно, вариации средних отношений $^3\text{He}/^4\text{He}$ во ФВ на разных уровнях разреза массива (табл. 6.8) согласуются с приведенными выше оценками начальных значений этого отношения в захваченном флюиде.

Содержания изотопов аргона в ФВ пород НРГ между собой не связаны. Здесь обнаруживается отрицательная корреляция концентраций

^3He и ^{36}Ar при отсутствии взаимосвязи этих компонентов в породах в целом (рис. 6.8). Более низкими $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ отношениями во флюидных включениях НРГ (около 0.04) по сравнению с равным 0.28 средним отношением в газах, выделенных из тех же 6 образцов плавлением, подтверждается разбавление захваченного включениями флюида палеометеорными водами. Еще одним подтверждением такого процесса может служить расположение образцов НРГ на диаграмме $^{36}\text{Ar}/^3\text{He} - ^4\text{He}/^3\text{He}$ (рис. 6.9). Фигуративные точки, соответствующие ФВ, образуют тренд, направленный к области метеорных вод, насыщенных атмосферным воздухом, тогда как тренд точек, соответствующих породам НРГ в целом, близок к направлению «субконтинентальная мантия» – «земная кора». При этом, наибольший вклад атмосферной компоненты в состав газов ФВ предполагается в образцах с относительно меньшими признаками постмагматических преобразований, в частности, амфиболизации. Отсутствие корреляции изотопного состава газов и интенсивности наложенных изменений пород может быть следствием различного соотношения первичных и вторичных включений. Хотя повышенные концентрации $^3\text{He}_{\text{фв}}$ и отношения $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{фв}}$ все же чаще обнаруживаются в сравнительно слабо измененных породах.

В рудных образцах, большей частью из НРГ, установлена достаточно сильная положительная корреляция между общими концентрациями ^3He и отношением $^3\text{He}/^4\text{He}$, с одной стороны, и содержаниями Pd и Pt - с другой (рис. 6.10). Более слабая прямая взаимосвязь проявляется между Cu, Ni, S и ^3He , Cu и $^3\text{He}/^4\text{He}$, а отрицательная - в парах Pd - ^{36}Ar , Pd и Pt - ^{40}Ar , а также между Au, Cu, Ni, S и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Значимой зависимости других изотопных показателей с рудными элементами не обнаружено. Вариации изотопов газов и их соотношений сопоставлялись также с отношением Pd/Pt, уменьшение которого предполагается при возрастании роли постмагматических процессов (Дистлер и др., 1999). В НРГ выявлена слабая отрицательная корреляция величины этого отношения с ^{36}Ar .

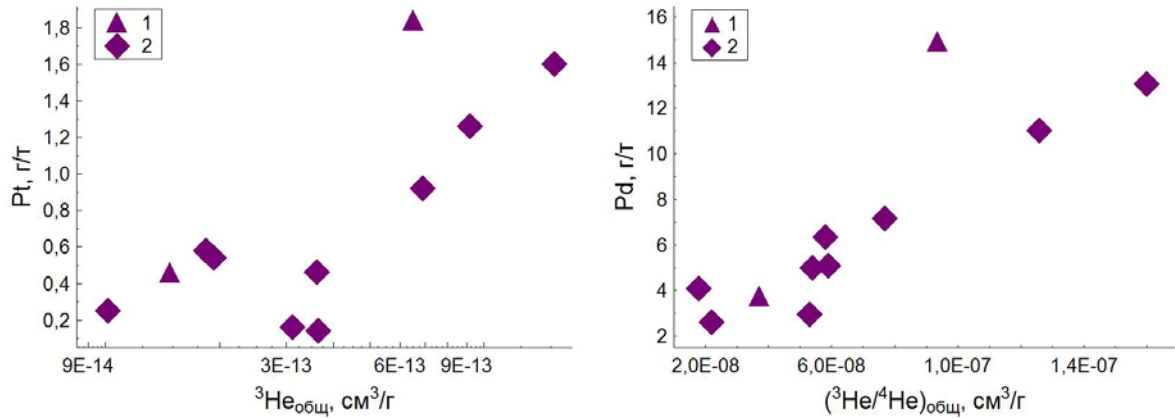


Рис. 6.10. Взаимосвязь изотопного состава гелия и концентраций ЭПГ в рудах Верхнего (1) и Нижнего (2) расслоенных горизонтов

Концентрации обоих изотопов гелия в газах флюидных включений прямо связаны с содержанием в породах практически всех рудогенных компонентов при более сильной связи с ЭПГ. Обнаруживается также положительная корреляция платиноидов и отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. А для концентраций ^{36}Ar предполагается обратная связь с S и всеми рудными элементами.

Не очень сильная статистическая связь газовых и рудогенных компонентов в породах ЗПМ, помимо ограниченности данных, возможно, объясняется также тем, что, как и на других месторождениях ЭПГ (Аплонов, Додина, 1999; Конников и др., 1999; 2002), максимумы летучих могут не совпадать с пиками оруденения, а образуют ореолы вокруг рифов. И действительно, результаты фрагментарного изучения нескольких пересечений НРГ скважинами и на поверхности свидетельствуют об увеличении в породах габбро-норитовой зоны концентраций ^3He и ^{36}Ar по мере приближения к расслоенному горизонту.

В таблице 6.9 приведено распределение изотопов редких газов в отдельных минералах трех образцов норитов, один из которых рудный, из Нижнего расслоенного горизонта, а два других отобраны в габбро-норитовой зоне выше и ниже НРГ. Из главных породообразующих минералов кумулуса – энстатита и плагиоклаза, первый во всех случаях характеризуется более высокими концентрациями гелия, а второй – аргона

и отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Величина $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношения значительно выше в энстатите НГНЗ по сравнению с парагенным плагиоклазом и сопоставима в остальных парах. Эти различия в изотопном составе газов кумулусных минералов обусловлены, очевидно, лучшей сохранностью захваченного гелия в ортопироксенах относительно плагиоклаза (как и во многих других геологических обстановках) и более высокими содержаниями калия в плагиоклазах. Сульфиды меди и никеля отличаются от минералов всей выборки максимальными содержаниями гелия и минимальными – аргона, а также $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Здесь, по сравнению с ассоциирующими энстатитом и плагиоклазом, в два раза ниже доля мантийного гелия и, напротив, в 5 – 7 раз больше атмосферного аргона. В одноименных минералах кумулуса намечается преимущественно закономерное изменение газо-геохимических показателей по вертикальному разрезу. Как и в породах, рудоносный горизонт эту закономерность не нарушает. Так, снизу вверх в энстатитах увеличиваются концентрации гелия и уменьшаются $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношения, а в плагиоклазах наблюдается снижение ^4He и $^3\text{He}/^4\text{He}$ и повышение ^{40}Ar и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Отсюда можно предположить, что вариации изотопных газовых характеристик пород на разных уровнях разреза ЗПМ определяются в большей мере распределением изотопов гелия и аргона в кумулусных минералах, а в пределах расслоенных горизонтов – в более поздних минералах интеркумulusа и постмагматических.

Таблица 6.9

Изотопный состав гелия и аргона в минералах

Минерал	ГП*	^4He , $10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$	$^3\text{He}/^4\text{He}$, 10^{-8}	^{40}Ar , $10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
Энстатит	СГНЗ	5.0	7.5	9.8	1297
Плагиоклаз	То же	0.4	7.6	23.5	6917
Энстатит	НРГ	4.8	14.9	16.3	3963
Плагиоклаз	То же	0.5	13.4	19.5	5813
Сульфиды	- « -	18.6	7.1	3.5	817
Энстатит	НГНЗ	3.0	43.1	6.2	914
Плагиоклаз	То же	0.8	24.8	17.0	3400

* Геологическое положение образцов: НРГ – Нижний расслоенный горизонт, СГНЗ и НГНЗ – средняя и нижняя подзоны габбро-норитовой зоны.

Распределение изотопов гелия и аргона в породах и минералах ЗПМ свидетельствует о важном вкладе в состав газов захваченной компоненты. Большая часть образовавшихся *in situ* в течение ~ 2.5 млрд лет радиогенных изотопов не сохранилась. Приведенные выше данные достаточно явно указывают на потери первичного, очевидно мантийного флюида и разбавление его коровым еще до начала или во время магматической кристаллизации расплава, возможно, по механизму трансвапоризации. Подобный механизм смешения флюидов предполагался, например, при формировании Мончегорского плутона (Tolstikhin et al., 1992) и норильских трапповых интрузий (Покровский и др., 2005). В зависимости от происхождения, возраста, вмещающих пород и глубины циркуляции коровый флюид характеризуется низкими концентрациями ^3He , широким разбросом содержаний ^4He , аргона и отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. Величина последнего может изменяться от десятков тысяч до почти воздушного в случае молодых приповерхностных вод, содержащих незначительное количество гелия. Добавка именно таких палеометеорных вод с растворенным в них воздухом в расплав и магматический флюид в процессе кристаллизации и последующего преобразования минералов могла обеспечить наблюдаемый изотопный состав газов в породах ЗПМ. Если бы флюид в расплав попадал в более глубоких зонах коры, он характеризовался бы более высокими $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ отношениями. Дополнительным подтверждением поступления в магматическую систему именно приповерхностных метеорных вод является повышение доли атмогенной компоненты в составе благородных газов снизу вверх по разрезу массива. Судя по увеличению вклада той же компоненты в газы, захваченные флюидными включениями, часть из которых определено вторичные, лучшей сохранности мантийной составляющей в наименее измененных породах и отрицательной корреляции Pd/Pt и $^{36}\text{Ar}_{\text{общ}}$, циркуляция гидротерм поверхностного происхождения в магматической камере имела место и на поздних этапах

становления массива. Не случайно при анализе соотношений изотопов гелия и аргона в газах, выделенных плавлением, максимальное влияние метеорных вод с растворенным в них воздухом установлено в двух образцах ОГ, а также в амфиболизированных и соскюритизированных анортозитах ВРГ. Все эти наблюдения согласуются с представлениями о формировании ЗПМ в гипабиссальных условиях (Докучаева, 1994; Латыпов, Чистякова, 2000 и др.) и с установленным повышением окислительного потенциала флюидной фазы по мере снижения температуры (Нивин и др., 2009₁). Наряду с явным направленным изменением газо-геохимических показателей в вертикальном разрезе массива, проявляются и свои особенности распределения изотопов на разных его уровнях. Например, во многом близкими по изотопным характеристикам оказались газы пород нижней подзоны габбро-норитовой зоны и самого верхнего из изученных - оливинсодержащего горизонта. Эти данные могут служить дополнительными свидетельствами в пользу неоднотипного поступления расплавов в магматическую камеру при формировании ЗПМ.

Одинаковые тенденции изменения на разных уровнях разреза массива изотопного состава газов, экстрагируемых плавлением образцов и из флюидных включений, и в то же время отсутствие корреляции одноименных отношений и концентраций изотопов гелия и аргона в тех и других газах для отдельных образцов не позволяют предполагать воздействие на консолидирующийся массив каких-либо «сквозьмагматических» флюидов, но могут свидетельствовать о перемещении флюидной фазы в пределах расслоенного горизонта или зоны. Извне в систему, по-видимому, попадали лишь слабо минерализованные воды атмосферного происхождения, разбавлявшие остаточный магматический флюид.

В ходе исследований не выявлено каких-то кардинальных отличий изотопных газовых характеристик рудоносных расслоенных горизонтов и

вмещающих габбро-норитов. Тем не менее, в газах НРГ и ВРГ, по сравнению с ГНЗ, выше концентрации обоих изотопов аргона и средние $^3\text{He}/^4\text{He}_p$ и в то же время предполагаются более низкие начальные $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношения в захваченном гелии. Отсюда, учитывая близкие или вполне сопоставимые средние содержания урана, тория, лития и калия, повышенную общую флюидонасыщенность оруденелых пород (Нивин и др., 2005₄, 2009₁), можно предположить более интенсивную дегазацию расплавов, образовавших рудоносные горизонты, их более продолжительную консолидацию, происходившую в относительно широком температурном интервале. Газогеохимические различия рудоносных горизонтов между собой также оказались не столь значительными, как предполагалось, когда ВРГ и ОГ рассматривались как единый горизонт (Нивин и др., 2005₃). Так, в рудах, по сравнению с безрудными породами ВРГ, обнаруживаются пониженные содержания изотопов He и Ar, чуть меньшие доли мантийного гелия и атмогенного аргона, тогда как оруденелые породы НРГ, относительно безрудных, напротив, характеризуются более высокими концентрациями обоих изотопов гелия и ^{40}Ar , повышенными $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ отношениями. Лучшая, чем в ВРГ, сохранность радиогенного ^{40}Ar в породах Нижнего рудоносного горизонта, очевидно, обусловлена их положением в разрезе. В НРГ значительно ниже доля ^4He и, особенно, ^3He в ФВ по сравнению с их содержанием в кристаллической решетке, что означает относительно большую флюидонасыщенность пород ВРГ.

Разной силы положительная корреляция рудогенных элементов с общими удельными и относительными содержаниями ^3He и часто их обратная взаимосвязь с концентрацией изотопов аргона, особенно ^{36}Ar , предполагают мантийный, а не коровый источник серы и всех рудных компонентов, в первую очередь платиноидов. Такое предположение согласуется с данными по изотопному составу серы (Schissel et al., 2002). Известные петрографические и минералогические наблюдения об участии

постмагматических процессов в формировании оруденения (Рундквист, 1999; Волошина и др., 2008) находят дополнительное подтверждение газогеохимическими данными. Это, в частности, отрицательная корреляция Pd/Pt отношения, которое должно уменьшаться на постмагматической стадии минералообразования, с общей концентрацией ^{36}Ar , прямая взаимосвязь концентраций гелия, захваченного во флюидные включения и рудогенных элементов, намечающаяся отрицательная корреляция последних с изотопом ^{36}Ar в ФВ. В сульфидах, по сравнению с ассоциирующими минералами кумулуса, в два раза ниже доля мантийного гелия и, напротив, в 5 – 7 раз больше атмосферного аргона.

6.5. Газогеохимические особенности кимберлитов Кольского полуострова

Большинством исследователей газовой фазе отводится определяющая роль в формировании кимберлитовых трубок, а во многих случаях и алмазов. Этим объясняется непреходящий интерес к газовым компонентам, в первую очередь, углеродистым, окклюдированным как в кимберлитах в целом, так и в отдельных слагающих их минералах. Связанные с диатремами свободные диффузионно-фильтрационные газовыделения, наряду с геохимическим, имеют важное поисковое значение. Предполагаются самые разные источники газов обоих морфологических типов – от мантийного до биогенного.

Обычно на результаты изучения окклюдированных газов значительное влияние оказывает методика их анализа и, особенно, извлечения из образцов пород и минералов. По этой причине газогеохимические характеристики кимберлитов из разных трубок, полей и, тем более, провинций обычно не сопоставляются. Нами предпринята попытка сравнения содержания и состава таких газов в кимберлитах трубки «Ермаковская-7» (Терский берег, южная часть Кольского полуострова), Золотицкого поля Зимнебережного района (Архангельская

область) и Якутской провинции. Экстракция газов из пород проводилась в ГИ КНЦ РАН хотя и в разное время, но по единой методике механического измельчения образцов. Анализ газовых смесей осуществлялся на хроматографах. Всего изучено 50 образцов. Анализы якутских кимберлитов (преимущественно из трубки «Удачная-восточная») частично были опубликованы ранее (Лутц и др., 1976).

Геологическое строение трубки «Ермаковская-7» детально и неоднократно описано (Калинкин и др., 1993; Калинкин и Поляков, 1997). Окклюдированные газы изучались в резко преобладающих флогопит-оливиновых кимберлитах жерловой фации (рис. 1.6). Породы диатрем Зимнего берега условно разделены на 4 группы: автолитовые брекчии, ксенотуфобрекчии, интенсивно измененные (сапонитизированные и серпентинизированные) кимберлиты и непродуктивные в отношении алмазов, родственные кимберлитам породы. В кимберлитах Якутии выделяются сравнительно «свежие» и сильно серпентинизированные разновидности.

Сопоставление газогеохимических характеристик показало, что кимберлиты Терского берега отличаются повышенной общей газонасыщенностью и по этому показателю близки серпентинизированным кимберлитам Якутии (рис. 6.11). По содержанию доминирующих в составе газов молекулярного водорода и диоксида углерода кимберлиты Кольского полуострова, в которых резко преобладает H_2 , ближе всего к породам непродуктивных трубок Зимнего берега и якутским кимберлитам, а по относительной доле He , CO и CH_4 – напротив, к зимнебережным кимберлитам. Кимберлиты Ермаковского поля сопоставимы с неизмененными якутскими по величине отношения метана к этану.

Еще более двух десятилетий назад были выявлены различия газовых полей подпочвенных отложений, перекрывающих кимберлитовые трубки и вмещающие их породы (Стогний и др., 1984; Клименко и др., 1986; Кондратов и Ершова, 1986) и, таким образом, созданы предпосылки для

использования атмогеохимических ореолов при поисках скрытых кимберлитовых тел.

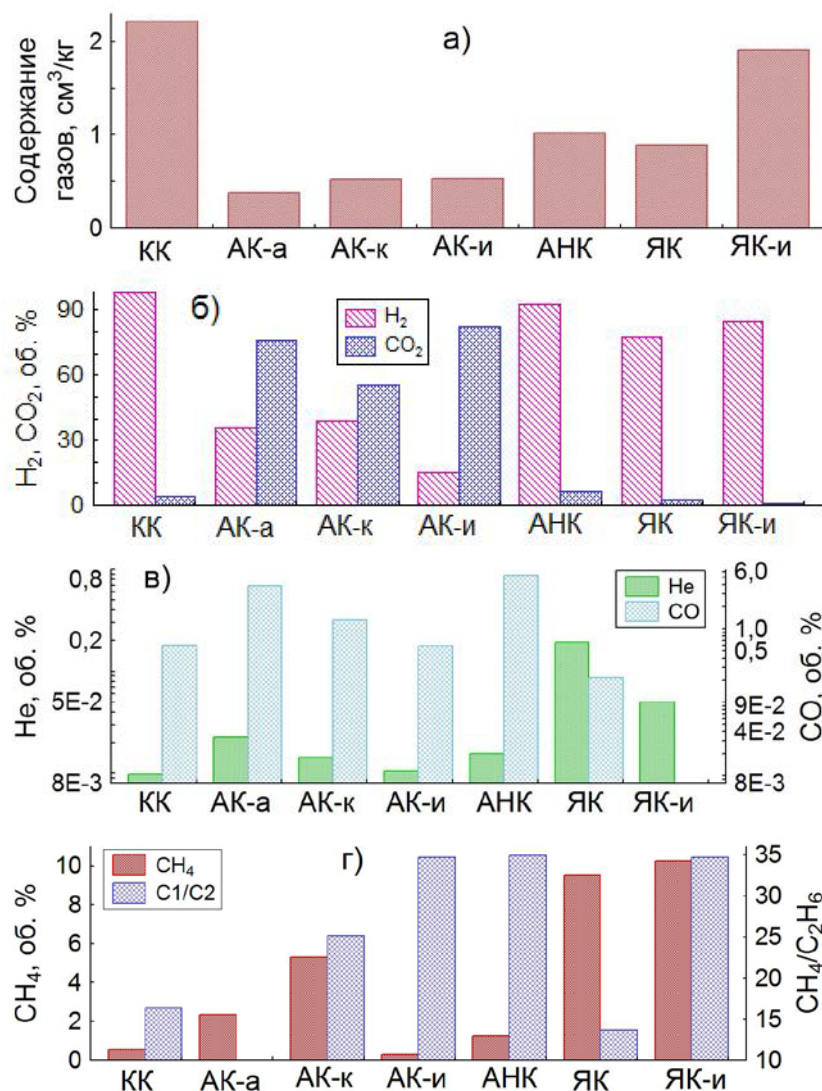


Рис. 6. 11. Средние удельные концентрации (а) и относительные содержания компонентов (б - г) в окклюдированных газах Кимберлиты: Кольского полуострова (КК), автолитовые брекчии (АК-а), ксенотуфобрекчии (АК-к) и интенсивно измененные (АК-и) Архангельской области, слабо (ЯК) и сильно (ЯК-и) серпентинизированные Якутской провинции. АНК – не алмазоносные диатремы Зимнего берега.

Из двух вариантов приповерхностной газовой съемки – по свободным и сорбированным рыхлыми отложениями газам, последний, по крайней мере, для северных регионов, оказался предпочтительнее (Кондратов и др., 2005). Поскольку на состав и концентрацию подпочвенных газов влияют многие геологические (и не только) факторы,

для внедрения атмогеохимических поисков в производственную практику необходимы специальные опытно-методические исследования в каждом конкретном районе. Такие исследования были проведены и на нескольких участках Ермаковского кимберлитового поля, в том числе на трубке «Ермаковская-7», перекрытой четвертичными отложениями мощностью 8 – 12 м (Нивин и др., 1989; Нивин, 2009₁). По двум субперпендикулярным профилям, пересекающим диатрему с выходом во вмещающие терские песчаники, вручную, с интервалом 10 – 20 м проходились мелкие скважины диаметром 40 - 60 мм, в которых на глубине 0.3 – 0.6 м опробовалась подпочвенная атмосфера (см. также раздел 2.6). На этой же глубине отбирались пробы рыхлого грунта, помещаемые затем в герметичные стальные контейнеры. Сорбированный газ из этих проб извлекался в лаборатории методом термовакuumной дегазации. Хроматографическим анализом в газовых пробах определялись H_2 , He , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 . Диоксид углерода определялся также в ряде скважин, как на упомянутых профилях, так и за их пределами, в полевых условиях переносным газоанализатором.

Повышенные содержания диоксида углерода в подпочвенном воздухе фиксируются в виде цепочки аномалий, трассирующих, по-видимому, газопроницаемую зону северо-восточного простираия в срединной части трубки, а также в виде подковообразной аномалии в зоне северного и, отчасти, западного и восточного контактов диатремы (рис. 6.12). При максимальной измеренной концентрации CO_2 , равной 6 об. %, и расчетной средней для данного участка 0.3 – 0.4 об. %, контрастность почвенно-воздушной углекислотной аномалии над кимберлитами достигает 15 – 20. По ряду причин, как объективных (заболоченность отдельных частей участка и слишком быстрое заполнение скважин водой), так и субъективных (не была обеспечена сохранность некоторых стеклянных бюреток с пробами при их транспортировке и подготовке к анализу), достоверной картины распределения других газовых

компонентов свободной фазы в подпочвенном воздухе получить не удалось.

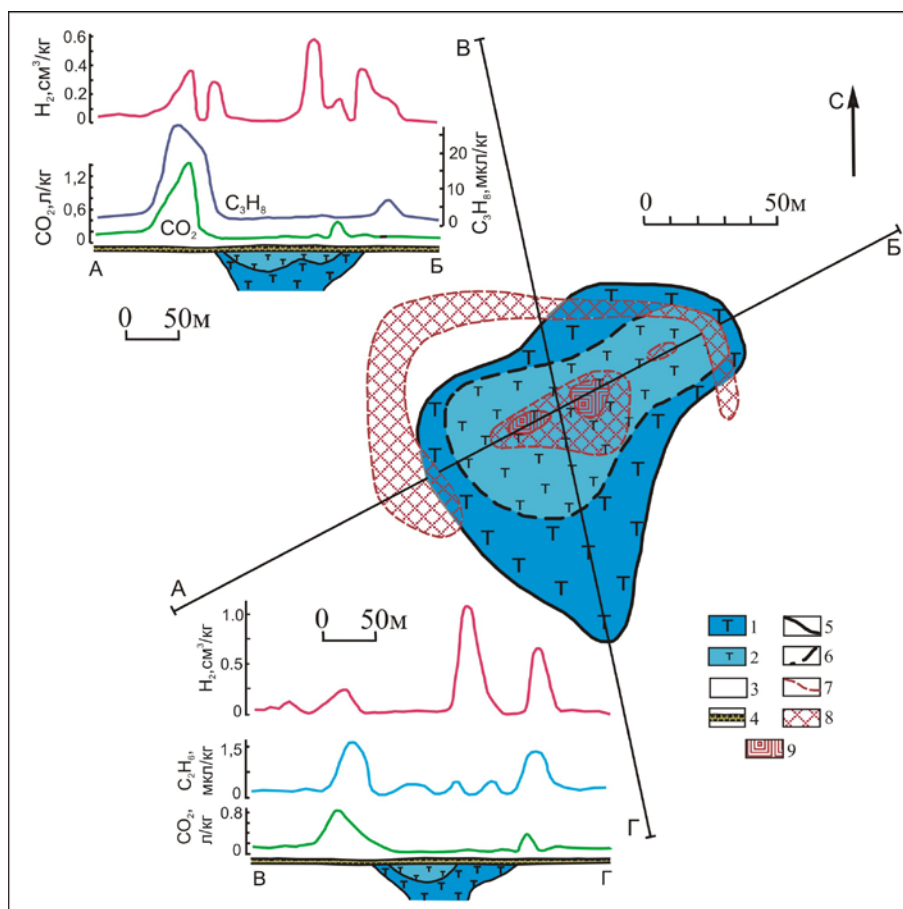


Рис. 6.12. Распределение свободного CO_2 (площадное) и сорбированных газов (по профилям) в рыхлых отложениях, перекрывающих кимберлитовую трубку «Ермаковская – 7»

1 и 2 - кимберлиты жерловой и кратерной фаций; 3 – рифейские песчаники; 4 – рыхлые четвертичные отложения; 5 и 6 - границы диатремы и фациальные; 7 – изоконцентраты CO_2 ; 8 и 9 - площади концентраций CO_2 от 0.5 до 1.0 и > 1.0 об. %.

Содержания гелия в газах, сорбированных рыхлыми отложениями, близки к воздушному и порогу чувствительности хроматографа и потому не информативны, а поведение углеводородных компонентов оказалось практически синфазным, при несколько большей контрастности этана и пропана по сравнению с метаном.

По профилю А-Б наибольшей газопроницаемостью отличается зона юго-западного экзоконтакта трубки, фиксируемая по H_2 , УВГ и CO_2 . Максимальные содержания водорода обнаружены над срединной частью кимберлитового тела. Кроме того, относительно высокие концентрации

этого компонента выявлены в ЮЗ эндоконтакте и СВ экзоконтакте диатремы. В последнем отмечается также незначительное повышение УВГ. По профилю В-Г в экзоконтактах зафиксированы аномалии разной степени контрастности, несколько сдвинутые относительно друг друга, по всем из рассматриваемых индивидуальных газов. Наиболее высокие содержания водорода снова установлены непосредственно над кимберлитами.

Представляется, что выявленные особенности локализации подпочвенных газовых компонентов в данном случае определяются не только (а может быть и не столько) характером, по всей видимости, субвертикальных, связанных с кимберлитами газоподводящих зон, но и конфигурацией пустотного пространства значительного суммарного объема, наличие которого можно предполагать исходя из установленной здесь периодической инверсии движения воздуха по стволам скважин. Инверсия обусловлена вариациями атмосферного давления, при снижении которого наблюдалось выделение воздуха из скважин, а при повышении - всасывание (Новое..., 1988). При этом расход воздуха в отдельной скважине и его количество, проходящее за один период, достигали, соответственно, 488 м³/ч и 9500 м³. По нашим оценкам, общий объем системы связанных трещин и пор составляет около 2×10^7 м³, а площадь этой зоны, с учетом ее предполагаемой мощности 12 – 15 м (от уровня грунтовых вод до нижней границы рыхлых отложений) многократно превышает площадь кратерной части трубки.

Глава 7. ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ВОПРОСОВ ГЕОДИНАМИКИ, ПЕТРОЛОГИИ И МИНЕРАГЕНИИ

Активное участие флюидов в процессах дифференциации вещества мантии и земной коры, в зарождении и эволюции различных рудно-магматических систем давно уже стало общепризнанным. Флюидному режиму эндогенных процессов уделяется все большее внимание в петрологических и геохимических исследованиях, так как он определяет характер минералообразования наряду с изменением температуры и давления. Во многих случаях состав и содержание в породах и минералах летучих компонентов, в том числе химически инертных, в той или иной степени отражают источники и условия образования (преобразования) магматических комплексов. Поэтому ряд вопросов петрологии, геохимии и металлогении, часто остающиеся дискуссионными даже для сравнительно хорошо изученных массивов, могут быть лучше поняты или решены через всестороннее изучение флюидной составляющей пород. Выше сказанное в полной мере это относится и к интрузиям Кольской провинции разной формационной принадлежности.

7.1 Геохимическая роль восстановленных летучих компонентов в нефелин-сиенитовых массивах

При формировании щелочных комплексов пород флюидам всегда отводилась важная роль. Так, по К.А. Власову (Власов, 1956; Власов и др., 1959) дифференциация Ловозерского массива происходила в результате сочетания во времени и пространстве кристаллизационных и эманационных процессов. Последний считается одним из ведущих факторов, обусловивших перераспределение химических элементов в магме. Подчеркивалось, что являясь теплоносителями, летучие компоненты понижали вязкость расплава и способствовали более медленному его остыванию. Исследования режима летучих компонентов

(в первую очередь, галоидных соединений, серы, углекислоты) при зарождении и эволюции агпаитовых магм, проведенные Л.Н. Когарко (Когарко, 1972, 1977, 1999), показали, что высокие концентрации летучих в щелочных расплавах приводят к изменению ряда физико-химических свойств агпаитовых магм: увеличивают интервал кристаллизации, понижают вязкость, способствуют более полному протеканию процессов дифференциации, вследствие кислотно-основного взаимодействия приводят к ликвационному обособлению несиликатных жидких фаз, в том числе водно-солевых растворов, участвующих в переносе рудных металлов, вызывают изменения полей кристаллизации минеральных фаз. Сильнее действие летучих проявилось на поздних стадиях кристаллизации пород. Значительная роль в формировании щелочных пород отводится и восстановленным водородно-углеводородным флюидам (Кушев и Миронов, 1980; Eggler & Baker, 1982; Маракушев и Безмен, 1985; Персиков и Эпельбаум, 1985; Шило, 1986). В частности, установлены понижение температуры кристаллизации пород в присутствии H_2 , возможность формирования стратифицированных пород под давлением водородного или водно-водородного флюида, предполагаются деполимеризирующий эффект CH_4 и H_2 в расплаве, невозможность генерации обогащенных карбонатами расплавов в присутствии метана, взаимодействие водорода и редкоземельных элементов как один из факторов, определяющих тонкоритмичную расслоенную структуру щелочных плутонов.

К сожалению, часто или даже в большинстве случаев, результаты прямого влияния газовой фазы и участия ее как агента в процессах петро- и рудогенеза непосредственно в геологических объектах не фиксируются. Намного более очевидно значение газовых компонентов как индикаторов условий и характера эволюции магматических систем. Непревзойденными в этом отношении являются изотопы инертных газов. Однако и особенности вариаций состава и содержания в породах и минералах

окклюдированных активных, в частности, восстановленных флюидных компонентов могут дать полезную информацию об условиях минералообразования.

Так, установленные закономерности распределения окклюдированных преимущественно во вторичных включениях водородно-углеводородных газов (зональность относительно апатитовых и лопаритовых рудных залежей, близость характера молекулярно-массового распределения алканов в этих залежах таковому в гидротермалитах) предполагают участие в формировании того и другого оруденения наряду с магматическими и постмагматическими процессами. Это предположение согласуется с данными по изотопному составу водорода (Нивин и др., 1994), гелия и аргона (Нивин и др., 1988, 2003₁, 2005_{1,2}; Нивин, 2008₁), кислорода (Покровский, 2000) и минералогических наблюдений (Пахомовский и др., 2006, 2013). В пачках и горизонтах ловозерских пород, аналогичных по петрографическому составу с рудными, но не несущих значительного оруденения, закономерного изменения содержания окклюдированных газов не наблюдается. На определенных этапах развития рудно-магматической системы Ловозерских месторождений вполне вероятно существование сложных металлоорганических соединений, аналогичных или сходных с обнаруживаемыми в пегматитах и гидротермалитах (Чуканов и др., 2006). В Хибинском массиве газовая зональность имеет самоподобный (иерархический) характер в масштабах от долей метра до нескольких километров. Разной степени интенсивности и выдержанности зоны повышенной насыщенности пород УВГ установлены в разрезах выше и ниже многих пегматитовых тел и практически всех изученных в этом отношении залежей апатито-нефелиновых руд, а также в плане, по обе стороны от Центральной кольцевой структуры (Икорский и др., 1992; Нивин и др., 2003₂; Nivin et al., 2005₂). Такое распределение УВГ может служить важным дополнительным аргументом в пользу развиваемых в ГИ

КНЦ РАН представлений об этой структуре как перколяционном кластере, через который происходит разгрузка избыточной эндогенной энергии, в той или иной мере обуславливающая локализацию даек, пегматитов, рудных тел, низкотемпературной содовой минерализации (Горяинов и др., 1998; Иванюк и др., 2002, 2009 и др.), а также газов (Нивин и др., 2003₂; Nivin et al., 2005₂; Коноплева, 2009). Тонкая ритмичная расслоенность Ловозерского массива в числе других причин может быть обусловлена повышенными по сравнению с Хибинами концентрациями в расплаве водорода и его взаимодействием с редкоземельными элементами (Шило, 1986). Общий для обоих массивов тренд уменьшения с глубиной содержания H_2 и увеличения отношения CH_4/C_2H_6 в окклюдированных газах (рис. 3.4) может служить аргументом в пользу более глубокого современного эрозионного среза второго из них (Икорский, Нивин, 1990; Нивин и др., 2007), что согласуется с имеющимся геологическим данным (Вировлянский, 1975). Характер распределения газовых компонентов свидетельствует, что формирование пегматитов в обоих массивах происходило преимущественно не из остаточных, насыщенных летучими расплавов, а за счет перекристаллизации пород (Икорский и др., 1992). Корреляция газонасыщенности минеральных фаз с общей концентрацией УВГ в породе, снижение среднего газосодержания главных породообразующих минералов нефелиновых сиенитов от нефелина к полевоому шпату и эгирину, степень зависимости газонасыщенности минерала от его состава, петрографического типа и геологического положения породы определяется длительностью, интенсивностью и физико-химическими параметрами постмагматических преобразований, указывая на их аутометасоматическую, в основном, природу (Нивин, 2002). Особенности изменения концентраций индивидуальных газовых компонентов и их отношений позволяют предполагать, что (а) кристаллизации характерного для обоих интрузивов наложенного содалита происходила в значительном интервале РТ параметров, однако

формирование большей его части было сопряжено со структурной перестройкой и максимумом газообразования в нефелине ($400-200^{\circ}\text{C}$), неодинаковым в разных типах пород; (б) минимальные температуры преобразования нефелина снижаются от нефелиновых сиенитов к уртитам Хибин и далее к фойяитам, затем - ювит-уртитам и, наконец, луявритам (+ малиньитам) Ловозерского массива; (в) ловозерские первично магматические полевые шпаты подверглись более интенсивной перекристаллизации по сравнению с хибинскими; (г) гидротермально-метасоматическими (Бельков и др., 1988) хибинскими лопаритами УВГ были захвачены при более высокой температуре, чем лопаритами из рудных горизонтов верхней части ДК Ловозерского массива; (д) в общем виде, поздние- и постмагматические изменения первичных минералов и формирование вторичных завершались в такой последовательности: эгирин, титаномагнетит - каликатровый полевой шпат, титанит - нефелин - содалит, эвдиалит, альбит, цеолиты; (е) по сравнению с Хибинским, в породах Ловозерского массива постмагматические процессы протекали при более низких температурах и давлениях, что опять же может указывать на меньшую глубину его формирования и более стабильную геодинамическую обстановку.

В качестве возможного примера прямого участия углеводородов в минералогенезе можно привести результаты расчетов и экспериментов по образованию широко распространенной в породах ЦКС Хибинского массива гипергенной соды при взаимодействии метана с нефелином и виллиомитом во влажной среде (Дудкин и Мазухина, 2001; Мазухина, 2012).

Механизм, определяющие факторы и условия и возможные масштабы образования углеводородов в щелочных массивах представляют интерес для исследователей, занимающихся проблемами происхождения нефти и газа (Генезис..., 2006; Фундаментальные..., 2007). Исходя из оцененной весьма высокой продуктивности, по крайней мере, некоторых

щелочных магматических систем в отношении углеводородов и молекулярного водорода (см. раздел 3.5), при наличии благоприятных структур и ловушек можно было бы рассчитывать на скопления этих газов до уровня месторождений промышленного значения. Принимая во внимание важную роль глубинного нижнемантийного плюма в палеозойском щелочном магматизме Кольской провинции (Толстикхин и др., 1999; Tolstikhin et al., 2002), пространственную близость Баренцовоморского нефтегазоносного бассейна и возможное значительное влияние на его развитие рифтогенных структур, контролирующих размещение щелочных магматитов (Митрофанов и др., 1995₂, 2004), напрашивается предположение о длительном существовании в фанерозойское время упомянутого глубинного плюма, обусловившего формирование континентальных щелочных массивов с уникальными рудными месторождениями и рассеянными УВ и способствовавшего образованию месторождений нефти и газа с подчиненным количеством рудной минерализации на Баренцовоморском шельфе (Нивин, 2006). Совместные исследования и сопоставление различных геохимических характеристик (в первую очередь, изотопного состава углерода, водорода и благородных газов), структурно-тектонического положения тех и других месторождений могли бы приблизить нас к решению давних проблем о степени влияния эндогенных факторов на формирование крупных промышленных скоплений углеводородного сырья, о возобновляемости их запасов и взаимосвязи рудогенеза и нефтегазообразования.

7.2 Изотопы гелия и аргона как индикаторы эволюции щелочно-ультраосновных, карбонатитовых и щелочных рудно-магматических систем

Изучение изотопного состава благородных газов, как признанных геохимических трассеров различных геологических процессов, позволило подойти к пониманию ряда неоднозначных вопросов, касающихся условий, в частности, флюидного режима минералогенеза при

формировании нефелин-сиенитовых, щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексов Кольской провинции и связанных с ними уникальных по масштабам месторождений фосфора, редких металлов и железа. Здесь, как и во многих других случаях, наиболее информативным индикатором эволюции первично мантийного флюида является отношение изотопов гелия, а участия в минералообразовании приповерхностных процессов - изотопный состав аргона.

Особенности распределения изотопов именно этих газов и, отчасти, неона в породах УЩК массивов позволили обосновать связь девонского импульса щелочно-ультраосновного и карбонатитового магматизма Кольской провинции глубинным мантийным плюмом, в составе которого надежно идентифицирована нижнемантийная компонента (Marty et al., 1998; Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 1999_{1,2}; Tolstikhin et al., 2002). Сравнение изотопных геохимических характеристик УЩК и нефелин-сиенитовых комплексов показало, что большинство первых отличаются намного лучшей сохранностью мантийной компоненты флюида и чрезвычайно высокими для земных образцов количествами первозданного изотопа ^3He , превышающими рассчитанные на несколько порядков величины, тогда как агпаитовые магматические расплавы, из которых формировались нефелин-сиенитовые массивы, напротив, потеряли большую часть первичных флюидных компонентов (Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 2002; Нивин и др., 1988, 2001_{1,2}, 2002; Nivin et al., 2003, Нивин, 2008₁). Тем не менее, совместным анализом изотопной систематики редких газов (глава 4 - рис. 4.1, 4.2, 4.4, 4.5, 4.10) выявлены единые тренды расположения образцов тех и других комплексов в разных координатах, что предполагает общность источников первичных расплавов. Неодинаковая интенсивность дегазации расплавов определяется, очевидно, различиями их состава, условий и особенностей генерации, подъема и кристаллизации. Так, например, изотопные соотношения газов могут свидетельствовать о наличии промежуточных

магматических очагов, меньшей глубине и большей продолжительности формирования НС комплексов по сравнению с УЩК. Особенности изотопного состава благородных газов в изученных породах и минералах подкрепляют обоснованные другими геохимическими данными предположения о взаимосвязи процессов субдукции океанической литосферы и подъема мантийных плюмов, об участии рециклированного материала, в первую очередь, летучих элементов, включая углерод, азот и благородные газы, в магматизме, особенно в щелочном и карбонатитовом (Ray et al., 1999; Когарко и Хаин, 2001; Matsumoto et al., 2001; Sarda, 2004; Yamamoto et al., 2004; Когарко, 2006 и др.). Однако для массивов КЩП вклад в баланс изотопов гелия и аргона компоненты, связанной с субдуцированным веществом коры, характеризующимся высоким $U/{}^3\text{He}$ и низким ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ отношениями, по-видимому, был не определяющим.

Характер распределения изотопов благородных газов в породах и минералах апатито-магнетитовых месторождений УЩК массивов отражают более позднее формирование фоскоритов и карбонатитов относительно ассоциирующих ультраосновных и щелочных пород. Рудоносная серия пород, по-видимому, является продуктом дифференциации единого карбонатсодержащего силикатного расплава, а не отдельных первичных мантийных выплавок. Широкие вариации изотопно-газовых характеристик, равно как химического и минерального составов, пород этой серии в разных комплексах могут быть следствием неодинаковых путей и темпов дифференциации имеющего общий мантийный источник вещества, глубины и тектонической обстановки формирования и, соответственно, различных степени открытости системы и условий дегазации. Подобные же вариации в пределах каждого отдельного комплекса скорее всего обуславливаются полистадийностью и неравномерным проявлением не всегда уверенно распознаваемых постмагматических гидротермально-метасоматических процессов с участием приповерхностных флюидов, наряду с глубинными

магматическими. Установленное (Nivin et al., 1999, 2002; Нивин и др., 2000, 2001_{1,2}, 2002) уменьшение степени сохранности первичного мантийного флюида в разных типах руд Ковдорского и Себляврского массивов (в ряду: апатит-форстерит-магнетитовые и апатит-флогопит-диопсид-магнетитовые – кальцит-apatит-форстерит-магнетитовые – кальцит-магнетитовые – кальцит-магнетит-клиногумитовые) соответствует стадийности их формирования. Закономерное снижение отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ (общего и во флюидных включениях) в парагенных минералах в последовательности: форстерит (клинопироксен) – магнетит – апатит – кальцит, почти совпадает с порядком их кристаллизации (Nivin et al., 2003). Исключением является апатит, большая часть которого, как считается, образуется раньше магнетита, однако который очень подвержен влиянию поздних низкотемпературных процессов. Более низкие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ во флюидных включениях крупных идиоморфных кристаллов магнетита по сравнению с мелкозернистым магнетитом из тех же образцов ковдорских кальцит-магнетитовых руд предполагают, что первый является не реликтовым, как иногда считается, а новообразованным за счет собирательной перекристаллизации.

В нефелиновых сиенитах Хибинского массива выявлено закономерное увеличение отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ от массивных хибинитов, слагающих периферическую дугу массива, к трахитоидным хибинитам и, далее, к фойяитам центральной части. Рудоносный комплекс, сложенный ийолит-уртитами, рисчорритами и апатито-нефелиновыми рудами и разделяющий нефелиновые сиениты на две примерно равные части, выпадает из этой последовательности, характеризуясь частой изменчивостью и максимальным разбросом всех изотопно-газовых показателей, достигающим 2 – 3 порядков величин (Нивин и др., 2001_{1,2,3}; Нивин, 2003; Нивин и др., 2005₂). Подобное распределение свидетельствует о более сложной и длительной истории становления

комплекса по сравнению с окружающими хибинитами и фойяитами. Газогеохимические особенности руд, в частности, различия изотопных параметров разных морфологических типов апатитов, низкие $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и повышенные $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ отношения, широкий диапазон концентраций ^3He и отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в сосуществующих минералах, являются аргументами в пользу неодновременного формирования апатитового оруденения и участия постмагматических процессов и приповерхностных флюидов в формировании месторождений. По концентрациям и соотношениям изотопов гелия и аргона АНР ближе всего к карбонатитам, формировавшимся в завершающую магматическую фазу. В богатых типах АНР изотопно-газовые "метки" глубинного происхождения флюида сохранились относительно лучше.

Газогеохимические характеристики пород и минералов Ловозерского массива являются дополнительными аргументами, прямыми или косвенными свидетельствами, подтверждающими или предполагающими:

- (а) общую направленность эволюции расплава и комплементарной флюидной фазы в магматической камере в целом, в трехчленных (уртит-фойяит-луяврит) пачках и каждом отдельном слое;
- (б) относительную закрытость системы флюид-порода-расплав во время магматической кристаллизации и на ранних этапах эпимагматических преобразований и преимущественно аутометасоматический характер последних;
- (в) наиболее раннюю магматическую кристаллизацию большей части лопарита относительно других ассоциирующих минералов;
- (г) меньшие временной интервал и температурный градиент между формированием кристаллической матрицы и флюидных включений в рудных породах относительно безрудных, возможность преобразования рудных горизонтов и собственно оруденения на сравнительно поздней постмагматической стадии;
- (д) важную роль палеометеорных вод в низкотемпературном минералогенезе.

Распределение изотопов гелия и аргона в породах и минералах УЩК и НС комплексов позволяет предполагать, что в большинстве из них частичное разбавление магматического флюида коровым происходило еще на докристаллизационном этапе эволюции расплавов. Собственно магматическая кристаллизация и наиболее высокотемпературные постмагматические процессы протекали, видимо, в сравнительно закрытой в отношении флюидов системе, однако, по мере по мере снижения температуры все более интенсивной становилась циркуляция метеорных вод, поставлявших атмогенную газовую компоненту.

Породы рудных комплексов и собственно руды имеют общие с вмещающими их магматическими породами массивов мантийные источники, но формировались, как это уже не раз отмечалось (например, Дудкин, 2000) в условиях и областях повышенной неравновесности в магматических системах. В пределах месторождений подобные условия, по-видимому, дольше сохранялись и на постмагматических этапах их эволюции, определяя здесь большую неравномерность сравнительно низкотемпературных преобразований.

7.3 Геохимия газов при решении вопросов генезиса и задач прогноза полезной минерализации в ультрамафит-мафитовых комплексах

Генезис медно-никелевого и платинометального оруденения базит-гипербазитовых комплексов различной формационной принадлежности, оценка их потенциальной рудоносности и выработка прогнозных критериев для выявления новых месторождений полезных ископаемых являются фундаментальными проблемами геологии. Не последнюю роль в решении этих проблем может сыграть изучение газовой составляющей пород.

Установленное при газогеохимической типизации мафит-ультрамафитовых комплексов Кольского полуострова разной степени рудоносности закономерное увеличение среднего общего газосодержания

пород по мере повышения продуктивности в отношении медно-никелевого оруденения и вариации состава газовой фазы от метано-азотно-водородного до азотно-метано-водородного и метано-водородно-азотного (Нивин и Чашин, 1996) может быть использовано и для решения обратной задачи прогнозной металлогенической оценки того или иного комплекса по газогеохимическим данным.

В породах Федорово-Панского платиноносного интрузива выявлены статистические взаимосвязи различной силы и направленности газовых и рудогенных компонентов (Нивин и др., 2002). Предполагается, что, как и в других базит-гипербазитовых массивах (Аплонов и Додина, 1999; Дистлер и др., 1999; Конников и др., 1999 и др.), эти связи отражают достаточно распространенное, хотя и по-разному проявляемое, участие восстановленной флюидной фазы в формировании рудной минерализации ФПИ. В пользу такого предположения свидетельствуют и более высокие в рудах, по сравнению с безрудными породами, содержания некарбонатного (восстановленного) углерода (Нивин и др., 2002). Низкое общее содержание летучих в породах ФПИ обусловлено, вероятно, интенсивной дегазацией расплавов, что может являться еще одним подтверждением становлением интрузива в гипабиссальных условиях и в длительно существовавшей обстановке тектонической активности вмещающей рамы (Митрофанов и др., 1995₂). Особенности распределения газовых компонентов могут также служить дополнительным аргументом в пользу предполагаемого по петрологическим данным (Латыпов и др., 1999_{1,2}) посткумулусного формирования комплексного оруденения ФПИ (Нивин и др., 2002).

По данным термодинамического моделирования в рудных зонах, по крайней мере, Панской части ФПИ процесс минералообразования проходил с участием углекисло-водного флюида при незначительной концентрации водорода и сероводорода. При этом со снижением температуры окислительные свойства флюида сменялись

восстановительными (Волошина и др., 2004, 2008). Однако результаты изучения фактических вариаций газовой составляющей флюида в Западно-Панском массиве показали, что по мере снижения температуры в рудно-магматической системе Западно-Панского массива на самом деле происходило повышение окислительного потенциала флюидной фазы (Нивин и др., 2009₁). Этими исследованиями установлено также, что рудоносные породы, по сравнению с безрудными, характеризуются значительно более высокой флюидонасыщенностью, особенно содержаниями сероводорода, сернистого ангидрида и метана. Кроме того, полученные данные подтвердили ранее сделанный вывод о преимущественно посткумулусном формировании платинометальной минерализации с участием летучих компонентов при изменяющихся окислительно-восстановительных условиях среды.

Вариации изотопного состава гелия и аргона в породах и минералах Западно-Панского массива (Нивин и др., 2003₃, 2004, 2005₃; глава 6) свидетельствует о важном вкладе в состав газов захваченной компоненты. Большая часть образовавшихся *in situ* в течение ~ 2.5 млрд. лет радиогенных изотопов не сохранилась. Причем потери первичного мантийного флюида и разбавление его коровым имели место до или во время магматической кристаллизации расплава, возможно, по механизму трансвапоризации, как это предполагалось, например, при формировании Мончегорского плутона (Tolstikhin et al., 1992) и норильских трапповых интрузий (Покровский и др., 2005). В коровом флюиде, по-видимому, преобладали палеометеорные воды с растворенным в них воздухом. Доля атмосферной компоненты в составе благородных газов повышалась снизу вверх по разрезу массива. Судя по увеличению вклада той же компоненты в газы, захваченные флюидными включениями, часть из которых определено вторичные, лучшей сохранности мантийной составляющей в наименее измененных породах и отрицательной корреляции Pd/Pt и $^{36}Ar_{общ}$, циркуляция гидротерм поверхностного происхождения в

магматической камере имела место и на поздних этапах становления массива. Близость изотопных характеристик пород нижней подзоны габбро-норитовой зоны и самого верхнего из изученных - оливинсодержащего горизонта – свидетельствуют о неодноактном поступлении расплавов в магматическую камеру при формировании ЗПМ. Одинаковые тенденции изменения на разных уровнях разреза массива изотопного состава газов, экстрагируемых плавлением образцов и из флюидных включений, и в то же время отсутствие корреляции одноименных отношений и концентраций изотопов гелия и аргона в тех и других газах для отдельных образцов не позволяют предполагать воздействие на консолидирующийся массив каких-либо «сквозьмагматических» флюидов, но могут свидетельствовать о перемещении флюидной фазы в пределах расслоенного горизонта или зоны. В ходе исследований не выявлено каких-то кардинальных отличий изотопных газовых характеристик рудоносных расслоенных горизонтов и вмещающих габброноритов. Тем не менее, особенности распределения изотопов гелия и аргона предполагают более интенсивную дегазацию расплавов, образовавших платиноносные горизонты, их более продолжительную консолидацию, происходившую в относительно широком температурном интервале. Газогеохимические различия этих горизонтов между собой также оказались не столь значительными, как предполагалось, когда Верхний расслоенный и оливинсодержащий горизонты рассматривались как единый горизонт (Нивин и др., 2005₃). Хотя можно отметить относительно большую флюидонасыщенность пород ВРГ. Характер взаимосвязи концентраций рудогенных элементов и изотопов благородных газов свидетельствует о мантийном, а не коровом, как часто предполагалось (Шарков и Богатилов, 1998; Шарков и Дюжиков, 2008; Волошина и др. 2008; Смолькин и др., 2009) источнике серы и всех рудных компонентов, в первую очередь платиноидов. Данные по изотопному составу серы также поддерживают ее мантийное

происхождение (Schissel et al., 2002). Известные петрографические и минералогические наблюдения об участии постмагматических процессов в формировании оруденения (Рундквист, 1999; Волошина и др., 2008) подтверждаются и газогеохимическими данными. Так, в сульфидах, по сравнению с ассоциирующими минералами кумулуса, оказалось в два раза меньше мантийного гелия и, напротив, в 5 – 7 раз больше атмосферного аргона.

Как известно, газовой фазе большинством исследователей отводится определяющая роль в формировании кимберлитовых трубок, а во многих случаях и алмазов. Этим объясняется непреходящий интерес к газовым компонентам, в первую очередь, углеродистым, окклюдированным в кимберлитах. Связанные с диатремами свободные диффузионно-фильтрационные газовыделения имеют также важное поисковое значение.

Результаты газогеохимических исследований, проведенных на алмазоносной трубке «Ермаковская-7» (Терский берег Кольского полуострова), показали, что внимание, уделяемое газовым компонентам кимберлитов и атмосферическим ореолам диатрем вполне оправдано. Выявленную (Нивин, 2009₁) близость состава окклюдированных газов и характера молекулярно-массового распределения углеводородов в кольских кимберлитах с таковыми в продуктивных трубках Зимнего берега Архангельской области можно рассматривать как один из благоприятных факторов, расширяющих перспективы обнаружения кимберлитов с промышленной алмазоносностью и на южном побережье Кольского полуострова. Наличие (Новое..., 1988) зоны пустотно-порового пространства выше кратерной части трубки и намного превышающей ее по площади может свидетельствовать в пользу флюидизатной (Махлаев и Голубева, 2007) или фреатомагматической моделей формирования этой диатремы. Установленное газовой съемкой по подпочвенному воздуху повышенное по отношению к вмещающим породам на удалении от кимберлитовой трубки выделение газовых компонентов в зоне ее

экзоконтакта и непосредственно из кимберлитов имеет перспективы практического использования при поисках новых алмазоносных объектов на Кольском полуострове, в частности, для разбраковки и локализации геофизических аномалий перед их разбуриванием. Такой подход практикуется в ряде других стран и регионов, например, в Канаде (Cameron et al., 2004; Thiede et al., 2005).

Глава 8. ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЙ

Характерные для нефелин-сиенитовых массивов самопроизвольно выделяющиеся водородно-углеводородные газы способны оказывать непосредственное влияние на состав атмосферного воздуха и протекающие в нем реакции. Локальные скопления горючих и взрывоопасных водорода, метана и его гомологов в горных выработках подземных рудников представляют непосредственную опасность для людей и оборудования. Эмиссией газов из щелочных массивов могут быть обусловлены и другие экологические проблемы локального и регионального уровней. С другой стороны, газовые компоненты, в силу своей мобильности весьма чувствительные к изменению состояния вмещающих их пород, могут служить индикаторами этих изменений, а вариации газовыделения – предвестниками опасных и неблагоприятных геодинамических явлений.

8.1 Газообильность подземных рудников и обеспечение газобезопасного ведения горных работ при эксплуатации рудных месторождений

Изучение ВУВГ со времени их обнаружения в Хибинском, а позже и в Ловозерском массивах, кроме научного значения всегда имело и практическую направленность. В первую очередь потому, что горючие и взрывоопасные компоненты свободно выделяющихся газов при определенных условиях могут накапливаться в атмосфере подземных рудников, эксплуатирующих уникальные апатитовые и редкометалльные месторождения, серьезно нарушая тем самым технологический цикл ведения горных работ и создавая угрозу здоровью и жизни горняков (Онохин, 1959; Войтов, 1963; Кравцов, 1964; Петерсилье, 1964; Фридман и Линде, 1965; Кравцов и Григорук, 1971; Инструкция..., 1977; Икорский и Нивин, 1984; Нивин, 1988₁; Нивин, 1991₃; Нивин и др., 1991; Икорский и др., 1992). Газоносность стала неотъемлемой частью горно-геологической

характеристики месторождений минерального сырья в щелочных массивах.

Природные горючие газы Хибинских апатито-нефелиновых месторождений привлекли к себе внимание после первой зафиксированной их вспышки в 1951 году. В разное время в исследованиях газов принимали участие Всесоюзный научно-исследовательский нефтяной институт (ВНИГНИ), Московский геологоразведочный институт им. А.А. С. Орджоникидзе (МГРИ), Институт горного дела им. А.А. Скочинского (ИГД), Институт проблем комплексного освоения недр АН СССР (ИПКОН) и др. Однако, как и можно было ожидать, наибольший вклад в изучение данной проблемы был внесен Геологическим институтом КНЦ РАН (ранее - Кольского филиала АН СССР). В Ловозерском массиве исследования ГСВ начались на 30 лет позже и осуществлялись, как и в течение последних десятилетий в Хибинах, преимущественно диссертантом, первое время под руководством С.В. Икорского и, в основном, по заказам производственных предприятий.

В Хибинах подземным способом отрабатываются апатито-нефелиновые месторождения Апатитовый цирк, Юкспорское и Кукисвумчоррское, соответственно, Расвумчоррским и объединенным Кировским (ранее Юкпорским и Кировским) рудниками, а лопаритовое месторождение в Ловозерском массиве – Карнасуртским и Умбозерским (в настоящее время законсервирован) рудниками. Из трех форм нахождения газов в породах основным источником опасных концентраций горючих компонентов в рудничной атмосфере являются ГСВ. Повсеместное неодинаковое, но в целом слабое выделение части диффузно-рассеянных газов определяет главным образом лишь повышенные фоновые содержания этих компонентов в воздухе, незначительно превышающие таковые на поверхности. Еще меньше сказывается на составе рудничного воздуха частичное высвобождение окклюдированных газов при измельчении породы, например, при бурении шпуров или взрывании.

Выделение свободных газов может происходить как в местах непосредственного ведения горных работ на всех стадиях технологического цикла, так и со стенок ранее пройденных выработок и обнаженных поверхностей породного массива. В ходе многолетних газометрических исследований установлено, что процессу газовыделения из пород и руд в подавляющем большинстве случаев свойственны спокойный фильтрационно-диффузионный характер и часто снижение интенсивности в первые минуты и часы после вскрытия коллектора. По принятой в горном деле классификации такое газовыделение относится к обыкновенному типу (Горное дело..., 1981). Ранее большинством исследователей, в том числе и автором данной работы, считалось, что увеличение газовыделения (и тем более его возникновение) на ранее пройденных участках выработок практически исключается (Петерсилье, 1964; Нивин и др., 1991; Икорский и др., 1992). Однако выполненные недавно ревизия, систематизация и обобщение накопленных за много лет данных, в том числе результатов режимных наблюдений (см. разделы 3.3 – 3.5 главы 3), показали сложную динамику временных вариаций газометрических параметров, определяемую, в частности, изменениями геомеханического состояния породного массива и космическими факторами. Что касается редких интенсивных, так называемых «внезапных» выбросов и вспышек горючих газов, то нам представляется, что неожиданность их обусловлена отсутствием газометрических наблюдений и контроля. Крупное скопление находящихся в трещинном коллекторе под давлением свободных газов должно проявить себя по мере приближения к нему ствола скважины или, тем более, горной выработки. Выброс будет предваряться повышенным фильтрационным потоком газов по трещинам, повышением концентрации газов, растворенных в промывочной жидкости при бурении скважин, пробулькиванием через воду, увеличением концентраций в забое и, особенно, в шпурах при

проходке выработки. По-видимому, не случайно такие газовыделения фиксировались только до введения систематического газового контроля.

Количественно масштабы поступления газов в горные выработки могут быть оценены только приближенно, в частности, путем бурения газометрических шпуров и наблюдений в них, измерением газоотдачи стенок и взорванной горной массы.

На Карнасуртском подземном руднике максимальная зафиксированная величина притока ГСВ в шпур составила 266 мл/мин, или 16 литров в час. Непосредственно измеренная, заниженная из-за невозможности хорошей герметизации пробонаборника, величина стока метана и водорода с 1 м² поверхности стенки выработки достигала, соответственно, 13 и 31 мл/ч. Удельная газоотдача обнаженной поверхности пород, рассчитанная по усредненным наиболее высоким дебитам шпуров, составляет 28 л/ч с 1 м². Распространяя эту величину на всю обнаженную поверхность 20-метрового тупикового интервала выработки, пересекающей газонасыщенную зону, после взрывания и проветривания забоя получим приток газов 6.1 м³/ч. При этом притоке и при отсутствии вентиляции концентрация горючих газов в атмосфере выработки достигнет взрывоопасной менее чем через час. При непрерывном же проветривании, скажем, при подаче свежего воздуха более 100 м³/мин, что является вполне выполнимой задачей, содержание горючих газов в атмосфере выработки будет меньше 0.1 об. %. Проведенные наблюдения и расчеты показывают, что из отбитой взрывом породы может выделяться от 10 до 30 литров Н₂ на кубометр горной массы и на порядок меньше метана и аммиака. При отсутствии принудительного проветривания подобная газоотдача также может оказать существенное влияние на состав атмосферы выработки. В хибинских рудниках оцененная средняя за сутки величина удельной газоотдачи свежей обнаженной поверхности пород составляет 33 мл горючих газов в минуту с 1 м² площади при максимальном из рассчитанных значений этого

показателя 1.8 л/мин с 1 м². Из 172 определений здесь начального (за первые 10 мин после проходки) дебита газометрических шпуров в 54 случаях он составлял менее 0,01 мл/мин, в 111 — от 0,01 до 1,0 мл/мин и в 7 — от 1,0 до 5,9 мл/мин. Удельная газоотдача с единицы свежее обнаженной поверхности пород оценивалась также по вариациям содержания горючих газов в исходящих вентиляционных струях (ИС) действующих забоев на проходке горных выработок. Опробование ИС в таких случаях проводилось преимущественно в 20 - 30 м от забоя выработок с одновременным измерением расхода воздуха и при различных операциях технологического цикла. При допущении, что газовыделение происходит равномерно по площади и только с поверхности, обнаженной последним взрыванием, в хибинских подземных рудниках величина газоотдачи достигает 1.7 по водороду, 0.12 по метану и 0.05 литров газа в минуту с 1 м² поверхности в среднем по сумме горючих компонентов.

Если обобщенной характеристикой газоносности пород и месторождений считается относительная газообильность (ОГО), то есть количество газа, выделившееся за определенное время и отнесенное к единице массы или объема руды или породы, добытых за этот же период (см. раздел 3.5 главы 3), то интегральным показателем интенсивности выделения газов в рудничную атмосферу является абсолютная газообильность (АГО) - количество газов, выделившихся из всех возможных источников в единицу времени. АГО определяется для отдельных действующих забоев, горных выработок различного назначения, эксплуатационных блоков, участков, горизонтов и рудников в целом.

Наши оценки ОГО апатито-нефелиновых месторождений Хибин, не превышающие десятых долей метра кубического горючих газов на 1 м³ породы в целике практически совпадают с таковыми 40-летней давности для верхних горизонтов этих месторождений. А вот прогнозы того времени об увеличении данного показателя на глубоких горизонтах до 4 —

5 м³/м³ не оправдались. В действительности какой-либо тенденции изменения ОГО с глубиной не установлено.

Данные, полученные при опробовании исходящих вентиляционных струй, включая и отбор проб после массовых взрывов, свидетельствуют, что наиболее интенсивное выделение горючих газов в рудничную атмосферу наблюдается непосредственно после взрывания и обнажения новых поверхностей (рис. 8.1). Снижение газовыделения происходит сначала резко, а затем медленно, хотя и неравномерно, до фонового уровня или вовсе затухает.

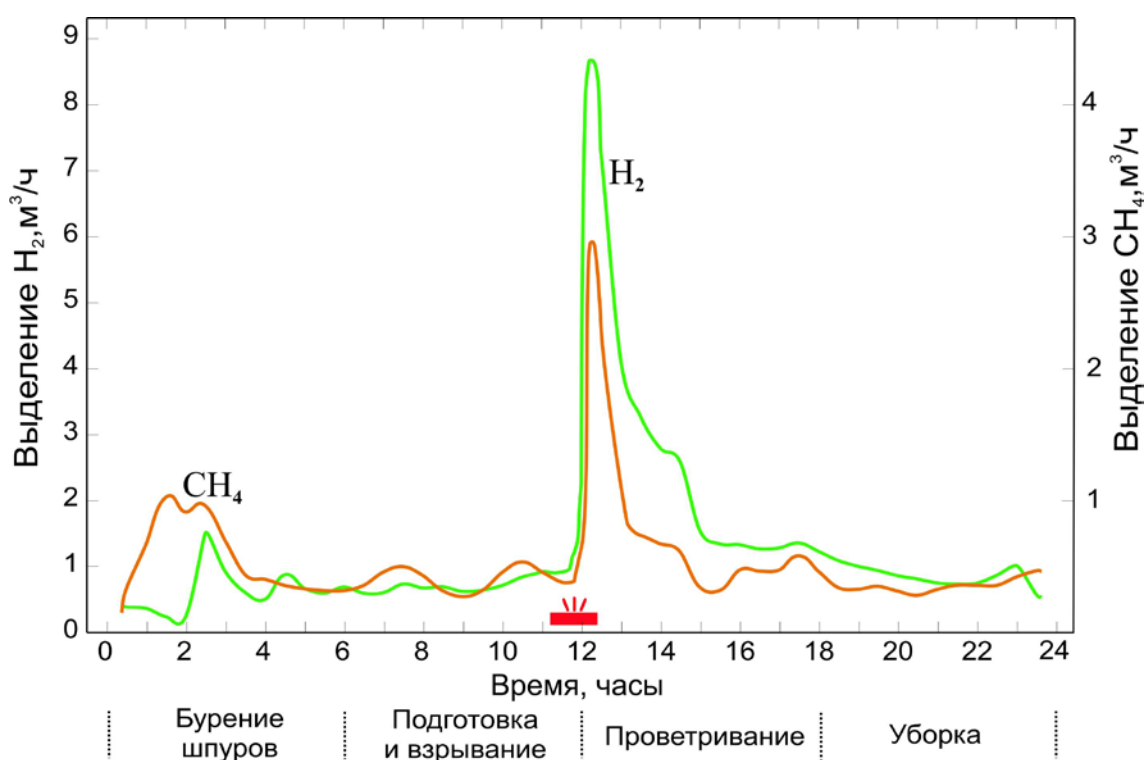


Рис. 8.1. Изменение абсолютной газообильности тупиковых забоев при проходке горных выработок

Наблюдения за вариациями содержания горючих газов в рудничном воздухе непосредственно на рабочих местах не выявили каких-то четких закономерностей и резко выраженных различий при разных технологических операциях. Даже как будто бы очевидная зависимость концентрации газов от работы вентилятора местного проветривания и то проявляется не всегда. Абсолютная газообильность может неравномерно изменяться даже в течение одной смены. Величина АГО действующих

забоев на проходке выработок (по сумме горючих газов с преобладанием H_2) варьирует от 0.0013 до 0.044 м³/мин. Для блоков значение этого показателя достигает 0.273 м³/мин (393 м³/сут). Как и для ОГО, не выявлено единого для всех рудников закономерного изменения абсолютной газообильности с глубиной. Так, на Юкспорском руднике АГО гор. + 320 м по H_2 на порядок выше, чем гор. + 410 м, а по CH_4 – наоборот. На Расвумчоррском руднике максимальной газообильностью характеризуется гор. + 600 м, а минимальной – гор. + 470 м. Незначительное увеличение АГО от гор. + 322 м к гор. + 172 м имеет место на Кировском руднике. Абсолютная газообильность каждого из хибинских рудников оценивается в первые сотни кубометров горючих газов за сутки. АГО отдельных горных участков Карнасуртского рудника варьирует от первых десятков до 180 м³/сут по водороду и от долей до первых десятков кубометров в сутки по метану.

Нижний порог взрывчатости для реальных природных смесей горючих газов, характерных для Хибинского и Ловозерского массивов, рассчитанный по формуле Лешателье (Ушаков и др., 1978), колеблется от 4.3 до 4.7 %. Однако, в соответствии с правилами безопасности, предельно допустимые их концентрации в атмосфере горных выработок обычно значительно ниже. Например, в нашем случае люди должны выводиться на поверхность при достижении суммарного содержания метана и водорода в воздухе 0.5 об. %.

Известно, что при взрыве и разложении взрывчатых веществ, наряду с другими газообразными продуктами, но в подчиненных количествах, могут выделяться водород и, в меньшей степени, метан (Матвиенко, 1976; Павлов, 1979). Рядом исследователей, например, (Павлов, 1979, а также неопубликованные архивные отчеты о НИР) преобладанием именно таких газов объяснялись давно подмеченные (Линде, 1961; Войтов, 1963 и др.) более частая встречаемость в атмосфере горных выработок водорода относительно метана и низкие отношения CH_4/H_2 после взрывания.

Аналогичная картина неоднократно фиксировалась и нами. Так, в воздухе призабойной части наклонного восстающего на руднике Карнасурт величина упомянутого отношения после взрывания менялась следующим образом: в первые 13 минут 0.12 – 0.18, через 2.5 часа - 0.24, через 12 часов – 1.41, через сутки – 1.47. Среднее по двум шпуровым пробам значение CH_4/H_2 в ГСВ на этом участке составило 1.63. При анализе проб атмосферы горных выработок хибинских подземных рудников молекулярный водород обнаруживался в 80 – 85 % случаев, а метан и его гомологи – лишь в 15 – 20 % проб. Недавно нами было показано, что такие соотношения главных горючих компонентов большей частью обусловлены доминированием H_2 в диффузно-рассеянных газах, выделяющихся после взрывания и релаксации природных и техногенных напряжений (Нивин, 2007, 2009₁).

Показателем, который непосредственно определяет возможность ведения горных работ и объективно отражает соотношение между поступлением газов из горных пород и количеством свежего воздуха, подаваемым для проветривания выработок, является содержание горючих газов в рудничной атмосфере. При соблюдении принятых норм вентиляции концентрация горючих газов в рудничном воздухе обычно не превышает тысячных долей процента по объему, т. е. на несколько порядков ниже взрывоопасной. Повышенные содержания этих компонентов обнаруживаются главным образом в непроветриваемых тупиковых выработках.

Из-за крайней неравномерности локализации ГСВ, многообразия факторов, влияющих на характер их выделения и динамичность системы газ-порода задача прогноза, как места, так и времени газопроявлений до сих пор остается не решенной. Ранее, на основе предполагаемой пространственной взаимосвязи газов всех форм нахождения в качестве не очень надежного критерия ожидаемого газовыделения в рудничные горные выработки принималось высокое содержание в породах газов

закрытых пор (Петерсилье, 1964; Икорский и др., 1992). Однако учитывая отсутствие, в общем, зависимости интенсивности выделения ГСВ от концентрации ОГ в породном массиве, перспективы прогнозирования возможных скоплений ВУВГ в рудничной атмосфере связаны, по-видимому, с: (а) изучением пространственной локализации свободных газов путем шпурового опробования в подземных рудниках и съемки по подпочвенному воздуху на поверхности массивов, (б) дальнейшим исследованием взаимосвязей газометрических и геомеханических параметров породного массива, выделения ГСВ и сейсмичности, эманаций горючих газов и радона и (в) продолжительным мониторингом вариаций газовыделения во времени на специально оборудованных пунктах (станциях) наблюдения.

По результатам проведенных газометрических исследований были сформулированы принципы и даны рекомендации по газобезопасному ведению горных работ на месторождениях минерального сырья. На основе этих рекомендаций в соответствии с требованиями ЕПБ при разработке рудных, нерудных и россыпных месторождений полезных ископаемых подземным способом, предусматривающих выполнение мероприятий газового режима на шахтах, где обнаруживаются или прогнозируются выделения горючих или ядовитых газов, нами совместно со специалистами горнодобывающих предприятий были разработаны и внедрены в производство «Специальные мероприятия по газобезопасному ведению горных работ на подземных рудниках производственного объединения «Апатит» (в другой редакции – «Дополнительные мероприятия по соблюдению газового режима к правилам безопасности по ведению горных работ на подземных рудниках производственного объединения «Апатит») и «Дополнительные мероприятия по соблюдению газового режима к правилам безопасности по ведению горных работ на подземных рудниках Ловозерского ГОКа» (другие редакции: «Специальные мероприятия по газобезопасному ведению горных работ на подземных

рудниках ОАО "Северные редкие металлы", «Специальные мероприятия газового режима на подземном руднике «Карнасурт» ООО «Ловозерский ГОК»). Эти документы, далее для краткости «Мероприятия...», равно как и все их последующие корректировки, согласуются и утверждаются федеральными органами государственного надзора. Пересмотр «Мероприятий...» осуществляется периодически по мере получения новых газометрических данных, изменения геологической ситуации (например, с продвижением фронта горных работ на глубину) или системы и технологии отработки месторождений. Поскольку апатито-нефелиновые и редкометалльные месторождения близки по характеру газоносности, условиям и масштабам газовыделения, предусматриваемые меры газобезопасной их эксплуатации также большей частью сходные, учитывающие, тем не менее, имеющиеся различия, например, в составе ГСВ, газопроницаемости породного массива, размерах и геологическом строении рудных залежей, технологии и системе отработки. В частности, известно, что при анализе рудничного воздуха, в котором одновременно присутствуют CH_4 и H_2 , наиболее распространенными из портативных газоопределителей - интерферометрами типа ШИ, показания по метану занижаются на величину содержания водорода. Принимая во внимание высокую долю H_2 в ловозерских ГСВ, измерения концентраций горючих газов в атмосфере рудников ловозерского ГОКа предписывается осуществлять с помощью переносных газоанализаторов типа ГИК, позволяющих отдельно определять концентрации метана и водорода. Помимо геохимии газов, особенностей их локализации и характера выделения, при оценке степени опасности природных газов и разработке рекомендаций и профилактических мер учитывались гасящий эффект диоксида углерода, в больших количествах выделяющегося при взрывных работах, а также инертность породной и рудной пыли.

Горные работы на апатито-нефелиновых и лопаритовых подземных рудниках должны производиться с соблюдением «Единых правил

безопасности при разработке рудных, нерудных и россыпных месторождений подземным способом», «Единых правил безопасности при взрывных работах» и «Мероприятий...», которые в значительной степени сводятся к контролю состояния рудничной атмосферы и оптимизации режима проветривания горных выработок. Из числа важнейших пунктов последних регламентирующих документов можно выделить следующие.

- Все подземные рабочие, инженерно-технические работники рудников и сторонних организаций должны пройти инструктаж и проводить работы с соблюдением настоящих мероприятий.

- Тупиковые выработки должны непрерывно проветриваться вентиляторами местного проветривания в нагнетательном режиме. Допускается с разрешения главного инженера рудника проветривание выработок по нагнетательно-всасывающей (комбинированной) схеме при не обнаружении горючих газов в воздухе, подходящим к всосу вентилятора.

- Проходка восстающих выработок буровзрывным способом без применения КПВ (комплекса для проходки восстающих) или буровых комбайнов одним забоем с использованием вентилятора местного проветривания допускается при длине выработок до 20 м, а при большей их длине проходка должна осуществляться с предварительным бурением скважины на вышележащий горизонт в сечении будущей выработки, или с помощью специализированных проходческих комплексов, или путем проведения двух параллельных восстающих выработок со сбойками между собой на этажах. При работе КПВ выработки проветриваются с использованием воздушно-водяной смеси в соответствии с инструкцией по эксплуатации комплекса, а контроль наличия горючих газов в призабойном пространстве — с помощью шахтного газоопределителя и системы дистанционного отбора проб воздуха.

- В проветриваемых тупиковых выработках допускается применение электрооборудования в нормальном рудничном исполнении.

Для проходки горных выработок могут применяться электрические горные машины в рудничном нормальном исполнении, а также машины с дизельным приводом, допущенные для работы в подземных условиях.

– При обнаружении в выработке горючих газов шахтными газоопределителями производство в ней взрывных работ запрещается. Необходимо принять меры по улучшению проветривания для полного разжижения газа. При не обнаружении метана и водорода в атмосфере выработки ведение взрывных работ разрешается с применением неперехранительных ВВ. Во время проведения взрывных работ к моменту взрыва в тупиковых выработках должно сниматься напряжение с находящегося в них электрооборудования и контактной сети (за исключением ВМП при комбинированном проветривании).

– Необходимо обеспечивать неукоснительное соблюдение норм и режима проветривания тупиковых выработок в соответствии с правилами ЕПБ и научно обоснованными конкретными рекомендациями, исключающими рециркуляцию загрязненного воздуха и образование застойных зон в призабойной части выработок.

– Электрогазосварочные и огневые работы в выработках, неперетриваемых за счет общешахтной депрессии, можно производить лишь при не обнаружении горючих газов в рудничной атмосфере газоопределителем, при непрерывном проветривании выработки с помощью ВМП и не ближе 15 м от груди забоя.

– Допускается применение контактных электровозов в выработках, проветриваемых за счет общешахтной вентиляции и в тупиковых выработках, в которых не обнаруживается выделения горючих газов. Запрещается приближение электровозов и подвеска контактного провода на расстоянии менее 15 от груди забоя тупиковой выработки.

– В случае остановки ВМП электроэнергия в выработке, проветриваемой данным вентилятором, должна быть отключена, работы в тупиковой части выработки прекращена, а люди из нее выведены в

проветриваемую выработку. Возобновление работ в этом забое допускается только после его надлежащего проветривания и тщательного обследования лицами технического надзора.

- Разгазирование выработок от горючих газов и включение ВМП должно производиться в присутствии лиц вентиляционного надзора и при не обнаружении CH_4 и H_2 в месте установки ВМП.

- При бурении подземных скважин глубиной более 10 метров, а при наличии признаков газовыделения – любой глубины, в устье скважины и вблизи его не менее двух раз в смену газомерщиком или лицом технического надзора и периодически бурильщиком, должен производиться замер горючих газов.

- При концентрации горючих газов в атмосфере выработки (H_2 и CH_4 в сумме) 0,5% по объему и выше, лица, производившие замеры газа, должны немедленно вывести людей на свежую струю, отключить электроэнергию, сообщить об этом горному мастеру и диспетчеру рудника, которые должны принять меры по улучшению проветривания и разгазированию данной выработки.

- Во время производства взрывных работ к моменту начала монтажа электровзрывной сети в тупиковых выработках должно сниматься напряжение с находящегося в них электрооборудования и контактной сети (за исключением ВМП при комбинированном проветривании).

- Взрывание при массовых взрывах должно производиться с поверхности при полном отсутствии людей в подземных выработках рудника.

8.2 Возможные экологические следствия газовых эманаций из щелочных массивов

Известно, что метан является вторым по значимости (после CO_2) парниковым газом, концентрации которого в атмосфере Земли продолжают расти. Последние оценки вклада CH_4 в современный

потенциал глобального потепления показывают, что суммарный радиационный форсинг от 1 кг метана превышает аналогичную величину для диоксида углерода примерно в 30-35 раз, а не в 25 раз как было принято считать (Шахова, 2010 и ссылки в этой работе). Также известно, что максимум атмосферных концентраций CH_4 приходится на регион Арктики/Субарктики, где антропогенная его составляющая минимальна. Не может быть объяснен этот феномен и циркуляцией воздушных масс. Следовательно, должны быть региональные природные источники эмиссии метана. Представляется, что наряду с более мощными другими, свой, очевидно, не определяющий, но заслуживающий внимания и дальнейшего изучения вклад в баланс CH_4 в атмосфере высоких широт могут вносить и эманации его из щелочных массивов.

Одной из актуальных проблем современности является глобальная убыль стратосферного озона и образование так называемых озоновых дыр - локальных снижений общего содержания озона (ОСО). Через озоновые дыры к поверхности Земли поступает дополнительная солнечная энергия в виде ультрафиолетового и инфракрасного излучений. Первое из них может негативно воздействовать на биологические объекты, например, снижать иммунитет у населения и способствовать возникновению и распространению эпидемий, а второе является тем энергетическим источником, за счет которого возникают тайфуны, ураганы, тают снежники и ледники в горах и т.д. (Сывороткин, 2002, 2011). Из всех гипотез, объясняющих причины разрушения озонового слоя Земли, больше других известна техногенно-фреоновая, а наиболее перспективной представляется «водородная», суть которой заключается в том, что из определенных геологических структур происходят выбросы глубинных озоноразрушающих газов, в первую очередь, водорода и, в меньшей степени, метана (Сывороткин, 2002). Как выяснилось, самые значимые и постоянные озоновые аномалии совпадают с центрами водородно-метановой дегазации планеты. Предполагается, что одним из таких

центров как раз и являются Хибинский и Ловозерский массивы, эманациями водорода и метана с поверхности которых могут быть обусловлены периодически возникающие отрицательные аномалии поля ОСО над территориями Кольского полуострова и Белого моря. Однако, в том числе из-за отсутствия прямых наблюдений и доказательств влияния зафиксированных эманаций литосферных газов на формирование конкретной озоновой аномалии, сама такая возможность подвергается сомнению (Адушкин и др., 2006). Мониторинг хода почвенного H_2 в Хибинах показал наличие во многих случаях временной корреляции между интенсивностью газовыделения и региональным изменением ОСО (Сывороткин и др., 2008; Нивин и др., 2008). Так, в конце апреля 2005 года были выявлены значительные пики концентрации водорода в почвенной атмосфере (рис. 8.2). В это же время (с некоторым понятным сдвигом) Мурманской озонометрической станцией зарегистрировано существенное (до 375 ед. Д. – единиц Добсона) снижение общего содержания озона, а американский космический спутник «EarthProbe» зафиксировал над Кольским полуостровом узкую линейную зону пониженных (до тех же 375 ед. Д.) значений ОСО.

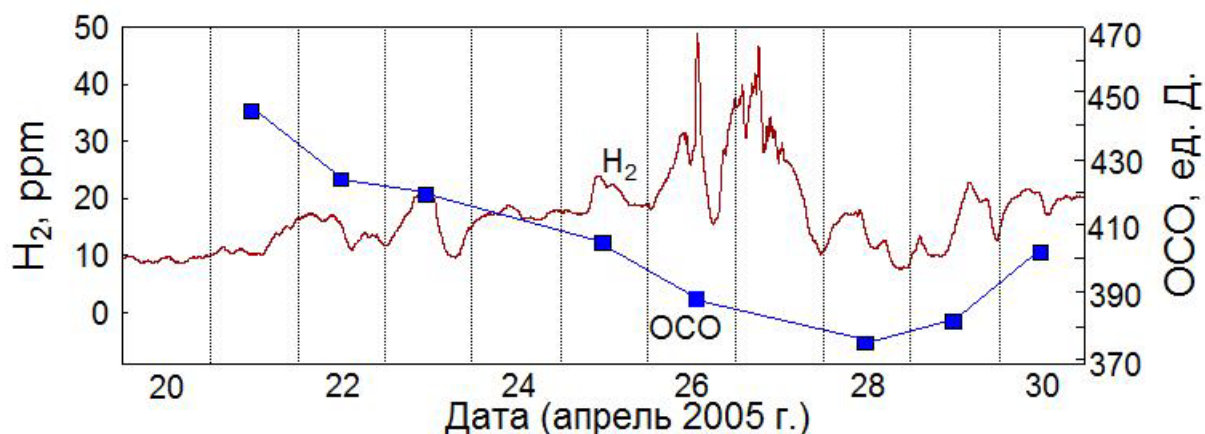


Рис. 8.2. Обратная зависимость выделения водорода в Хибинах и общего содержания озона (ОСО) над Кольским полуостровом

В дальнейшем, в ходе режимных наблюдений, соответствия локализованных аномалий ОСО и повышенного выделения водорода в

щелочных массивах фиксировались неоднократно (рис. 8.3 и 8.4). Однако говорить об устойчивости выявленной зависимости пока преждевременно.

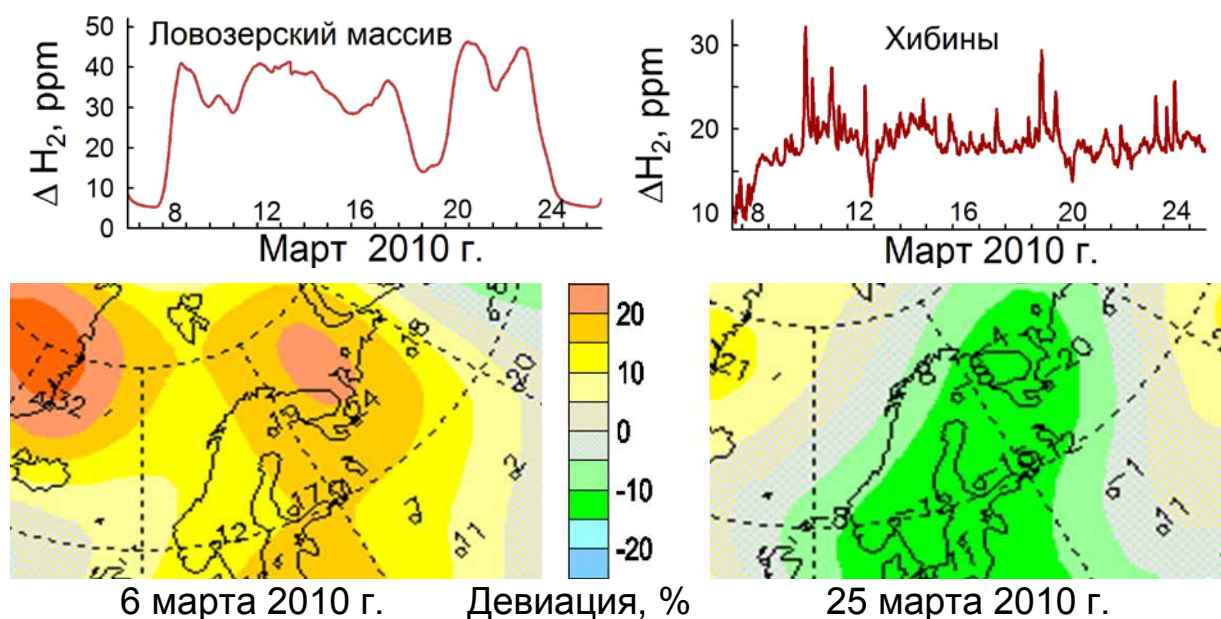


Рис. 8.3. Вариации газовыделения в щелочных массивах Кольского полуострова и общего содержания озона над СВ частью Балтийского щита

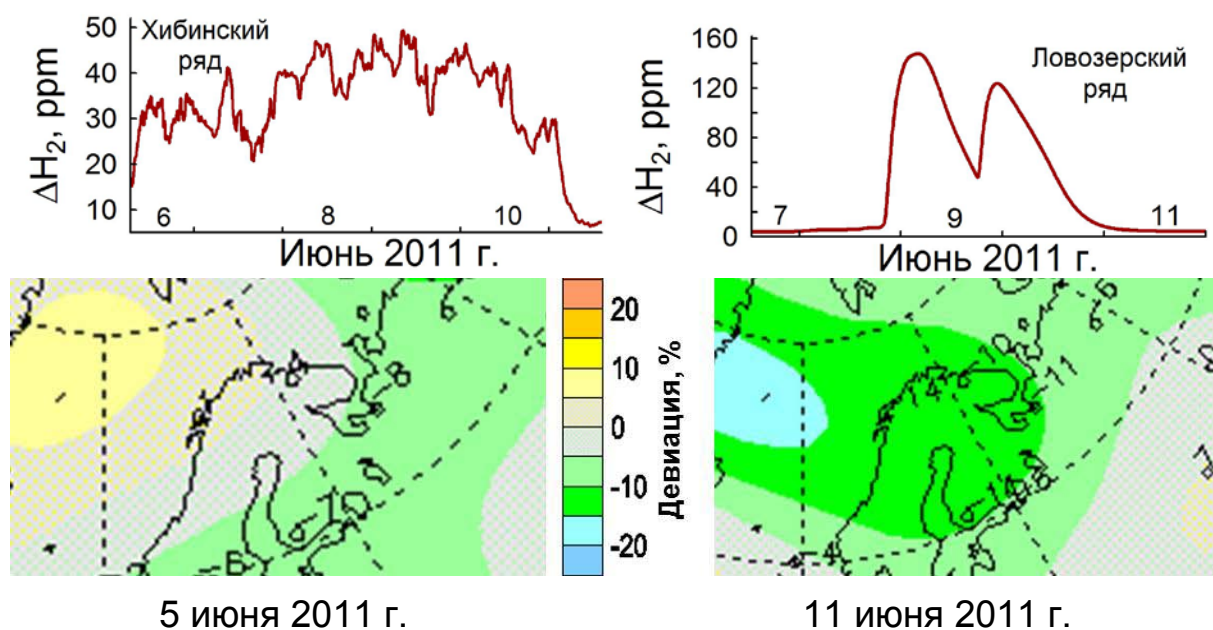


Рис. 8.4. Динамика хода водорода и содержания озона

Необходимо продолжать исследования в этом направлении, учитывая различные факторы, влияющие на динамику хода не только литосферных газов, но и ОСО. К последним относятся, например, вариации магнитного поля Земли. Кроме того, на непосредственную взаимосвязь

рассматриваемых процессов, очевидно, оказывают влияние метеоусловия, в первую очередь, ветровой снос выделяющихся из недр газов.

Еще одной экологической проблемой, но уже локального масштаба, обусловленной, вероятно, природными газовыделениями, является нередко имеющая место гибель рыбы, иногда массовая, включая уникальную популяцию сига (рис. 8.5), в Сейдозере. Это достаточно крупный (площадь водного зеркала около 14 км²) водоем в центре Ловозерского массива, одно из самых красивых горных озер страны (рис. 8.6). Территория охраняется (заказник регионального значения).



Рис. 8.5. Погибшая рыба на берегу Сейдозера
(фото из Интернет ресурса images.esosedi.ru)

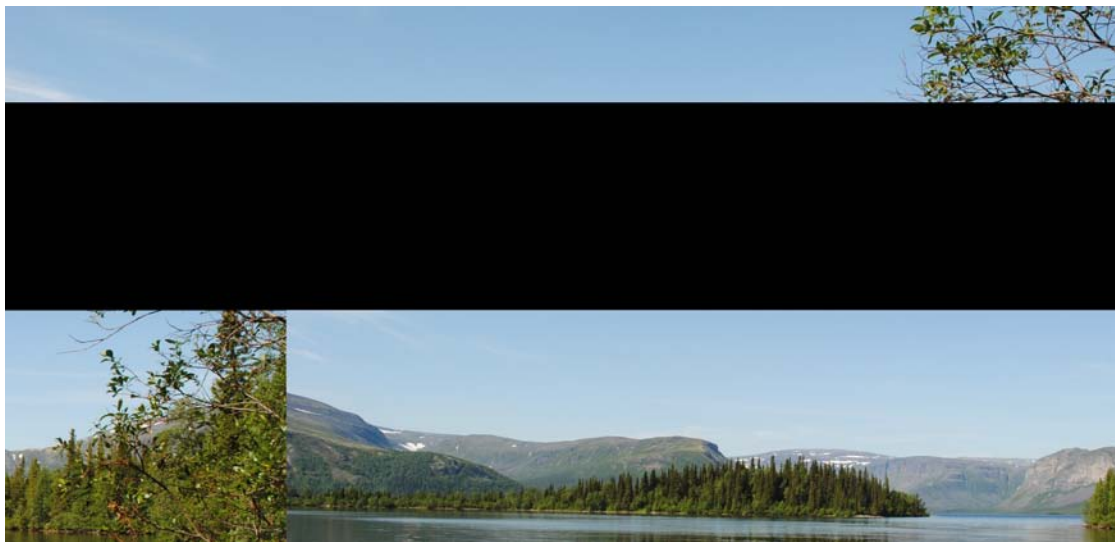


Рис. 8.6. Вид на Сейдозеро в июле

До последнего времени убедительных объяснений таким заморам не было. Недавно нами (Нивин и Аведисян, 2007) было высказано предположение, что причиной гибели рыбы могут быть выделения

водородно-углеводородных газов со дна озера. Позже появились дополнительные, хотя и косвенные подтверждения этому предположению. Прежде всего, накапливается все больше данных о различном (непосредственном и отложенном) губительном воздействии на рыбу даже незначительных концентраций в воде метана, о влиянии газовой выделения, обусловленного обычно сейсмичностью, на сокращение промысловых запасов и миграцию рыбы в разных регионах мира (Люшвин, 2008, 2011; Сапожников и др., 2008; Виноградов и др., 2011).

Аргументами в пользу выдвинутой гипотезы могут служить установленные в ходе газовой съемки аномально высокие концентрации метана и повышенные водорода в почвенном воздухе на западном берегу Сейдозера и свидетельства инспекторов природного заказника, очевидцев крупномасштабного замора рыбы в сентябре 2006 года, наблюдавших в это время газовые пузыри диаметром до двух метров, поднимающиеся со дна озера в наиболее глубоких местах. По данным сейсмостанции "Ловозеро" Геофизической службы РАН (Р.Г. Рахимов, персональное сообщение) в этот же период отмечалась высокая сейсмичность массива, которая могла спровоцировать газовые выбросы. Принимая во внимание значительные (десятки метров) глубины озера, наличие довольно мощных илистых отложений, установленные геофизиками резкие (до 20 - 30 м) вертикальные уступообразные перепады уровня дна и цилиндрической формы, диаметром 0.7 – 0.8 м провалы в нем, можно предположить здесь наличие газовых гидратов, область существования которых в термобарическом поле в сторону увеличения температуры и снижения давления может быть расширена за счет присутствия в составе природных газов гомологов метана. Повышение сейсмической активности способно запустить процесс, иногда взрывного характера, частичного саморазрушения таких газогидратов, находящихся в метастабильном состоянии.

8.3. Потенциал вариаций газогеохимических полей как индикаторов геомеханического состояния массива и предвестников опасных геодинамических явлений

При разработке Хибинских апатито-нефелиновых и Ловозерских редкометальных месторождений не менее и даже еще более важной, чем выделение горючих газов, является проблема оценки напряженно-деформированного состояния (НДС) пород и прогнозирования наиболее опасных динамических проявлений горного давления - горных и горно-тектонических ударов и мелкофокусных (природно)-техногенных землетрясений (Козырев, 2001; Сейсмичность..., 2002; Козырев и др., 2002; Ловчиков, 2004; Техногенная..., 2004). Согласно многолетним исследованиям (см. выше приведенные ссылки), оба массива, как и связанные с ними месторождения, сложенные породами разной степени трещиноватости, проницаемости, твердости и упругости, характеризуются неравномерно проявляющимися тектоническими напряжениями, а также заметной природной и наведенной сейсмичностью. Экспериментально подтвержденные горизонтальные напряжения в породном массиве достигают 60-80 МПа, в 10-20 раз превышая вертикальные напряжения от веса вышележащих пород и увеличиваясь в 2-3 раза вблизи горных выработок и тектонических разломов. Взаимодействие тектонических напряжений и локальных их концентраций вблизи подземных горных выработок и глубоких карьеров обуславливает наведенную сейсмичность массива и приводит к разрушению горных выработок и буровых скважин. Наряду с такими относительно слабыми формами проявления горного давления как шелушение, отслаивание, «стреляние», регистрируются локальные толчки и горные удары, а иногда и гораздо более серьезные горно-тектонические удары и техногенные землетрясения мощностью 10^6 - 10^{12} Джоулей. Используемые методы диагностики тектонофизического состояния породного массива (ультразвуковой, электромагнитный, сейсмоакустический, буровых скважин с применением датчиков напряжений, рентгенографический и др.) или трудоемки или недостаточно

эффективны, а задача краткосрочного прогноза горных ударов, как и землетрясений, пока и вовсе далека от решения. Поэтому встает вопрос о поисках новых индикаторов напряженно-деформированного состояния пород и предвестников опасных геодинамических явлений. Такими нетрадиционными, по крайней мере, для магматических пород, показателями могут стать газометрические, поскольку газовые компоненты в тех или иных формах и количествах присутствуют в породах любых геологических формаций и, в силу своей мобильности, должны быть чувствительны к изменению состояния вмещающей их среды.

И действительно, опыт работы шахт, отрабатывающих угольные и соляные месторождения, свидетельствует о тесной взаимосвязи газодинамических явлений и тектонофизического состояния пород (Проскураков, 1980; Петросян и др., 1983; Molinda, 1988). В глобальном масштабе установлены закономерные связи крупных скоплений углеводородов с элементами напряженного состояния глубинных зон литосферы (Булин и Наливкин, 1999). Предполагается, что такие газы, как гелий и водород, являются главными факторами, контролирующими метастабильность твердой фазы в литосфере и стимулирующими обмен энергией между различными участками породной среды (Гуфельд и др., 1998; Гуфельд, 2007). Эти газы, аккумулируясь в структурных дефектах решетки минералов, создают микропористость с высоким внутренним газовым давлением, что приводит к увеличению объема на 1-2 %, возникновению внутренних стрессов и связанной с ними деформации. Сосейсмическое поведение природных газовых компонентов (Rn, He, Ar, H₂, CH₄, N₂, CO₂ и др.) как растворенных в грунтовых водах, так и свободных, используется для изучения тектонической активности зон разломов и поисков газо-геохимических предвестников землетрясений и других геодинамических процессов (Kita et al., 1982; Гидро-геохимические ..., 1985; King, 1986; Кислицын и др., 1987; Wakita et al., 1989; Барсуков и

др., 1992; Nagamine, 1994; Tonglei et al., 1995; Sugisaki et al., 1996; Toutain & Baubron, 1999; Рудаков, 2009). Однако в большинстве случаев, непосредственные связи газогеохимических параметров с тектонофизическим состоянием пород и механизм формирования газовых аномалий остаются невыясненными, в первую очередь, как представляется, из-за того, что изучался интегральный эффект воздействия множества факторов в пределах значительных по объему участков и блоков земной коры, сложенных различными во многих отношениях породными комплексами. Оценки и прогноз сейсмической опасности природно-технических систем, каковыми являются разрабатываемые месторождения минерального сырья, считаются, в принципе, более реальными по сравнению с предсказанием землетрясений (Панин, 1998). Можно ожидать, что взаимосвязь напряженно-деформированного состояния ограниченных и локальных участков породного массива с его газометрическими особенностями будет более определенной. И подобные ожидания оправдываются при изучении и сопоставлении данных параметров в ходе лабораторных экспериментов и натурных наблюдений в рудничных горных выработках на Хибинских апатито-нефелиновых и Ловозерских редкометальных месторождениях (Нивин, 1989; Гохберг и др., 1989; Войтов и др., 1990; Нивин и Белов, 1992; Белов и Нивин, 1995; Войтов, 2000; Nivin et al., 2001₁; Нивин, 2004; Нивин и др., 2009₂).

Так, установлены статистические связи различной силы и направленности между составом диффузно-рассеянных и окклюдированных газов (относительные и удельные содержания и соотношения метана, водорода, этана, гелия и диоксида углерода) с одной стороны, и упругими и прочностными свойствами (скорости прохождения продольных и поперечных волн, модуль Юнга, напряжения сжатия и растяжения, коэффициенты Пуассона и хрупкости) хибинских и ловозерских пород – с другой (табл. 8.1). При этом геомеханические параметры теснее связаны с соотношением индивидуальных газов и

концентрациями второстепенных и малых компонентов, а не с общей газонасыщенностью пород, определяемой главным образом метаном.

Таблица 8.1

Корреляция геомеханических и газогеохимических особенностей пород

Показатели		
Геомеханические ¹⁾	Газогеохимические ²⁾	
	ДРГ	ОГ
1	2	3
Апатито-нефелиновые руды Хибин (n = 7)		
V _p	% He (0.85*)	CH ₄ /He (-0.84)
V _s	CH ₄ /H ₂ (-0.76); % He (0.78*)	
E	H ₂ (0.79); % He (0.90)	
μ	CO ₂ (-0.66)	
σ _p	CO ₂ (-0.79); CH ₄ /C ₂ H ₆ (-0,82)	
σ _{сж} /σ _p	CO ₂ (-0.93); CH ₄ /C ₂ H ₆ (-0,92)	
Апатитовые уртиты Хибин (n = 7)		
V _p	H ₂ (-0.90); CH ₄ /H ₂ (-0.84*)	H ₂ /He (0.72)
V _s	H ₂ (-0.98); % CO ₂ (0.88)	H ₂ /He (0.72)
E	H ₂ (-0.90); CH ₄ /H ₂ (0.88*)	
μ		
σ _{сж}	He (0.88*); H ₂ (0.98*);	
σ _{сж} /σ _p	CH ₄ /H ₂ (0.79); CH ₄ /C ₂ H ₆ (0.77)	
Хибинские уртиты (n = 23)		
V _p	H ₂ /He (0.47); % CH ₄ (-0.42)	He (-0.42); H ₂ /He (0.52)
V _s		H ₂ /He (0.53); % H ₂ (0.57)
E	H ₂ (0.47); % CH ₄ (-0.47)	H ₂ /He (0.67); % CH ₄ (-0.65)
μ		CH ₄ /H ₂ (0.44); % H ₂ (-0.52);
σ _{сж}	CO ₂ (-0.62); % CH ₄ (0.62)	He (0.50); CH ₄ (0.50);
σ _{сж} /σ _p	CO ₂ /H ₂ (-0.70); % CH ₄ (0.57)	He (0.67); CH ₄ /H ₂ (0.50)
Нефелиновые сиениты Хибин (n = 10)		
V _p	CH ₄ /CO ₂ (-0.94); CH ₄ /H ₂ (-0.93*)	He (-0.80); % He (-0.84)
V _s	H ₂ (0.79); CH ₄ /CO ₂ (-0.83)	% He (-0.70)
E	H ₂ (0.89); % He (-0.79)	CH ₄ /C ₂ H ₆ (0.72); H ₂ /He (0.80)
μ	CO ₂ (0.82*); % CH ₄ (-0.78);	
σ _{сж}	CO ₂ /H ₂ (0.73); CH ₄ /He (-0.86*)	
σ _{сж} /σ _p	% H ₂ (-0.66)	

1	2	3
<i>Ловозерские нефелиновые сиениты и фойдолиты ($n = 13 \div 28$)</i>		
V_p	$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (0.67)	CH_4/He (0.70); H_2/He (0.88*)
V_s	H_2 (0.63); $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (0.87)	CH_4/He (0.66); % C_2H_6 (-0.62)
E	% He (-0.63); % H_2 (-0.73)	CH_4/He (0.41); % He (-0.51)
$\sigma_{\text{сж}}$		He (0.65); % C_2H_6 (0.73)
σ_p	H_2 (-0.73); $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (-0.84)	$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (-0.91)
$\sigma_{\text{сж}}/\sigma_p$	CO_2/He (-0.92)	% H_2 (-0.83); % CH_4 (0.84)

¹⁾ V_p и V_s – скорости прохождения, соответственно, продольных и поперечных упругих волн, E – модуль упругости, μ – коэффициент поперечной деформации, $\sigma_{\text{сж}}$ и σ_p – пределы прочности пород на сжатие и растяжение, $\sigma_{\text{сж}}/\sigma_p$ – коэффициент хрупкости; ²⁾ удельные концентрации газовых компонентов и их соотношения, а также относительные содержания (%) в газовой смеси, взаимосвязанные с геомеханическими свойствами пород; в скобках – коэффициенты парной корреляции при 95 % уровне значимости, помеченные * – Спирмена; n – количество образцов в выборке.

В лабораторном эксперименте по искусственному нагружению образца нефелинового сиенита с увеличением осевых и тангенциальных напряжений наблюдалось нарастание интенсивности эманаций радона, достигающей максимума при напряжениях, соответствующих прочности породы на сжатие (Белов и Нивин, 1995). В другом опыте, при нагружении ловозерского фойяита регистрировалось выделение из образца газовых компонентов (метана, водорода, этана и гелия). При постоянной осевой нагрузке 35 МПа и постепенном повышении тангенциальных напряжений до предельной величины в 300 МПа, происходило увеличение интенсивности газовыделения, максимального в период, предшествующий разрушению образца (рис. 8.7).

Зависимость выделения летучих компонентов (гелия и радона) от напряженно-деформированного состояния массива подтверждена также натурным экспериментом в подземном руднике, когда увеличивалась нагрузка на породный целик путем уменьшения размера смежных целиков (Nivin et al., 2001₁).

Только тектонической и сейсмической активностью массивов и изменениями напряженно-деформированного состояния локальных

участков пород могут быть обусловлены многие пространственные и временные вариации их газо-геохимических и газодинамических параметров (концентраций отдельных газовых компонентов и их соотношений, величины избыточного давления газов и темпа его нарастания, интенсивности газовыделения). Например, повышенное содержание H_2 в свободных газах малиньитовой рудной залежи (II-4), по сравнению с уртитовой (I-4), на Карнасуртском участке Ловозерского месторождения объясняется новообразованием водорода в результате известных механохимических реакций на свежих поверхностях пород при перераспределении значительно более высоких в первом случае напряжений и возникновении новых трещин (Нивин, 1989).

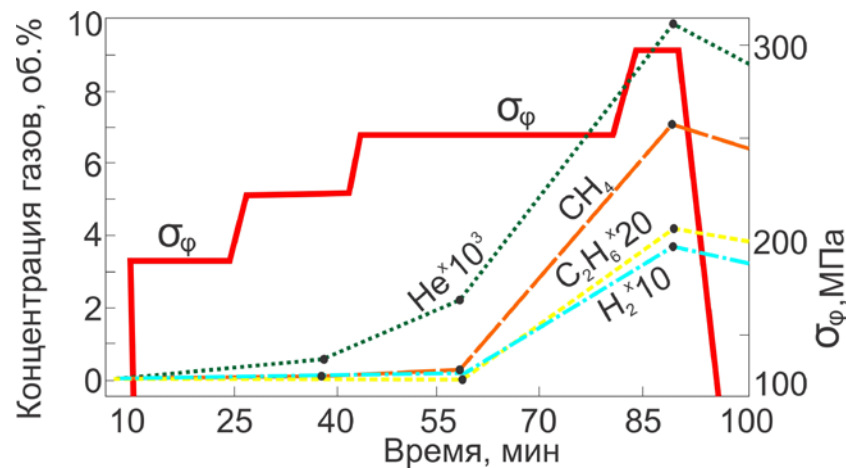


Рис. 8.7. Характер выделения окклюдированных газов при нагружении образца нефелинового сиенита на установке высокого давления. Концентрации газовых компонентов измерялись в загерметизированной скважине, параллельной оси образца керна диаметром 200 мм; σ_ϕ – тангенциальные напряжения.

Наблюдаемый, обычно неравномерный, импульсный (на короткопериодной – доли и первые секунды - временной шкале) характер газовыделения из шпуров, пробуренных в стенках подземных горных выработок, также свидетельствует о непрекращающейся сейсмичности породного массива. Такая связь доказывается увеличением амплитуды и частоты колебаний дебита газов непосредственно после удаленных взрывов (рис. 8.8), сейсмический эффект которых, как известно,

эквивалентен импульсному сжатию среды, приводящему к изменению пор и трещин в горных породах.

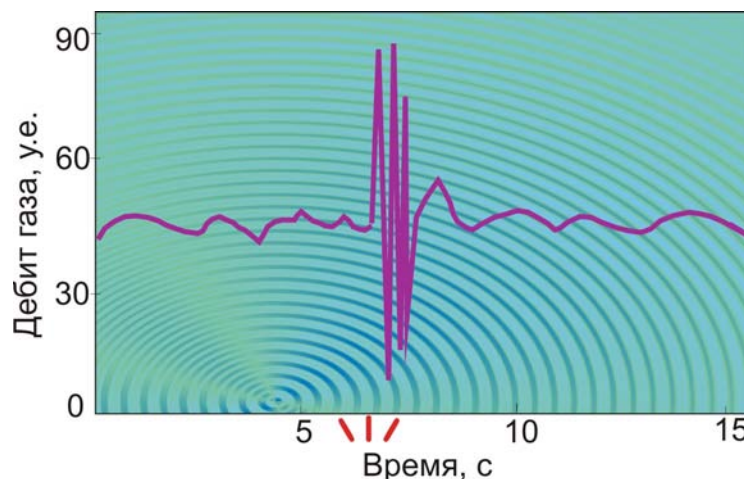


Рис. 8.8. Обобщенный отклик дебита свободных газов на удаленный взрыв (момент взрыва показан под горизонтальной осью условного времени)

На активность, как бы «дыхание» локальных участков массива, даже после незначительного нарушения их целостности, например, бурением шпура, указывают наблюдения за изменением давления и состава атмосферы в каналах загерметизированных в приустьевой части шпуров (см. гл. 3). Различия в характере вариаций во времени избыточного давления газовой смеси в разных породных блоках отражают как степень их газонасыщенности, так и изменения геомеханического состояния массива в окрестностях шпура. Изменение напряжений и как следствие проницаемости отдельных участков и зон массива предполагается в качестве основной причины долговременных вариаций динамики выделения свободных газов.

Выше приведенные данные большей частью могут свидетельствовать о влиянии геомеханических свойств пород на их газогеохимические и газодинамические особенности. Несомненно, однако, и обратное воздействие на разных уровнях (Shepherd, 1990; Ковдерко, 1995; Гуфельд, 2007). Газовая фаза, в отличие от воды, не воспринимает напряжение породной матрицы, но под давлением способна передавать его на массив, вызывая деформации и уменьшение объема трещин. Образование в массиве зон относительного растяжения вызывает

просачивание в них газов из смежных зон сжатия с увеличением флюидного давления в микротрещинах и уменьшением прочностных характеристик пород. Присутствие в породах флюидных (в нашем случае - газовых) микровключений, как концентраторов внутренних напряжений, благоприятствует формированию трещин и ослабленных зон (Успенская, 1983; Shepherd, 1990). Характер распределения вторичных газовых микровключений, формирование которых происходило в поле неравномерно действующих напряжений, способных сохраняться в кристаллических породах в течение сотен миллионов лет, может указывать направление этих палеонапряжений. Их ориентировка важна для оценки современного напряженно-деформированного состояния массива, изменения которого под влиянием тектонических и эрозионных процессов, горных работ, природной и техногенной сейсмичности, в свою очередь, обуславливают перераспределение газов, прежде всего и преимущественно свободных, изменяя пути их миграции и приводя к пространственным и временным вариациям химического, а иногда и изотопного состава, давления и характера и интенсивности выделения.

Таким образом, можно обозначить два аспекта возможного практического использования результатов дальнейшего целенаправленного исследования взаимосвязи газометрических и геомеханических параметров пород и руд Хибинских и Ловозерских месторождений. На основе разнообразных корреляций распределения окклюдированных газов и упруго-прочностных свойств пород можно сформулировать газогеохимические критерии и признаки тектонофизического состояния массива, позволяющие выделять участки и зоны потенциально высоко и слабо напряженных пород. А сопоставление динамики самопроизвольного выделения газов с вариациями других геофизических полей и факторов, позволит разработать газометрические предвестники опасных геодинамических явлений.

В последнее время с целью выявления взаимосвязи вариаций газовыделения с геодеформационными процессами и поисков индикаторов и предвестников этих процессов в разных регионах страны осуществляются наблюдения за ходом водорода в почвенном воздухе (Рудаков и Уточкин, 1993; Ишанкулиев и др., 1997; Гумен и др., 1998; Фирстов и Широков, 2005; Рудаков, 2009). Похожие задачи, наравне с другими, ставились и нами при организации режимных наблюдений за ходом молекулярного водорода в нефелин-сиенитовых массивах.

При первых сопоставлениях водородных временных рядов и сейсмичности в районе хибинских и ловозерских рудников обнаружилось, что повышение (в той или иной степени) интенсивности газовыделения часто предшествует имевшим место мелким ($10^3 - 10^4$ Дж) сейсмическим событиям (Нивин и др., 2009₂; Федотова и др., в печати). Однако, в целом, взаимосвязь этих явлений на данном этапе исследований оказалась неоднозначной. Многие сейсмические события происходили до- и при слабом увеличении выделения водорода или даже на фоне его относительно стабильной низкой концентрации. С другой стороны, далеко не все всплески газовыделения сопровождаются последующими проявлениями сейсмичности.

Более детальный анализ хода водорода и времени наиболее крупных сейсмических событий в обоих массивах показал, что большинству этих событий предшествуют локальные минимумы газовыделения (рис. 8.9). Такое поведение H_2 можно объяснить тем, что при увеличении нагрузки участок массива испытывает сжатие. При этом объем трещин в нем и, следовательно, проницаемость уменьшаются, а выделение газа снижается. После разрядки напряжения в той или иной форме, в массиве происходит раскрытие старых и образование новых трещин, что способствует нарастанию газовыделения. Похожий сценарий предлагается при интерпретации динамики объемной активности радона как потенциального индикатора геодинамических процессов в глубоких шахтах бокситового

рудника на Урале (Уткин и Юрков, 2010). Кстати, газами-носителями радона чаще всего являются как раз водород и метан.

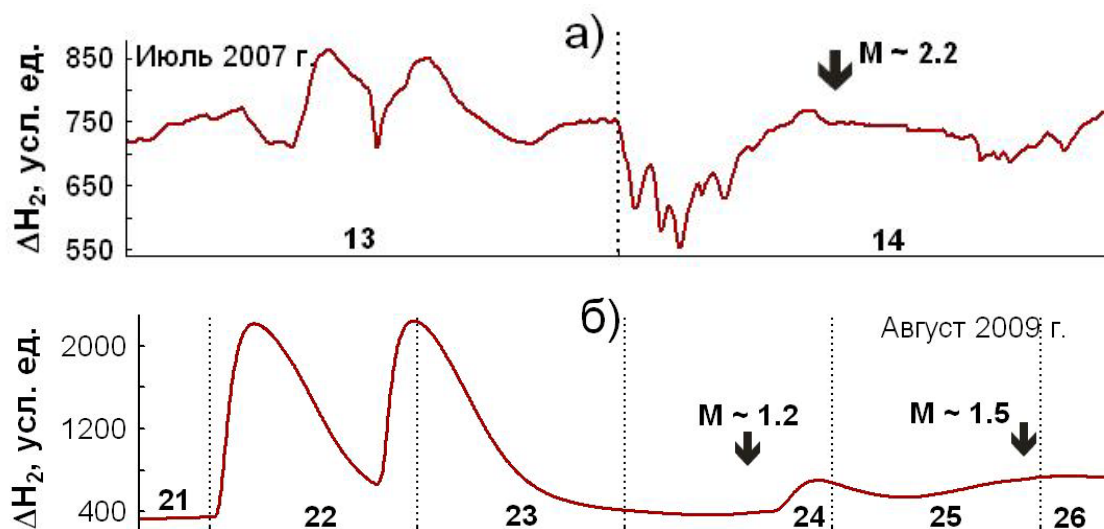


Рис. 8.9. Динамика хода водорода перед сейсмическими событиями (М – магнитуа) в Хибинском (а) и Ловозерском (б) массивах
Цифры на горизонтальной оси – число месяца.

Примечательно, что перед природно-техногенным землетрясением магнитудой 3.2 в Хибинах 21 октября 2010 года наблюдался самый продолжительный за весь предыдущий период мониторинга минимум газовыделения (рис. 8.10).

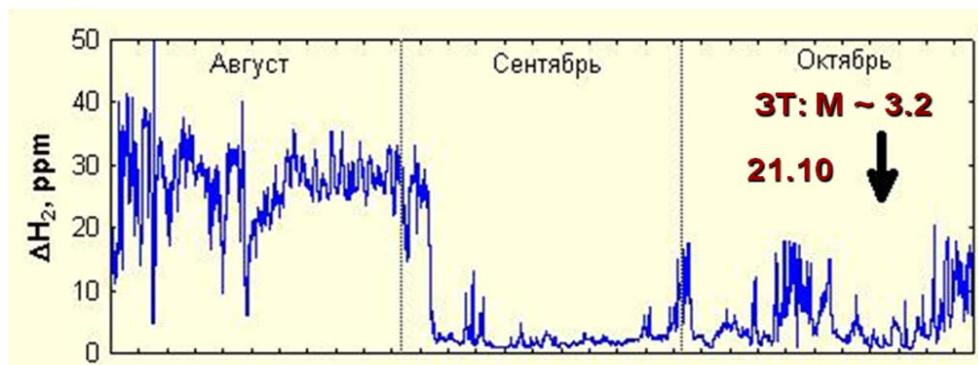


Рис. 8.10. Динамика выделения водорода в Хибинах в августе – октябре 2010 года

В северо-западной части Ловозерского массива достаточно тесная связь установлена между среднемесячными концентрациями водорода и количеством сейсмических событий (рис. 8.11).

Конечно, задача прогнозирования таких опасных геодинамических явлений, как горные и горно-тектонические удары, а также мелкофокусные

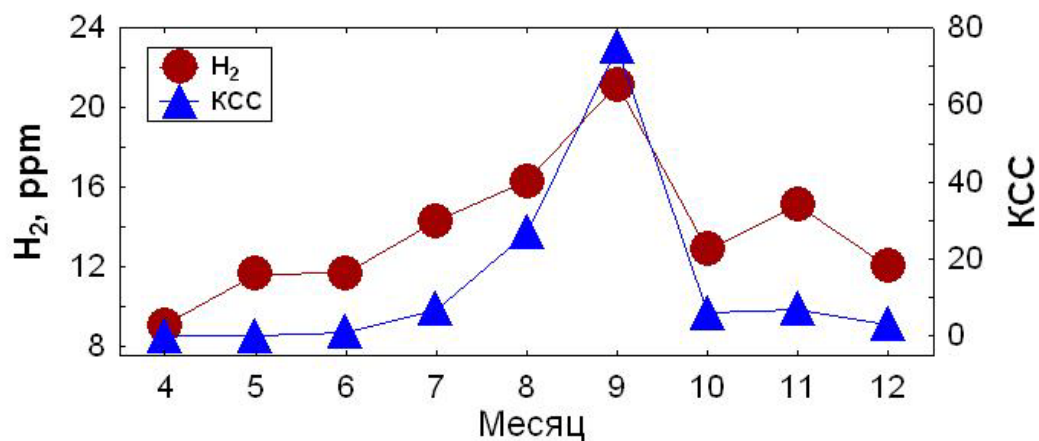


Рис. 8.11. Взаимосвязь средних концентраций водорода и количества сейсмических событий (KCC, по данным А.В. Ловчикова) в Ловозерском массиве (апрель – декабрь 2009 года)

природно-техногенные землетрясения, слишком сложна, чтобы утверждать на данном этапе исследований о выявлении надежного водородометрического предвестника этих событий. Тем не менее, очевидно, что представленные выше данные существенно приблизили разработку такого предвестника, который может быть использован в комплексе с другими. В дальнейшем приобретенный опыт может оказаться полезным и при решении еще более сложной проблемы прогноза мощных естественных землетрясений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На очередной волне интереса к летучим компонентам в магматогенных образованиях систематизированы и обобщены результаты многолетних газогеохимических исследований различных, прежде всего, щелочных, магматических комплексов Кольского региона. Такой интерес обуславливается, помимо прочего, (а) ширящимся признанием важной роли флюидов вообще и газов в частности, как агентов эндогенного петро- и рудогенеза и трассеров многих геологических процессов, (б) непрекращающимися дискуссиями сторонников органического (биогенного) и глубинного (абиогенного) происхождения месторождений нефти и газа и необходимостью создания общей теории нафтидообразования, (в) влиянием выделяющихся из земных недр газов на динамические оболочки нашей планеты и окружающую человека среду, (г) потенциалом газовых компонентов для использования в качестве индикаторов и предвестников современных опасных и неблагоприятных геодинамических явлений. Все перечисленные аспекты в той или иной степени нашли свое отражение в работе.

Начиная с середины прошлого века внимание исследователей привлекали необычно высокие для магматитов концентрации водородно-углеводородных газов в породах крупнейших в мире щелочных массивов – Хибинского и Ловозерского. В большей мере изучалась углеводородная (существенно метановая) составляющая этих газов, окклюдированная главным образом в вакуолях флюидных и, иногда, расплавных флюидсодержащих микровключений в минералах. Значительно реже исследовались газы свободной фазы (фильтрационные, струйные), или свободных (спонтанных) выделений. Остаточными этой же формы нахождения обычно считались газы, извлекаемые в лабораторных условиях термовакуумной дегазацией загерметизированных сразу после выбуривания образцов керна. Часть таких газов через какое-то время после герметизации образца выделяется самопроизвольно. В атмосфере

подземных горных выработок они создают сравнительно низкие фоновые, превышающие, однако, воздушные, концентрации водорода, гелия, метана и его гомологов. Проведенное диссертантом детальное изучение состава, содержания, условий и характера выделения этих газов показало, что они подобно окклюдированным, но в отличие от ГСВ, в тех или иных количествах распространены в породном массиве повсеместно, находятся в замкнутых и полуоткрытых, тонких и субкапиллярных микротрещинах и порах, удерживаясь, в значительной степени, в адсорбированном состоянии, а в их перемещении преобладает диффузионный перенос. Поэтому предложено такие газы рассматривать как отдельный морфологический тип и именовать диффузно-рассеянными. При сопоставлении больших объемов данных аналитических и натурных газометрических наблюдений не нашла подтверждения преобладающая ранее точка зрения о тесной пространственной взаимосвязи всех форм нахождения газов в щелочных породах. В действительности отмечаются лишь частные случаи не очень сильной корреляции содержаний метана окклюдированных и диффузно-рассеянных газов, а также интенсивности свободных газовыделений и насыщенности пород окклюдированными газами на локальных участках массива. Неравномерное распределение газов в массивах контролируется структурно-геологическими, тектонофизическими, петрологическими и минералогическими факторами. Так, в Хибинах концентрация окклюдированных газов в породе во многом зависит от ее места в зональной (в плане) структуре плутона, а в Ловозерском массиве – от положения в вертикальном разрезе. И в Хибинских апатито-нефелиновых, и в Ловозерских редкометальных месторождениях породы непосредственно над- и под рудными залежами в большинстве случаев отличаются повышенным газосодержанием. Важнейшими минералами-концентраторами ОГ в щелочных породах являются нефелин, содалит и калий-натриевый полевой шпат. Высокие содержания газов установлены также в анальците, титаномагнетите и

энигматите. В ловозерских породах выявлена положительная корреляционная связь между их газонасыщенностью и содержанием содалита (+анальцима), альбита, виллиомита и отрицательная – между содержаниями газов и цеолитов. Обнаруживаются взаимосвязи в разных петрографических группах пород между концентрациями углеводородных компонентов и щелочей в нефелинах и полевых шпатах. При изучении газонасыщенности пород и минералов установлена важная индикаторная роль отношения $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, уменьшение которого отражает снижение границы температурного интервала газогенерации, постмагматических изменений минералов и образования флюидных включений, что согласуется с вариациями химического состава минералов и данными микротермометрии. По этому показателю, например, из хибинских минералов наиболее высокотемпературные, очевидно, большей частью первичные флюидные включения преобладают в арфведсоните, магнетите, энигматите и клинопироксене, а самые низкотемпературные – в позднем катаплеите. В этом же массиве газы фойяитов и хибинитов относительно более высокотемпературные по сравнению с газами из пород ЦКС, а наиболее низкими средними ОМЭ ожидаемо характеризуются альбититы карбонатитового комплекса и гидротермалиты. В главных типах пород Ловозерского массива по вертикальному разрезу установлен практически одинаковый характер изменения этого отношения, которое несколько увеличивается при переходе от эвдиалитоносного комплекса к первой серии дифференцированного, затем существенно уменьшается в рудных залежах I-4 и II-4 и, далее, постепенно растет, достигая максимума в нижней зоне третьей серии (рудный горизонт III-14) и остается высоким в наиболее глубоких из вскрытых бурением частях разреза. Вариации ОМЭ согласуются с локализацией конденсированного органического вещества и молекулярно-массовым распределением более тяжелых газообразных гомологов метана, соответствующем классическому Андерсона-Шульца-Флори. Содержание и характер выделения ДРГ в наибольшей степени

связаны с изменением геомеханического состояния породного массива или образца. Например, из образцов керна, отобранных при бурении скважин в высоконапряженных породных блоках, газов выделяется гораздо меньше, чем из однотипных, но менее напряженных пород. Подобная же зависимость содержаний ДРГ в атмосфере стволов скважин обусловлена увеличением на их контурах концентраций напряжений, препятствующих самопроизвольному газовыделению при бурении в высоконапряженных породах. В пределах Хибинских апатитовых и Ловозерских лопаритовых месторождений проявляется разномасштабная (от дециметров до сотен метров) пространственная неравномерность локализации скоплений ГСВ без каких-либо явно выраженных закономерностей. В Хибинах все известные значительные проявления свободных газов сосредоточены в Центральной кольцевой структуре массива. Площади развития пород этой же структуры, как показала приповерхностная профильная газовая съемка, соответствуют также повышенные концентрации УВГ в подпочвенном воздухе. В Ловозерском массиве установлена более высокая газоотдача дифференцированного комплекса по сравнению с эвдиалитоносным. Длительным мониторингом эмиссии молекулярного водорода в обоих массивах выявлена сложная, нестационарная полиритмичность динамики газовыделения. Нестабильность интенсивности выделения газов во времени определяется многими факторами, важнейшими из которых являются изменения тектонофизического состояния и сейсмическая активность массивов, а также космические (явно выраженные околосуточный, суточный, полусуточный и шестичасовой ритмы связываются с прохождением лунно-солнечных приливных волн).

Несмотря на длительную историю исследований, вопросы происхождения и эволюции восстановленных флюидов в апатитовых массивах все еще остаются предметом дискуссий. В качестве одного из подходов к решению этой проблемы нами использовались особенности и закономерности распределения газов в породах и минералах, в частности,

вариации соотношений индивидуальных углеводородных компонентов, метана и молекулярного водорода, взаимосвязь содержания в породах углеводородов и таких признанных геохимических трассеров, как изотопы гелия и аргона. Эти данные, с учетом недавних публикаций о присутствии наряду с преобладающими вторичными, первичных, существенно метановых микровключений в породообразующих магматических минералах, изотопном составе углерода и водорода окклюдированных газов, термодинамического моделирования окислительно-восстановительных условий кристаллизации агпаитовых пород предполагают сложный, неодноактный и продолжительный процесс формирования газовой фазы нефелин-сиенитовых комплексов. Очевидно, существенные количества CH_4 во флюидной фазе появились еще во время магматической кристаллизации пород, наряду с H_2 и преобладающими на этой стадии H_2O и CO_2 . По мере снижения температуры, метан мог также генерироваться при взаимодействии воды и ранее образовавшегося графита, а концентрация молекулярного водорода во флюиде увеличиваться за счет реакций замещения и преобразования минералов. При дальнейшем остывании массива, по-видимому, имело место сочетание реакций окисления и дегидрогенизации, гетерогенно-каталитической полимеризации и конденсации углеводородов, включая реакции типа Фишера-Тропша. Некоторое количество биогенного органического вещества могло поступать с инфильтрационными поверхностными водами, которые также приносили в растворенном виде атмосферные азот, кислород и аргон. Во флюидных включениях пород с повышенной радиоактивностью, например, в лопаритовых рудах, водород и кислород частично могли образоваться при радиолизе воды, а радиолиз метана стал дополнительным источником высокомолекулярных углеводородов. В ГСВ, по-видимому, имеет место смешение в разных пропорциях газов (а) сохранившихся в микротрещинах после завершения, в основном, процессов минералообразования, (б) просачивающихся из глубоких частей

массивов или остаточных промежуточных магматических очагов и (в) вновь образующихся за счет механо-химических реакций и частичного высвобождения ОГ в условиях постоянно изменяющегося напряженно-деформированного состояния породного массива.

Характер вариаций состава и содержания окклюдированных водородно-углеводородных газов в породах и минералах, с учетом их происхождения, предполагает участие постмагматических процессов, наряду с магматическими, в формировании апатитовых и лопаритовых рудных залежей, свидетельствует в пользу более глубокого современного эрозионного среза Хибинского массива по сравнению с Ловозерским.

Изотопы благородных газов, будучи признанными геохимическими трассерами различных геологических процессов, оказались информативными индикаторами условий и особенностей минералообразования и при формировании щелочно-ультраосновных и нефелин-сиенитовых комплексов Кольской щелочной провинции. Так, особенности распределения изотопов гелия, аргона и, отчасти, неона позволили обосновать связь девонского импульса щелочно-ультраосновного и карбонатитового магматизма с глубинным мантийным плюмом, в составе которого надежно идентифицирована нижнемантийная компонента. Оказалось, например, что величина отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в некоторых образцах УЩК массивов превышает таковое в базальтах срединно-океанических хребтов, соответствующее деплетированной верхней мантии, и сопоставимо со значением этого показателя в базальтах океанических островов. Эти же образцы отличаются необычно высокими количествами захваченного первозданного изотопа ^3He , превышающими рассчитанные на несколько порядков величины. Породами нефелин-сиенитовых массивов, напротив, такой гелий в значительной степени утерян, так же как не сохранилась в породах тех и других комплексов подавляющая часть радиогенного ^4He . Изотопные соотношения газов могут свидетельствовать о наличии промежуточных магматических

очагов, меньшей глубине и большей продолжительности формирования нефелин-сиенитовых комплексов по сравнению с УЩК. В последних характер распределения изотопов благородных газов в породах и минералах апатито-магнетитовых месторождений отражают более позднее формирование фоскоритов и карбонатитов относительно ассоциирующих ультраосновных и щелочных пород. Рудоносная серия пород здесь, по-видимому, является продуктом дифференциации единого карбонатсодержащего силикатного расплава, а не отдельных первичных мантийных выплавов. В фоскоритах наблюдается более широкий, чем в других сериях пород, разброс газогеохимических показателей. То же относится и к магнетиту из фоскоритов по сравнению с этим минералом из ультраосновных пород и хибинских. Более низкие, чем в мелкозернистом магнетите отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ во флюидных включениях крупных идиоморфных кристаллов магнетита из тех же образцов ковдорских кальцит-магнетитовых руд предполагают, что последний является не реликтовым, как иногда считается, а новообразованным за счет собирательной перекристаллизации. Также большими изменчивостью и разбросом характеризуются породы центральной кольцевой структуры Хибинского массива по сравнению с хибинитами и фойяитами, что является еще одним подтверждением более сложной и длительной истории становления рудоносного комплекса по сравнению с окружающими нефелиновыми сиенитами. Апатито-нефелиновые руды по концентрациям и соотношениям изотопов гелия и аргона, как и по составу углеводородных газов, оказались ближе всего к карбонатитам. Собственно апатит отличается от других породообразующих минералов, наиболее низкими отношениями изотопов гелия и являющихся почти воздушными, аргона. Наиболее вероятно, что аргон с таким изотопным составом мог быть привнесен в систему палеометеорными водами с растворенным в них воздухом на поздних стадиях минералогенеза. Газогеохимические изотопные характеристики

ловозерских пород и минералов прямо или косвенно свидетельствуют, что здесь, по сравнению с другими палеозойскими комплексами Кольской щелочной провинции, в наименьшей степени сохранились первичные мантийные газы и, напротив, больше сказывается влияние приповерхностных метеорных вод, а также указывают на общую направленность эволюции расплава и комплементарной флюидной фазы в магматической камере в целом и в трехчленных (уртит-фойяит-луаврит) пачках, на возможность преобразования рудных горизонтов и собственно лопаритового оруденения на сравнительно поздней постмагматической стадии и на участие палеометеорных вод в низкотемпературном минералогенезе.

При изучении газовой составляющей базит-гипербазитовых комплексов разных формационной принадлежности и степени рудоносности выявлены различия, как в содержании, так и составе окклюдированных газов. Установлено увеличение газонасыщенности пород с увеличением продуктивности комплексов в отношении медно-никелевого оруденения. При этом собственно руды, вне зависимости от принадлежности к тому или иному комплексу, характеризуются повышенными содержаниями газов и их метано-водородно-азотным составом, тогда как в безрудных породах газы метано-азотно-водородные. Рудные породы Западно-Панского массива, центрального из трех крупных структурных блоков платиноносного Федорово-Панского интрузива, отличаются более высокими содержаниями практически всех флюидных компонентов. По мере снижения температуры состав “сухой” (без учета воды) газовой смеси изменяется от сероводородно-водородного в рудах и углекисло-водородного в безрудных породах до существенно углекислого. Выявлены разнообразные статистические связи удельных и относительных количеств газовых компонентов и содержаний рудогенных элементов, прежде всего, металлов платиновой группы. При этом концентрации платиноидов наиболее тесно коррелируют с восстановленными газами.

Изотопный состав гелия и аргона показывает, что породами Западно-Панского массива утрачена большая часть первичного мантийного флюида, а в газовой фазе преобладает коровая составляющая и присутствует атмосферная компонента, особенно заметная во флюидных включениях. В сульфидах меди и никеля, по сравнению с ассоциирующими энстатитом и плагиоклазом, в два раза ниже доля мантийного гелия и, напротив, в 5 – 7 раз больше атмогенного аргона. Статистическим анализом выявлена положительная корреляция концентраций Pd, Pt, Au, Cu, Ni и S с одной стороны и ^3He , а также отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ – с другой. Обратная связь обнаруживается между содержаниями большинства рудогенных элементов и обоих изотопов аргона. Гипабиссальные условия становления массива, очевидно, предопределили основные потери первичных мантийных летучих компонентов и преимущественное разбавление магматического флюида приповерхностными палеометеорными водами с растворенным в них воздухом еще на докристаллизационном этапе, вероятно по механизму трансвапоризации. Степень такого разбавления нарастала снизу вверх по разрезу массива и по мере снижения температуры в системе. В ходе магматической кристаллизации пород и постмагматических преобразований метеорные воды, по-видимому, служили важной составной частью циркулирующих гидротермальных растворов, смешивались с остаточными магматическими флюидами и способствовали повышению их окислительного потенциала. Характер взаимосвязи распределения изотопов редких газов и рудогенных элементов свидетельствует в пользу мантийного происхождения последних и не подтверждает их заимствования при ассимиляции корового материала, как нередко предполагается. Особенности вариаций газо-геохимических показателей согласуются с ранее установленным многостадийным формированием массива, с предположениями о преимущественно

автометасоматическом характере постмагматических процессов и участии флюидов в рудообразовании.

Приповерхностной газовой съемкой по газам, проведенной на алмазоносной кимберлитовой трубке «Ермаковская-7» и в ее окрестностях (побережье Белого моря), выявлены достаточно контрастные атмогеохимические ореолы подпочвенных газов, как свободных, так и сорбированных рыхлыми отложениями. Над центральной частью диатремы и, особенно, в ее эндоконтактах наблюдаются участки и зоны значительного повышения концентраций газовых компонентов относительно вмещающих красноцветных песчаников на удалении от кимберлитовой трубки. Такие различия газовых полей подпочв вполне могут быть использованы при поисках на Кольском полуострове скрытых кимберлитовых тел, в частности, для разбраковки и локализации геофизических аномалий до их разбуривания, как это практикуется в некоторых других регионах и странах.

Выделение природных горючих и взрывоопасных водородно-углеводородных газов является одним из факторов, затрудняющих безопасную отработку Хибинских апатитовых и Ловозерских редкометальных месторождений. Неотъемлемой частью их горно-геологической характеристики стала газоносность, включающая формы нахождения, состав, содержание в породах, характер и масштабы выделения газов. Результаты многолетних газометрических исследований, включающих, кроме оценки перечисленных показателей, также измерение концентраций горючих газов в рудничной атмосфере, определение относительной и абсолютной газообильности отдельных горных выработок, блоков, участков и рудников в целом, позволили совместно со специалистами горнодобывающих предприятий разработать и внедрить в производство «Специальные мероприятия газового режима на подземных рудниках», которые обеспечивают безаварийную по газовому фактору эксплуатацию указанных месторождений.

Установленные в процессе натурных наблюдений и лабораторных экспериментов различные взаимосвязи газометрических и геомеханических параметров породного массива, динамики газовыделения и сейсмической активности могут служить основой для разработки газогеохимических и газодинамических индикаторов напряженно-деформированного состояния пород и соответствующих предвестников имеющих место опасных проявлений горного давления, таких как горные и горно-тектонические удары и мелкофокусные техногенные землетрясения.

В ходе длительного мониторинга динамики выделения молекулярного водорода в щелочных массивах наметилась, хотя и не очень пока устойчивая, положительная корреляция интенсивности эманаций и формирования региональных отрицательных аномалий озонового слоя.

Еще одним приложением полученных результатов стало объяснение возможной причины периодически случающейся массовой гибели рыбы в Сейдозере, одном из самых красивых горных озер страны, являющемся частью одноименного заказника. Скорее всего, это экологическое бедствие обусловлено спонтанными выделениями со дна озера водородно-углеводородных газов.

Представляется, что результаты проведенных исследований в той или иной степени могут быть востребованы и использованы также (а) при поисках газометрических индикаторов изменения напряженно-деформированного состояния породного массива и предвестников опасных геодинамических явлений не только при добыче полезных ископаемых, но и, например, при выборе мест для захоронения вредных отходов, проектировании трасс нефте- и газопроводов, строительстве подземных сооружений, (б) для разработки газогеохимических признаков разнотипного оруденения, (в) при оценке вклада природных компонентов в баланс парниковых газов в атмосфере, возможности и степени влияния их

на состояние озонового слоя планеты; (г) при создании общих моделей цикла углерода и дегазации Земли, универсальной теории нафтидогенеза. Однако для этого во многих случаях потребуются дальнейшее углубленное изучение некоторых аспектов, в частности, изотопного состава газовых компонентов, и постановка опытно-методических работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Агафонов Л.В., Банников О.Л., Андреева Т.А. Зависимость состава газовой фазы гипербазитов от химизма и генезиса // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука. 1976. Т. X. Вып. 305. С. 64-74.

Адушкин В.В., Кудрявцев В.П., Хазинс В.М. Водородная дегазация Земли и озоновые аномалии // ДАН, 2006. Т. 406. № 2. С. 241-243.

Аплонов В.С. и Додина Т.С. Флюидно-геохимическая модель уникального Талнахского платиносодержащего месторождения // Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов в XXI веке (минералогия, генезис, технология, аналитика). М.: ЗАО «Геоинформмарк». 1999. Т. IV. С. 100-120.

Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Глазнев В.Н., Раевский А.Б. Глубинное строение и состав нижних горизонтов Хибинского и Ловозерского комплексов, Кольский полуостров: петролого-геофизическая модель // Петрология. 1998. Т. 6. № 5. С. 478-496.

Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Зарайский Г.П. Контактное взаимодействие агпаитовых магм с гнейсами фундамента: на примере Хибинского и Ловозерского массивов // Петрология, 2011. Т. 19. № 2. С. 115-139.

Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В., Шанина С.Н. Поведение рассеянных элементов в контактовых зонах агпаитовых интрузий Кольского региона: роль флюидов // ДАН, 2010. Т. 434. № 2. С. 216-220.

Арзамасцев А. А., Беа Ф., Беляцкий Б.В., Глазнев В. Н., Арзамасцева Л.В., Травин А.В., Монтеро П. Палеозойские процессы плюм-литосферного взаимодействия в северо-восточной части Балтийского щита: длительность, объемы, условия магмогенерации // Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Апатиты: МУП «Полиграф». 2002. Т. 2. С. 104-145.

Арзамасцев А.А., Беа Ф., Глазнев В.Н, Арзамасцева Л.В., Монтеро П. Кольская щелочная провинция в Палеозое: оценка состава первичных мантийных расплавов и условий магмогенерации. Российский журнал Наук о Земле. 2001. Т 3. № 1. С. 3-24.

Арзамасцев А.А., Беяцкий Б.В., Травин А.В., Арзамасцева Л.В., Царев С.Е. Дайковые породы в Хибинском массиве: связь с плутоническими сериями, возраст, характеристика источников // Петрология. 2005. Т. 13. № 3. С. 295-318.

Арзамасцев А.А., Каверина В.А., Полежаева Л.И. Дайковые породы Хибинского массива и его обрамления. Апатиты. 1988. 86 с.

Арзамасцев А.А. и Митрофанов Ф.П. Палеозойские плюм-литосферные процессы в Северо-Восточной Фенноскандии: оценка состава первичных мантийных расплавов и условий магмогенерации // Петрология. 2009. Т. 17. № 3. С. 324-336.

Арзамасцев А.А., Федотов Ж.А., Арзамасцева Л.В. Дайковый магматизм северо-восточной части Балтийского щита. СПб.: Наука, 2009. 383 с.

Атлас временных вариаций природных, антропогенных и социальных процессов. М.: Науч. Мир. 1998. Т.2. 430 с.

Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Изд-во «Роза ветров». 2011. 224 с.

Базарова Т.Ю. Минералотермические исследования включений в минералах некоторых нефелиновых пород // ДАН СССР. 1965. Т. 161. № 4. С. 925-928.

Базарова Т.Ю. Термодинамические условия формирования некоторых нефелинсодержащих пород. М.: Наука. 1969. 110 с.

Баренбаум А.А. Механизм формирования скоплений нефти и газа // ДАН (Россия). 2004. Т. 399. № 6. С. 802-805.

Барсуков В. Л., Беляев А. А., Бакалдин Ю.А., Игумнов В.А., Ибрагимова Т.Л., Серебренников В.С., Султанходжаев А.Н. Геохимические методы прогноза землетрясений. М. : Наука, 1992. 213 с.

Белов Н.И. и Нивин В.А. Акустогеохимические индикаторы напряженного состояния и удароопасности скальных пород // Комплексная разработка рудных месторождений и вопросы геомеханики в сложных и особо сложных условиях (Мельниковские чтения): Труды Международного совещания. Апатиты: КНЦ РАН. 1995. С. 56-62.

Бельков И.В., Козырева Л.В., Меньшиков Ю.П. Новый тип редкометальной минерализации в щелочных породах // Геология рудных месторождений. 1988. Т. XXX. № 2. С. 90-94.

Богомолов Е.С., Гусева В.Ф., Турченко С.И. Мантийное происхождение мафитовой расслоенной интрузии Панских тундр: изотопные Sm-Nd и Rb-Sr свидетельства // Геохимия, 2002. № 9. С. 946-951.

Борщевский Ю.А., Борисова С.Л., Медведовская Н.И., Амосова Х.Б., Степанова Н.А. Изотопные особенности минералов и пород Хибино-Ловозерского комплекса и некоторые аспекты проблемы их генезиса // ЗВМО. 1987. Ч. 61. Вып. 5. С. 532-540.

Булин Н.К., Наливкин В.Д. Связь размещения крупных углеводородных скоплений с напряженным состоянием земной коры // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 4. С. 494-497.

Бяков В.М., Степанова О.П., Пименов Г.Г., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Возможная роль ионизирующих излучений в синтезе углеводородов в метансодержащем флюиде // ДАН СССР. 1990. Т. 311. № 4. С. 952-955.

Валяев Б.М., Титков Г.А. К генезису метана в природных газах (по изотопному составу углерода и водорода) // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 1. С.146-150.

Вдовыкин Г.П., Старобинец И.С., Стативко Г.С. Газы в нефтегазопроизводящих и изверженных породах из обнажений Кавказа и Карпат // Геология нефти и газа. 1981. № 7. С. 55-58.

Верховский А.Б. и Шуколюков Ю.А. Элементное и изотопное фракционирование благородных газов в природе. М.: Наука. 1991. 294 с.

Виноградов А.Н., Баранов С.В., Моисеев Д.В., Жичкин А.П. Влияние сейсмической активности на распределение рыбных запасов в Баренцевоморском бассейне // Современные методы обработки и интерпретации сейсмологических данных. Материалы Шестой Международной сейсмологической школы. Обнинск: ГС РАН, 2011. С. 82-87.

Вировлянский Г.М. Влияние глубины становления и эрозионного среза Хибинского и Ловозерского массивов на их апатитонность // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1975. № 11. С. 90-98.

Власов К.А. Эманионный процесс и кристаллизационная дифференциация как ведущие факторы образования ряда месторождений редких элементов // Вопросы геохимии и минералогии. М., 1956. С. 83-93.

Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. (Породы, пегматиты, минералогия, геохимия и генезис). М.: Изд-во АН СССР, 1959. 623с

Вовк И.Ф. Радиолиз подземных вод и его геохимическая роль. М.: Недра, 1979. 231 с.

Возняк Д.К. Флюїдні включення у мінералах як індикатори ендегенного мінералоутворення. Автореф. Дис.... доктора геологічних наук. Київ, 2003. 38 с.

Возняк Д.К., Литовченко А.С., Кульчицька Г.О. Вплив γ – випромінювання на вуглеводневі включення в кварці // Минерал. журнал. 1998. Т. 20, № 3. С. 22-26.

Войтов Г.И. Газовое дыхание Земли // Природа. 1975. № 3. С. 91-98.

Войтов Г.И. Некоторые вопросы газоносности апатито-нефелиновых месторождений Хибинского щелочного массива // Проблемы рудничной аэрологии. М. 1963. С.155-166.

Войтов Г.И. Изотопные характеристики спонтанных газов Хибин // ДАН СССР. 1977. Т. 236. № 4. С. 975-978.

Войтов Г.И. О химической и изотопно-углеродной нестабильностях свободных газов (газовых струй) в Хибинах // Геохимия. 1991. № 6. С. 769-780.

Войтов Г.И. О химическом составе газов Кривого Рога // Геохимия. 1971. № 11. С. 1324-1331.

Войтов Г.И. Химические и изотопно-углеродные нестабильности спонтанных газов сейсмически активных областей // Геохимия. 2000. № 11. С. 1185-1208.

Войтов Г.И., Адушкин В.В., Гохберг М.Б. Носик Л.П., Кучер М.И., Никулина И.В., Пушкин М.Г., Жогина Л.М. О химической и изотопной нестабильностях газовых струй в Хибинах // ДАН СССР. 1990. Т. 312. № 3. С. 567-571.

Войтов Г.И., Миллер Ю.М., Нивин В.А. Об изотопно-углеродных нестабильностях CH_4 свободных газов Ловозерского щелочного массива // ДАН (Россия). 1992. Т. 322. С. 681-685.

Волошина З.М., Каржавин В.К., Петров В.П. Метаморфизм и рудогенез в платиноносном Панском интрузивном массиве (Кольский полуостров). Апатиты: КНЦ РАН. 2008. 140 с.

Волошина З.М., Каржавин В.К., Петров В.П. Условия метаморфизма и оценка флюидного режима рудоносного горизонта Панского массива в связи с ЭПГ оруденением // Вестн. МГТУ. 2004. Т. 7. № 1. С. 42-46.

Габов Д.А., Рундквист Т.В., Субботин В.В. Платинометальная минерализация Западно-Панского массива (Кольский полуостров) // ДАН, 2007. Т. 414. № 2. С. 215-218.

Галахов А.В. Петрология Хибинского щелочного массива. Л., Наука, 1975. 254 с.

Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Наука. 1973. 382 с.

Галимов Э.М. и Петерсилье И.А. Об изотопном составе углерода углеводородных газов и CO_2 , содержащихся в щелочных изверженных породах Хибинского, Ловозерского и Илимауссакского массивов // ДАН СССР. 1967. Т. 176. № 4. С. 914-917.

Галимов Э.М., Соловьева Л.В., Беломестных А.В. Изотопный состав углерода метасоматически измененных пород мантии // Геохимия. 1989. № 4. С. 508-514.

Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2006. 315 с.

Гидрогеохимические предвестники землетрясений. М.: Наука, 1985. 287 с.

Глебов Л.С. и Клигер Г.А. Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 192-202.

Горное дело: Терминологический словарь. М.: Недра, 1981. 479 с.

Горяинов П.М. и Давиденко И.В. Тектоно-кессонный эффект в массивах горных пород и рудных месторождений – важное явление геодинамики // ДАН СССР. 1979. Т. 247. № 5. С. 1212-1215.

Горяинов П.М., Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. Тектонические перколяционные зоны в Хибинском массиве // Физика Земли, 1998. № 10. С. 40-45.

Готтих Р.П. и Писоцкий Б.И. Элементы-примеси как индикаторы геодинамических обстановок нефтегазонакопления // ДАН, 2010. Т. 433. № 4. С. 507-511.

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Галуев В.И., Каплан С.А. Глубинные структурно-тектонические неоднородности земной коры и возможные

процессы, связанные с нефтегазообразованием и нефтегазонакоплением (геохимический аспект) // Отечественная геология, 2012. № 2. С. 3 – 14.

Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Кулакова И.И. Геохимические особенности восстановленных флюидов щелочных пород Хибинского массива // ДАН (Россия). 2006. Т. 407. № 1. С. 82-87.

Гохберг М.Б., Адушкин В.В., Войтов Г.И., Пушкин М.Г., Кривомазова Н.Г., Зельдина Б.Б. О реакции свободных газов Хибин на мощный промышленный взрыв // ДАН СССР. 1989. Т. 308, № 5. С. 1082-1086.

Гумен А.М., Гусев А.П., Рудаков В.П. Подпочвенный водород – индикатор изменения напряженно-деформированного состояния земной коры асейсмичных районов // ДАН. 1998. Т. 359. № 3. С. 390-393.

Гусева А.Н. и Красильникова М.П. О составе органического вещества в породах Хибинского щелочного массива // Вестник МГУ. 1960. № 2. С. 68-69.

Гуфельд И.А. Сейсмический процесс. Физико-химические аспекты. Научное издание. Королев: М.О. ЦНИИМАШ, 2007. 160 с.

Гуфельд И.Л., Гусев Г.А., Матвеева М.И. Метастабильность литосферы как проявление восходящей диффузии легких газов // ДАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 677-680.

Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кабри Л.Дж., Криволуцкая Н.А., Туровцев Д.М., Голованова Т.А., Мохов А.В., Кнауф В.В., Олешкевич О.И. Платиновые руды Норильских расслоенных интрузивов: соотношение магматического и флюидного концентрирования благородных металлов // Геология рудных месторождений. 1999. Т. 41. № 3. С. 241-265.

Додин Д.А., Додина Т.С., Фридман А.И. Флюидный режим магматизма и рудообразования Норильского района // Петрология флюидно-силикатных систем. Новосибирск: Наука. 1987. С. 121-140.

Додин Д.А., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А. Платинометалльные месторождения России. СПб.: Наука, 2000. 755 с.

Докучаева В.С. Петрология и условия рудообразования в Федорово-Панском интрузиве // Геология и генезис месторождений платиновых металлов. М.: Наука. 1994. С. 87-100.

Докучаева В.С. и Припачкин В.А. О флюидном режиме формирования платино-палладиевого оруденения в расслоенных интрузивах Карело-Кольского региона // ДАН. 1993. Т. 329. № 5. С. 634-636.

Дудкин О.Б. Гигантские концентрации фосфора в Хибинах // Геология рудных месторождений. 1993. Т. 35. № 3. С. 195-204.

Дудкин О.Б. К проблеме рудоносности щелочных плутонов // Вестник МГТУ, 2000. Т. 3, № 2. С. 299-306.

Дудкин О.Б. и Мазухина С.И. Углеводородные газы как одна из причин выделения соды в щелочных породах Хибинского массива // Докл. АН (Россия), 2001. Т. 380. № 4. С. 532-534.

Дюжиков О.А. и Фридман А.И. Эндогенное рудообразование и глубинные природные газы фанерозойской рифтогенной активизации в северной части Сибирской платформы // Изв. вузов. Геология и разведка. 1987. №4. С. 47-53.

Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Когарко Л.Н. Геохимическая и генетическая роль органических веществ в постмагматических дифференциатах щелочных массивов // ЗВМО. 2008. № 5. С. 17-33.

Зайцев В.А., Вильямс Т.С., Когарко Л.Н. Эволюция химического состава сфена в вертикальном разрезе дифференцированного комплекса Ловозерского массива // Всерос. семинар с участием стран СНГ «Геохимия магматических пород», школа «Щелочной магматизм Земли». Материалы годичной сессии 20-21 марта 2002 года. М.. 2002. С. 43-44.

Закржевская А.Г. Классификация включений минералообразующей среды в магматических породах Хибинских апатитовых месторождений //

Рудообразующая среда по включениям в минералах. М.: Наука. 1972. С. 192-198.

Зорькин Л.М., Старобинец И.С., Стадник Е.Б. Геохимия газов нефтегазоносных бассейнов. М.: Недра. 1984. 248 с.

Зубков В.С. Предпосылки мантийного генезиса тяжелых углеводородов в щелочных массивах континентальных плит // Щелочной магматизм, его источники и плюмы. Труды VII международного семинара. Иркутск-Неаполь: Институт географии СО РАН. 2007. С. 186-211.

Зырянов В.Н. Фазовое соответствие в системах щелочных полевых шпатов и фельдшпатоидов. М.: Наука. 1981. 220 с.

Иванов Е. Н. Экспериментальное изучение фракционирования изотопов углерода в системе $\text{CH}_{4\text{газ}} - \text{CH}_4_{\text{раствор.вод}}$ // Четверт. Всесоюз.симпоз. по геохимии стабильных изотопов. 26-29 сент. 1972 г. М., 1972. С. 160-161.

Иванюк Г.И., Горяинов П.М., Пахомовский Я.А., Коноплева Н.Г., Яковенчук В.Н., Базай А.В., Калашников А.О. Самоорганизация рудных комплексов. Синергетические принципы прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых. М.: ГЕОКАРТ–ГЕОС. 2009₁. 392 с.

Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я. А., Коноплева Н. Г., Калашников А. О., Корчак Ю. А., Селиванова Е. А., Яковенчук В. Н. Породообразующие полевые шпаты Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. 2009₂. Ч. 138. № 6. С. 1-17.

Иванюк Г.И., Яковенчук В.Н., Горяинов П.М. Основные черты карбонатообразования в гидротермальных жилах Кукисвумчоррского месторождения // ЗВМО. 1996. Ч. 125. № 3. С. 9-23.

Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Горяинов П.М., Коноплева Н.Г., Пахомовский Я.А. Природный минералогический автоклав // Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Апатиты. 2002. Т. 2. С. 91-103.

Икорский С.В. О закономерностях распределения и времени накопления углеводородных газов в породах Хибинского щелочного массива // Геохимия. 1977. №. 11. С. 1625-1634.

Икорский С.В. Органическое вещество в минералах изверженных горных пород (на примере Хибинского щелочного массива). Л.: Наука. 1967. 120с.

Икорский С.В. Состав газов в закрытых микротрещинах горных пород Хибинского массива и методика их изучения // Геохимия. 1985. № 3. С. 423-427.

Икорский С.В. и Аведисян А.А. Исследование углеводородных газов и изотопы гелия в палеозойских щелочно-ультраосновных массивах Кольского полуострова // Геохимия. 2007. № 1. С. 71-78.

Икорский С.В. и Евецкая Е.А. О сорбции CO_2 при извлечении газов из горных пород и минералов в вакуумной мельнице // Геохимия. 1975. № 11. С.1712-1719.

Икорский С.В. и Каменский И.Л. . Метод дробления горных пород и минералов в стеклянных ампулах при изотопных исследованиях благородных газов // XV Симпозиум по геохимии изотопов, 24-27 ноября 1998 г., Москва. Тезисы докладов. М. 1998. С. 115.

Икорский С.В. и Нивин В.А. Газовая составляющая как индикатор глубины эрозионного среза щелочных массивов // Новое в изучении минерально-сырьевых ресурсов Мурманской области. 1989 год. Под ред. В.З. Негруцы: Препр. Апатиты. 1990. С. 19-20.

Икорский С.В. и Нивин В.А. Опыт изучения горючих газов изверженных горных пород на руднике Ловозерского ГОКа // Горный журнал. 1984. № 11. С.55-58.

Икорский С.В. и Припачкин В.А. О некоторых особенностях распределения углеводородных газов в интрузивных комплексах Хибинского массива // Проблемы магматизма Балтийского щита.

(Материалы регионального петрографического совещания). Л.: Наука. 1971. С. 283-288.

Икорский С.В. и Степанова А.С. Установка для анализа микровключенных газов, извлекаемых из минералов методом измельчения образцов // Минер. журнал. 1990. Т. 12. № 6. С. 88-91.

Икорский С.В. и Фаныгин А.С. О зональном распределении углеводородных газов в апатитовом месторождении Олений Ручей в Хибинах // ДАН. 1986. Т. 290. № 3. С. 686-683.

Икорский С.В. и Шугурова Н.А. Новые данные о составе газов в минералах щелочных пород Хибинского массива // Геохимия. 1974. № 5. С. 943-947.

Икорский С. В., Каменский И. Л., Нивин В. А. Изотопный состав гелия в зонах контакта щелочных массивов и относительная длительность их формирования // Геохимия магматических пород. XIX Всероссийский семинар с участием стран СНГ Тезисы докл.; Москва. Москва: ГЕОХИ РАН; 2000. С. 63-64.

Икорский С.В., Каменский И.Л., Нивин В.А., Мамонтов В.П. Миграция ювенильного Не во вмещающие породы при формировании щелочно-ультраосновных интрузий центрального типа (на примере массива Озерная Варака, Кольский полуостров) // ДАН (Россия). 1998. Т. 362. № 2. С. 242-244.

Икорский С.В., Нивин В.А., Припачкин В.А. Геохимия газов эндогенных образований. СПб.: Наука. 1992. 179 с.

Инструкции № 67 по предупреждению вспышек горючих газов в горных выработках подземных рудников производственного объединения «Апатит». Кировск: ПО «Апатит», 1977. 28 с.

Ионе К.Г., Мысов В.М., Степанов В.Г., Пармон В.Н. Новые данные о возможности каталитического абиогенного синтеза углеводородов в земной коре // Нефтехимия, 2001₁, 41(3). С. 178-184.

Ионе К.Г., Мысов В.М., Степанов В.Г., Пармон В.Н. О возможности каталитического абиогенного синтеза углеводов в земной коре // Химия в интересах устойчивого развития. 2001₂. Т. 9. № 1. С. 129-143.

Ишанкулиев Д.И., Войтов Г.И., Николаев И.Н., Рудаков В.П., Уточкин Ю.А. Водородный предвестник землетрясений ? // ДАН, 1997. Т. 353. № 1. С. 106-107.

Калинкин М.М., Арзамасцев А.А., Поляков И.В. Кимберлиты и родственные породы Кольского региона // Петрология. 1993. Т. 1. № 2. С. 205-214.

Калинкин М.М. и Поляков И.В. Кимберлиты и родственные породы Терского берега Кольского полуострова // Проблемы золотоносности и алмазоносности Севера европейской части России. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. 1997. С. 117-123.

Каменский И.Л., Толстихин И.Н., Шарков И.В., Пушкарев Ю.Д. Первые результаты измерения изотопного состава гелия на однокаскадном масс-спектрометре МИ-1201 // Геохимия. 1984. № 3. С. 439-443.

Каржавин В.К. Исследование кинетических особенностей газовыделений из минералов при нагревании. Геохимия. 1976. № 11. С. 1701-1713.

Кислицын В.Г., Сидиков С., Султанходжаев А.Н., Толстихин И.Н., Чернов И.Г. Изотопы аргона и гелий в породах, включениях и водах Ташкентского геодинамического полигона // Геохимия. 1987. № 8. С. 1174-1181.

Клименко В.М., Дубровский В.В., Петрикей Т.А. Поиски скрытых кимберлитовых тел по ореолам сорбированных газов // Разведка и охрана недр. 1986. № 3. С. 22-27.

Ковдерко В.Э. О природе внутренних напряжений в горных породах // Литосфера. 1995. № 3. С. 134-138.

Когарко Л.Н. Клинопироксеновый мониторинг химической эволюции агпаитовой магмы (Ловозерский массив, Кольский полуостров)

// Всерос. семинар с участием стран СНГ «Геохимия магматических пород», школа «Щелочной магматизм Земли». Материалы годичной сессии 20-21 марта 2002 года. М., 2002. С. 48.

Когарко Л.Н. Проблемы генезиса апатитовых магм. М.: Наука. 1977. 234 с.

Когарко Л.Н. Проблемы генезиса гигантских апатитовых и редкометальных месторождений Кольского полуострова (Россия) // Геол. руд. месторожд. 1999. Т. 41. № 5. С. 387-403.

Когарко Л.Н. Щелочной магматизм в истории Земли и эволюция флюидного режима. 1996. Т.348. № 5. С. 665-667.

Когарко Л.Н. Щелочной магматизм и обогащенные мантийные резервуары. Механизмы возникновения, время появления и глубины формирования // Геохимия. 2006. № 1. С. 5-13.

Когарко Л.Н. и Романчев Б.П. Фазовые равновесия в щелочных расплавах // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Ч. III. Вып. 2. С. 167-182.

Когарко Л.Н. и Хаин В.Е. Щелочной магматизм в истории Земли: опыт геодинамической интерпретации // ДАН. 2001. Т. 377. № 5. С. 677-679.

Когарко Л.Н., Костольяни Ч., Рябчиков И.Д. Геохимия восстановленного флюида щелочных магм // Геохимия. 1986. № 12. С. 1688-1695.

Когарко Л.Н., Крамм У., Грауэрт Б. Новые данные о возрасте и генезисе щелочных пород Ловозерского массива (изотопия рубидия и стронция) // ДАН СССР. 1981. Т. 260. № 4. С. 1000-1005.

Козырев А.А. Геодинамическая безопасность на рудниках Кольского полуострова // Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых и освоения подземного пространства северо-запада России. Апатиты: ГоИ КНЦ РАН. 2001. С. 21-39.

Козырев А.А., Ловчиков А.В., Пернацкий С.И., Шершеневич В.А. Сильнейшее техногенное землетрясение на руднике «Умбозеро»: горнотехнические аспекты // Горный журнал. 2002. № 1. С. 43-49.

Козырев А.А., Рыбин В.В., Жиров Д.В., Жирова А.М., Виноградов А.Н., Виноградов ЮА., Федоров А.В. Комплексный анализ сейсмичности Хибинской и Ловозерской природно-технических систем и вариаций региональных геомагнитных возмущений // Проблемы и тенденции рационального и безопасного освоения георесурсов: сб. докладов Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, посвященной 50-летию Горного института КНЦ РАН. Апатиты, СПб., 2011. С. 367-373.

Кондратов Л.С. и Ершова М.В. Углеводородные газы горных пород в связи с использованием при поисках полезных ископаемых // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 1986. № 7. С. 123-126.

Кондратов Л.С., Кудрявцева Г.П., Старостин В.И., Мурогова Р.Н., Воинков Д.М., Веричев Е.М., Вержак В.В., Гаранин К.В. Особенности газового поля кимберлитовых трубок // ДАН. 2005. Т. 404. № 6. С. 817-820.

Кондратьев В.Н. и Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М., 1981. 264 с.

Конников Э.Г., Неручев С.С., Прасолов Э.М., Кислов Е.В., Орсов Д.А. Флюидный режим формирования малосульфидной благороднометалльной минерализации Довыренского дунит-троктолит-габбрового массива // Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов в XXI веке (минералогия, генезис, технология, аналитика). М.: ЗАО «Геоинформмарк». 1999. Т. IV. С. 169-176.

Конников Э.Г., Прасолов Э.М., Токарев И.В., Кислов Е.В., Орсов Д.А. Изотопы Ag и He из пород Довыренского мафит-ультрамафитового массива // Геология и геофизика, 2002. Т. 43. № 6. С. 543-552.

Коноплева Н.Г. Геология апатито-нефелинового месторождения Коашва (Хибинский массив). Автореф. Дис.... канд. геол.-мин. наук. Апатиты, 2009. 20 с.

Коноплева Н.Г., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н., Михайлова Ю.А., Горяинов П.М. Минеральная зональность фойяитов Хибинского массива по профилю от ст. Хибины до г. Рыпнецк // Минералогия во всем пространстве сего слова. Труды II Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества, посвященной 140-летию со дня рождения В. Рамзая. Апатиты, 18-19 апреля 2005 г./ Научн. ред. Ю.Л. Войтеховский, А.В. Волошин, О.Б. Дудкин. – Апатиты: Изд-во «К & М», 2005. С. 116-119.

Корчагин А.У. и Субботин В.В. Геологическое строение и минеральный состав оруденения месторождения Киевей в Северном платиноносном рифе массива Панских тундр // Труды Всероссийской научной конференции, посвященной 90-летнему юбилею чл.-корр. РАН Г.И. Горбунова. Апатиты, 17-18 ноября 2008 г. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2008. С. 101-114.

Корчагин А.У., Субботин В.В., Митрофанов Ф.П., Минеев СД. платинометалльное месторождение Киевей в Западно-Панском расслоенном массиве: геологическое строение и состав оруденения // Проект ИНТЕРРЕГ_ТАСИС: Стратегические минеральные ресурсы Лапландии – основы устойчивого развития Севера. Сборник материалов проекта, выпуск II (на русском и анлийском языках). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2009. С. 12-32.

Кравцов А.И. Газоносность Хибинских апатитовых месторождений // Вопросы геологии, минералогии и петрографии Хибинских тундр. М.-Л.: АН СССР. 1964. С. 77-88.

Кравцов А.И. и Григорук В.Н. Геология и геохимия природных газов Хибинских апатито-нефелиновых месторождений // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 1972. № 3. С. 90-96.

Кравцов А.И. и Григорук В.Н. Геология и геохимия природных газов Хибинских апатито-нефелиновых месторождений // Основные проблемы развития комбината «Апатит» (материалы совещания 18-20 марта 1970 г., г. Апатиты). Апатиты. 1971. Ч. I. С. 119-123.

Кравцов А.И., Войтов Г.И., Фридман А.И., Гречухина Т.Г., Линде И.Ф., Полянский М.Н. О содержании водорода в свободных струях в Хибинах // ДАН СССР. 1967. Т. 177. № 5. С. 1190-1192.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. Издание второе, дополненное. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.

Кривдик С.Г., Нивин В.А., Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Калиниченко А.М., Загнитко В.Н., Дубина А.В. Углеводороды и другие летучие компоненты в щелочных породах Украинского щита и Кольского полуострова // Геохимия. 2007. № 3. С. 307-332.

Кульчицкая А.А. Летучие компоненты минералов как индикаторы условий минералообразования. Автореф. Дис... доктора геологических наук. Киев, 2009. 36 с.

Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Павлишин В.И. Некоторые результаты высокотемпературной пиролитической газовой хроматографии минералов пегматитов // Минер. журнал. 1992. Т.14. № 6. С. 88-99.

Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Остапенко С.С. Использование летучих продуктов пиролиза щелочных пород для реконструкции флюидного режима минералообразования // Щелочной магматизм Земли и его рудоносность: материалы межд. совещания (Донецк, 10-16 сентября 2007 г.). Киев: Научное издание. 2007. С. 135–139.

Кульчицкая А.А., Нивин В.А., Аведисян А.А., Возняк Д.К., Васюта Ю.В. Сопоставление результатов извлечения метана из минералов механическим и термическим способами // Mineral. Journ. (Ukraine). 2009. Т. 31. № 1, С. 84-94.

Кушев В.Г. и Миронов А.Г. Происхождение щелочных пород в свете данных о флюидном мантийном потоке // Геология и геофизика. 1980. № 3. С. 3-12.

Лapidус А.Л. и Локтев С.М. Современные каталитические синтезы углеводородов из окиси углерода и водорода // Журнал Всесоюз. химич. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1986. Т. XXXI. № 5. С. 527-532.

Латыпов Р.М. и Чистякова С.Ю. Механизм дифференциации расслоенного интрузива Западно-Панских тундр. Апатиты: КНЦ РАН. 2000. 315 с.

Латыпов Р.М., Митрофанов Ф.П., Алапиети Т.Т., Кауконен Р.Дж. Петрология верхнего расслоенного горизонта интрузива Западно-Панских тундр // Геология и геофизика. 1999₁. Т. 40. № 10. С. 1434-1456.

Латыпов Р.М., Митрофанов Ф.П., Алапиети Т.Т., Халкоахо Т.А.А. Петрология нижнего расслоенного горизонта интрузива Западно-Панских тундр, Кольский полуостров // Петрология, 1999₂. Т. 7. № 5. С. 509-538.

Линде И.Ф. О природных газах в горных породах Хибинского щелочного массива // Известия ВУЗов. Геология и разведка. № 9. 1961. С. 78- 93.

Ловчиков А.В. Оценка относительной геодинамической опасности удароопасных месторождений по энергии сильнейших сейсмопроявлений при их разработке // Техногенная сейсмичность при горных работах: модели очагов, прогноз, профилактика. Часть 2. Сборник докладов Международного совещания. (Кировск, Мурманская обл., Россия, 14-16 апреля 2004). Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. С. 86-94.

Лохов К.И. и Левский Л.К. Углерод и первичные изотопы гелия и аргона в мантийных породах: геохимические и космохимические следствия // Геохимия. 1993. № 9. С. 1253-1283.

Лутц Б.Г., Петерсилье И.А., Каржавин В.К. Состав газообразных веществ в породах верхней мантии Земли // ДАН СССР. 1976. Т. 226. № 2. С. 440-443.

Люткевич Е.М. Выступление в прениях на Всесоюзном совещании по проблеме происхождения нефти // Проблема происхождения нефти и газа и условия формирования их залежей. М.: Гостехиздат. 1960. С. 286-289.

Люшвин П.В. Влияние дегазации Земли на каспийское рыболовство // Пространство и время. 2011. № 3. С. 154-161.

Люшвин П.В. Стрессовые и комфортные условия развития рыбных популяций // Рыбное хозяйство. 2008. № 6. С. 42-52

Магматические формации докембрия северо-восточной части Балтийского щита / И.Д. Батиева, И.В. Бельков, В.Р. Ветрин и др. Л.: Наука, 1985. 176 с.

Мазухина С.И. Формирование поверхностных и подземных вод Хибинского горного массива / отв. ред. В.А. Маслобоев. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2012. 173 с.

Маракушев А.А. и Безмен Н.И. Генезис расслоенных интрузивов по экспериментальным данным // 1 Сов.-япон. симпоз. по фазовым превращ. при высоких давлениях и температурах. Листвянка-на-Байкале, 3-3 сен. 1985 г. Доклады. Б.м., 1985. С. 105-110.

Марков Г.А. Распределение напряжений в северо-восточной части Фенноскандии: влияющие факторы и возможность регионального прогноза // Отражение современных полей напряжений и свойств горных пород в состоянии скальных массивов. Апатиты: КФ АН СССР. 1977. С. 73-77.

Матвиенко Н.Г. Прогноз газопроявлений при разработке рудных месторождений. М: Наука, 1976. 80 с.

Махлаев Л.В. и Голубева И.И. Являются ли кимберлиты магматическими породами? // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2007. № 12. С. 6-12.

Меньшиков Ю.П. Минеральные ассоциации постмагматических жильных образований в породах Эвеслогчоррской тектонической зоны Хибинского массива // Минеральные ассоциации и минералы магматических комплексов Кольского полуострова. – Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1987. С. 49-54.

Миронова О.Ф. Летучие компоненты природных флюидов по данным изучения включений в минералах: методы и результаты // Геохимия, 2010. № 1. С. 89 – 97.

Миронова О.Ф., Савельева Н.И., Икорский С.В., Васюта Ю.В. Сопоставление результатов валового анализа флюидных включений при разных методах извлечения газовой фазы // Геохимия. 1985. № 1. С. 111-117.

Миронова О.Ф., Салазкин А.Н., Гаранин А.В. Сравнение результатов газового анализа флюидных включений при механической и термической деструкции // Геохимия. 1992. № 1. С. 78 – 87.

Митрофанов Ф.П., Балабонин Н.Л., Баянова Т.Б., Корчагин А.У., Латыпов З.М., Осокин А.С., Субботин В.В., Карпов С.М., Нерадовский Ю.Н. Кольская платинометальная провинция: новые данные // Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов. М.: Геоинформмарк, 1999. Т.IV. С. 43-52.

Митрофанов Ф.П., Балабонин Н.Л., Корчагин А.У. Металлогения Кольского пояса расслоенных ультрамафит-мафитовых интрузий // Отечественная геология. 1995₂. № 6. С. 37-41.

Митрофанов Ф.П., Икорский С.В., Каменский И.Л. Изотопы Не в палеозойских щелочных интрузиях Кольского полуострова и Северной Карелии // ДАН. 1995₁. Т. 345. № 2. С. 243-246.

Митрофанов Ф.П., Корчагин А.У., Балабонин Н.Л., Гончаров Ю.В., Карпов С.М., Субботин В.В., Припачкин П.В. Основные результаты исследований платинометальной рудоносности расслоенного ультрамафит-мафитового интрузива Федорово-Панских тундр // Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Т.2. Изд. МУП «Полиграф», 2002. С. 4-12.

Митрофанов Ф.П., Корчагин А.У., Рундквист Т.В. Федорово-Панская расслоенная мафическая интрузия (Кольский полуостров): геология и платинометалльное оруденение // Крупные и суперкрупные месторождения: закономерности размещения и условия образования. М.: Изд-во РАН, 2004. С. 175-186.

Неручев С.С. Состав газовой фазы в породах некоторых никеленосных интрузий //Геохимия и минералогия рудных формаций Норильского региона. Л.: Наука. 1989. С.59-61.

Нивин В.А. Вариации газо-геохимических полей как индикаторы геомеханического состояния пород и потенциальные предвестники горных ударов в магматических комплексах (на примере месторождений Хибинского и Ловозерского щелочных массивов) // Техногенная сейсмичность при горных работах: модели очагов, прогноз, профилактика. Часть 1. Сборник докладов Международного совещания. (Кировск, Мурманская обл., Россия, 14-16 апреля 2004). Апатиты: КНЦ РАН. 2004. С. 142-151.

Нивин В. А. Вариации состава и происхождение углеводородных газов из включений в минералах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. 2011. Ч. 140. Вып. 2. С. 26-37.

Нивин В.А. Восстановленные соединения углерода и редкометалльное оруденение в щелочных породах // Третье Всесоюзное совещание по геохимии углерода: Тез.докл Т.2. Москва. Москва. 1991₁. С. 265-266.

Нивин В.А. Газогеохимические особенности кимберлитов трубки «Ермаковская-7» на Кольском полуострове // Труды VI Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии. Апатиты, 18-19 мая 2009 г. Апатиты: К & М. 2009₁. С. 187-190.

Нивин В.А. Газонасыщенность минералов в связи с проблемой происхождения углеводородных газов в породах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов // Геохимия. 2002. № 9. С. 976-992.

Нивин В.А. Газонасыщенность породообразующих минералов продуктивного комплекса Ловозерского массива // Минералогический журнал. 1991₂. Т. 13. № 5. С. 3-11.

Нивин В.А. Диффузно-рассеянные водородно-углеводородные газы в породах нефелин-сиенитовых комплексов // Геохимия. 2009₂. № 7. С. 714-733.

Нивин В.А. Изотопы благородных газов в породах Хибинских апатитовых месторождений // Геохимия магматических пород. Труды XXI Всероссийского семинара и школы Щелочной магматизм Земли 3-5 сентября 2003 г., Апатиты, ГИ КНЦ РАН. Апатиты: КНЦ РАН. 2003. С.117-118.

Нивин В.А. Изотопы гелия и аргона в породах и минералах Ловозерского щелочного массива // Геохимия. 2008₁. № 5. С. 524-545.

Нивин В.А. К генезису редкометального оруденения в щелочных агпаитовых массивах Кольского полуострова // Тез. докл. на XIV семинаре “Геохимия и физико-химическая петрология магматизма”, Москва, 1988. М., 1988₁. С. 256.

Нивин В.А. Молекулярно-массовое распределение газообразных углеводородов и проблема их происхождения в щелочных магматических комплексах // Щелочной магматизм, его источники и плюмы. Труды VIII Международного семинара. Ред. Н.В. Владыкин. Иркутск. 2008₂. С. 107-130.

Нивин В.А. Молекулярно-массовое распределение насыщенных углеводородов в газах Ловозерского нефелин-сиенитового массива // ДАН. 2009₃. Т. 429. № 6. С. 799-801.

Нивин В.А. О возможных газогеохимических и газодинамических критериях оценки тектонофизического состояния локальных участков изверженных горных пород // ДАН СССР. 1989. Т. 308. № 6. С. 1453-1457.

Нивин В.А. Основные принципы и меры газобезопасного ведения подземных горных работ на рудниках ПО “Апатит” // Горный журнал. 1991₃. № 8. С. 34-36.

Нивин В.А. О формах нахождения водородно-углеводородных газов в породах Хибинского и Ловозерского нефелин-сиенитовых массивов // Щелочной магматизм Земли и его рудоносность. Научное издание. Киев. 2007. С. 200-203.

Нивин В.А. Природные газы рудного месторождения Ловозерского щелочного массива. Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. М., 1988₂. 35 с.

Нивин В.А. Распределение микровключенных газов в рудных горизонтах Ловозерского массива // Минералообразующие флюиды и рудогенез: Матер. VII Всесоюз. совещ. по термобарометрии и геохимии рудообразующих флюидов. Киев: Наукова думка. 1988₃. С. 222-228.

Нивин В.А. Углеводородные газы свободной фазы в нефелин-сиенитовых магматических комплексах как продукт природного абиогенного синтеза // Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС. 2006. С. 130-138.

Нивин В.А. и Аведисян А.А. Взаимосвязь распределения газообразных углеводородов и изотопов благородных газов в породах Ловозерского массива // Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма: материалы XXIX международной конференции Школа «Щелочной магматизм Земли». Судак-Москва: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2012. С. 103-105.

Нивин В.А. и Аведисян А.А. Первый опыт профильной газовой съемки по почвенному воздуху на Ловозерском нефелин-сиенитовом массиве // Геология и минерализация Кольского региона. Труды Всероссийской (с международным участием) научной конференции и IV Ферсмановской научной сессии, посвященных 90-летию со дня рождения акад. А.В. Сидоренко и д.г.-м.н. И.В. Белькова. Апатиты, 4-6 июня 2007 г. Апатиты: К & М. 2007. С. 239-241.

Нивин В.А. и Белов Н.И. Взаимосвязь газогеохимических и геомеханических параметров щелочных пород рудных месторождений // Геохимия. 1992. № 12. С. 1395-1401.

Нивин В.А. и Икорский С.В. Особенности формирования Ловозерских редкометальных месторождений (Кольский полуостров) по изотопно-газовым (He, Ar) данным // Глубинный магматизм, магматические источники и проблемы плюмов. Труды II Международного Семинара. Иркутск-Владивосток. 2002. С. 214-235.

Нивин В.А. и Мельник Н.А. О влиянии радиоактивности на содержание газовых компонентов в щелочных изверженных породах // Геохимия. 1990. № 1. С. 106-109.

Нивин В.А. и Рундквист Т.В. Особенности флюидного режима формирования платиноносного Западно-Панского расслоенного массива на Кольском полуострове по изотопному составу гелия и аргона // Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма. Школа «Щелочной магматизм Земли». Материалы XXVIII Междунар. конф., Москва - Минск 9-16 сентября 2011 г. С. 143-145.

Нивин В.А. и Сывороткин В.Л. Временной ход концентраций почвенного водорода в срединной кольцевой структуре Хибинского массива // Петрология и минерализация Кольского региона. Труды V Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвященной 90-летию со дня рождения д.г.-м.н. Е.К. Козлова, Апатиты, 14 – 15 апреля 2008 г. Апатиты: КИЦ РАН. 2008. С. 322-325.

Нивин В.А. и Чашин В.В. Особенности газовой составляющей базит-гипербазитовых комплексов Кольского полуострова в связи с их никеленосностью // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 4. С.378-380.

Нивин В.А., Балабонин Н.Л., Латыпов Р.М., Корчагин А.У. Газовые компоненты и дисперсный углерод в породах Федорово-Панского интрузива (Кольский полуостров): особенности распределения и связь с рудной минерализацией // Изв. вузов. Геология и разведка. 2002. № 3. С. 59-65.

Нивин В.А., Девирц А.Л., Лагутина Е.П. О природе газовой фазы Ловозерского массива по изотопному составу водорода // Геохимия. 1994. № 12. С. 1787-1793.

Нивин В.А., Икорский С.В., Аведисян А.А. Распределение углеводородных газов и изотопов гелия в зоне контакта Ловозерского массива // Материалы семинара «Геохимия магматических пород», труды научной школы «Щелочной магматизм Земли», 26-27 апреля 2005 г., г. Москва. М. 2005₁. С. 110-112.

Нивин В.А., Икорский С.В., Аведисян А.А. Углеводородные и благородные газы флюидных включений в минералах щелочных и карбонатитовых комплексов Кольской провинции // Труды XI Международной Конференции по термобарогеохимии. 8-12 сентября 2003 года. Александров: ВНИИСИМС. 2003₁. С. 277-292.

Нивин В.А., Икорский С.В., Балаганская Е.Г., Ганнибал М.А. Изотопно-газовые (He, Ar) особенности апатит-магнетитовых руд в щелочно-ультраосновных с карбонатитами комплексах Кольской провинции//XVI Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова 20-23 ноября 2001 г., Москва. Тезисы докладов. М. 2001₁. С. 171-172.

Нивин В.А., Икорский С.В., Дудкин О.Б. Изотопы гелия и аргона в апатитах Хибинского массива // Минералогия во всем пространстве сего

слова. Труды II Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества, посвященной 140-летию со дня рождения В. Рамзая. Апатиты, 18-19 апреля 2005 г./ Научн. ред. Ю.Л. Войтеховский, А.В. Волошин, О.Б. Дудкин. Апатиты: К & М. 2005₂. С. 129-132.

Нивин В.А., Икорский С.В., Каменский И.Л. Изотопно-газовые (Не, Ar) индикаторы источников вещества палеозойских щелочных комплексов Кольской провинции и связанных с ними рудных месторождений // Щелочной магматизм и проблемы мантийных источников. Иркутск. 2001₂. С.129-142.

Нивин В. А., Икорский С. В., Каменский И. Л., Балаганская Е. Г., Новиков Д. Д. Изотопы гелия и аргона в породах Хибинских апатито-нефелиновых месторождений . XVI Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова; Москва. Москва; 2001. С. 173-174.

Нивин В.А., Икорский С.В., Пушкин М.Г. Газоносность глубоких горизонтов апатитовых месторождений (Хибины) // Известия вузов. Геология и разведка. 1991. № 6. С. 54-58.

Нивин В. А., Каменский И. Л., Икорский С. В. Изотопно-гелиевые свидетельства связи палеозойского щелочного магматизма Кольской провинции (Россия) с нижнемантийным плюмом // 7-я междунар. конфер. по тектонике плит им. Л.П. Зоненшайна Тезисы докл; Москва. М.: Научный мир, 2001₃. С. 203-204.

Нивин В.А., Каменский И.Л., Толстихин И.Н. Изотопный состав гелия и аргона в породах рудных горизонтов Ловозерского массива // Геохимия. 1988. № 1. С. 33-39.

Нивин В.А., Коноплева Н.Г., Икорский С.В. Углеводороды Хибинского и Ловозерского нефелин-сиенитовых магматических комплексов на Кольском полуострове как наглядный пример их abiогенного синтеза в природных условиях // Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа и развитие нефтегазового комплекса

России. Под ред. акад. А.Н. Дмитриевского и акад. А.Э. Конторовича. М.: ГЕОС. 2007. С. 28-46.

Нивин В.А., Коноплева Н.Г., Treloar P., Икорский С.В. Формы нахождения, взаимосвязь и проблемы происхождения углеродистых соединений в породах Хибинского щелочного массива // Плюмы и проблема глубинных источников щелочного магматизма. Иркутск–Хабаровск. 2003₂. С. 126-143.

Нивин В.А., Корчагин А.У., Икорский С.В., Латыпов Р.М. Изотопный состав гелия во флюидных включениях пород рудных горизонтов западной части Панского массива на Кольском полуострове // Труды XI Международной Конференции по термобарогеохимии. 8-12 сентября 2003 года. Александров: ВНИИСИМС. 2003₃. С. 211-227.

Нивин В.А., Корчагин А.У., Новиков Д.Д., Рундквист Т.В., Субботин В.В. Изотопно-газовые (He, Ar) особенности рудоносных горизонтов западной части Панского массива // Новые данные по геологии и полезным ископаемым Кольского полуострова /Сборник статей. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2005₃. С. 65-77.

Нивин В.А., Корчагин А.У., Новиков Д.Д., Рундквист Т.В., Субботин В.В. Изотопно-газовые (He, Ar) характеристики платиноносных горизонтов западной части Панского массива (Кольский полуостров) // Тр. IV Междунар. семинара «Глубинный магматизм, его источники и их связь с плюмовыми процессами». Иркутск–Улан-Уде. 2004. С. 222-240.

Нивин В.А., Кульчицкая А.А., Корчагин А.У. Состав и содержание летучих компонентов в породах платиноносного Западно-Панского расслоенного интрузива на Кольском полуострове // Тр. XII Междунар. конф. по термобарогеохимии. Александров: ВНИИСИМС. 2005₄. С. 133-138.

Нивин В.А., Кульчицкая А.А., Рундквист Т.В. Флюидно-геохимические особенности платинометаллических руд Западно-Панского

расслоенного интрузива на Кольском полуострове // Геология рудных месторождений. 2009₁. № 4. С. 369-376.

Нивин В.А., Ловчиков А.В., Рахимов Р.Г. Первые результаты мониторинга хода водорода и сопоставления полученных данных с сейсмичностью на руднике «Карнасурт» (Ловозерское редкометалльное месторождение, Кольский полуостров) // Труды VI Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии. Апатиты: К & М. 2009₂. С. 190-192.

Нивин В.А., Пушкин М.Г., Припачкин В.А., Калинин М.М. Предпосылки использования атмогеохимических ореолов для поисков трубок взрыва на Кольском полуострове // Новое в изучении минерально-сырьевых ресурсов Мурманской области. 1988 год. (Редкометальное сырье. Минералогия четвертичных отложений. Методические разработки). Под ред. В.З. Негруцы. Препр. Апатиты. 1989. С. 26 - 30.

Нивин В. А., Толстихин И. Н., Каменский И. Л., Икорский С. В., Балаганская Е. Г. Особенности петрогенезиса карбонатитов Кольской щелочной провинции по изотопно-геохимическим (He, Ar) данным // Геохимия магматических пород. XIX Всероссийский семинар с участием стран СНГ; Москва. Москва: ГЕОХИ РАН. 2000. С. 105-106.

Нивин В. А., Толстихин И. Н., Каменский И. Л., Икорский С. В., Балаганская Е. Г. Особенности распределения изотопов благородных газов в карбонатитах Кольской щелочной провинции и возможные петрологические следствия // Карбонатиты Кольского полуострова. - Сборник статей. СПбГУ; 1999. С. 85-86.

Николаев И.Н., Литвинов А.В., Емелин Е.В. Возможности использования МДП-сенсоров в качестве чувствительных элементов газоанализаторов // Датчики и системы. 2007. № 5. С. 66-73.

Новое в изучении минерально-сырьевых ресурсов Мурманской области. 1987 год. (Нетрадиционные типы сырья и методы исследований) / Под ред. В.З. Негруцы: Препринт. Апатиты, 1988. С. 32-34.

Онохин Ф.М. Горючие газы Хибинского щелочного массива // Советская геология. 1959. № 5. С. 109-118.

Осокин Е.Д. Редкометальная минерализация и генетические аспекты формирования Ловозерского массива // Рудная геохимия и геология магматогенных месторождений. М.: Наука. 1980. С. 168-178.

Отбор проб и анализ природных газов нефте-и газоносных бассейнов / Под ред. И.С. Старобинца, М.К. Калинин. М.: Недра. 1985. 239 с.

Павлов А.С. Образование горючих газов при взрывных работах в апатитовых рудниках // Вентиляция шахт и рудников. 1979. № 6. С. 51-54.

Панин В.И. К прогнозу сейсмической опасности при разработке удароопасных месторождений // Геомеханика при ведении горных работ в высоконапряженных массивах. Апатиты: 1998. С. 66-72.

Пахомовский Я.А., Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. Минералогия пород продуктивного комплекса г. Кедыквырпахк, Ловозерский массив, Кольский полуостров // Минералогия во всем пространстве сего слова. Труды III Ферсмановской научной сессии, посвященной 50-летию Кольского отделения РМО. Апатиты, 27-28 апреля 2006 г./ Научн. ред. Ю.Л. Войтеховский, А.В. Волошин, О.Б. Дудкин. Апатиты: К & М. 2006. С. 128-131.

Пахомовский Я.А., Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. Состав, свойства и генезис лопарита-(Се) в породах расслоенного комплекса гг. Карнасурт и Кедыквырпахк, Ловозёрский массив // Геология и полезные ископаемые Кольского региона. Труды X Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвящённой 150-летию со дня рождения акад. В.И. Вернадского. Апатиты, 7-10 апреля 2013 г. / Ред. Ю.Л. Войтеховский. – Апатиты: Изд-во К & М, 2013. С. 212-214.

Персиков Э.С. и Эпельбаум М.Б. Механизм дифференциации магматических расплавов в экспериментах под давлением водорода // Геохимия. 1985. № 6. С. 739-746.

Петерсилье И.А. Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского полуострова. М.-Л.: Наука. 1964. 171с.

Петерсилье И.А. О происхождении углеводородных газов и рассеянных битумов Хибинского щелочного массива // Геохимия. 1962. № 1. С. 15-29.

Петерсилье И.А., Икорский С.В., Припачкин В.А., Каржавин В.К. Газоносность Хибинского массива и его апатито-нефелиновых месторождений // Основные проблемы развития комбината «Апатит» (материалы совещания 18-20 марта 1970 г., г. Апатиты). Апатиты. 1971. Ч. I. С. 108-118.

Петровский М.Н., Савченко Е.А., Калай Ю. Проблема образования эвдиалитсодержащих фонолитов Контозерского карбонатитового палеовулкана (Кольский полуостров) // Записки РМО. 2011. № 3. С. 1–24.

Петросян А.Э., Иванов Б.М., Крупеня В.Г. Теория внезапных выбросов. М.: Наука, 1983. 152 с.

Подклетнов Н.Е. Вулканогенное органическое вещество. М.: Наука. 1985. 128 с.

Покровский Б.Г. Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии. М.: Наука. 2000. 228 с.

Покровский Б.Г., Служеникин С.Ф., Криволуцкая Н.А. Условия взаимодействия норильских трапповых интрузий свмещающими породами по изотопным (О, Н, С) данным // Петрология. 2005. Т. 13. № 1. С. 56-80.

Прасолов Э.М. Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: Недра, 1990. 284 с.

Припачкин В.А. Новые данные о распределении газов в щелочных породах Хибинского массива // ДАН СССР. 1977. Т. 237. № 5. С. 1197-1200.

Припачкин В.А. Характер распределения газов в контактовой зоне Хибинского щелочного массива и вопросы их генезиса // Петрология, минералогия и геохимия: Вопросы геологии и металлогении Кольского полуострова. Апатиты. 1974. С. 195-205.

Припачкин В.А. и Каменев Е.А. Прогнозирование газопроявлений при разработке месторождений в изверженных горных породах // Советская геология. 1968. № 9. С. 123-129.

Проскуряков Н.М. Внезапные выбросы породы и газа в калийных рудниках. М., 1980. 264 с.

Рудаков В.П. Эманиационный мониторинг геосред и процессов // М.: Научный мир, 2009. 176 с.

Рудаков В.П., Уточкин Ю.А. О мониторинге состояния геологической среды посредством непрерывных измерений вариаций концентрации водорода и радона подпочвенных отложений // Геохимия, 1993. № 9. С. 1368-1370.

Руденко А.П., Кулакова И.И. Физико-химическая модель abiогенного синтеза углеводов в природных условиях // Журнал Всесоюз. химич. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1986. Т. XXXI. № 5. С. 518-526.

Рундквист Т.В. Поздне- и постмагматическое минералообразование в Панском массиве (Кольский полуостров). Апатиты: Полиграф. 1999. 66 с.

Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Причины накопления и восстановительное действие водорода и в гидротермальных флюидах // Геохимия. 1992. № 5. С. 611-618

Рябчиков И.Д. и Когарко Л.Н. Летучести кислорода в апатитоносной интрузии Хибинского комплекса // Геохимия. 2009₁. № 12. С. 1235-1248.

Рябчиков И.Д. и Когарко Л.Н. Окислительно-восстановительный потенциал Хибинской магматической системы и генезис abiогенных углеводов в щелочных плутонах // Геология рудных месторождений. 2009₂. Т. 51. № 6. С. 475-491.

Сапожников В.В., Курапов А.А., Люшвин П.В. Индикация литосферной дегазации, губительной для развития рыбных популяций // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезисы. Материалы Всероссийской конференции, Москва, 22-25 апреля 2008 г. М.: ГЕОС, 2008. С. 442-443.

Сейсмичность при горных работах / Ред. Н.Н. Мельников. Апатиты: ГоИ КНЦ РАН. 2002. 325 с.

Смолькин В.Ф. Магматизм раннепротерозойской (2.5-1.7 млрд. лет) палео-рифтогенной системы, северо-запад Балтийского щита. - Петрология, 1997, Т. 5, № 4, С. 394-411.

Смолькин В.Ф., Кременецкий А.А., Ветрин В.Р. Модель формирования рудно-магматической системы для расслоенных интрузий палеопротерозоя Балтийского щита // Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения. Материалы третьей международной конференции. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2009. Т. 2. С. 201-203.

Спивак А.А., Кишкина С.Б., Харламов В.А. Прецессионные движения структурных блоков земной коры // ДАН. 2009. Т.426. №5. С.813-815.

Спивак А.А., Кожухов С.А., Сухоруков М.В., Харламов В.А. Эманация радона как индикатор интенсивности межгеосферных взаимодействий на границе земная кора-атмосфера // Физика Земли. 2009. №2. С.34-48

Справочник по геологии нефти и газа/Под ред.Н.А. Еременко. М.: Недра. 1984. 480 с.

Стогний Г.А., Стогний В.В., Келле Э.Я., Пилипенко А.П. Атмохимические поиски кимберлитовых тел в закрытых районах // Разведка и охрана недр. 1984. № 4. С. 24-26.

Сущевская И.М., Литвинова Я. И., Девирц А. Л. Геохимия воды и изотопный состав водорода в толеитовых магмах Атлантики // Геохимия. 1990. №.12. С. 1730-1741.

Сывороткин В.Л. Глубинная дегазация Земли и глобальные катастрофы. М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. 250 с.

Сывороткин В.Л. Глубинная дегазация и природные катаклизмы в 2011 году: летняя жара и лесные пожары, массовая гибель биоты // Пространство и время. 2011. №3. С.162-169

Сывороткин В.Л., Нивин В.А., Тимашев С.Ф. Мониторинг выделения водорода в Хибинских горах // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезисы. Материалы Всероссийской конференции, 22-25 апреля 2008 г. М.: ГЕОС. 2008. С. 477-479.

Техногенная сейсмичность при горных работах: модели очагов, прогноз, профилактика. Ч. 1 и 2. Сборник докладов Международного совещания. (Кировск, Мурманская обл., Россия, 14-16 апреля 2004). Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. 226 и 198 с.

Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2007. Т. 248. 51 с.

Тимашев С.Ф., Нивин В.А., Сывороткин В.Л., Поляков Ю.С. Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе динамики выделения водорода в Хибинском и Ловозерском массивах (Кольский полуостров) // Динамические явления в сложных системах. Казань: МОиНРТ. 2011. С.263-278.

Тихоненков И.П. Нефелиновые сиениты и пегматиты Хибинского массива и роль постмагматических явлений в их формировании. М.-Л., 1963. 247 с.

Толстихин И.Н., Каменский И.Л., Марти Б., Нивин В.А., Ветрин В.Р., Балаганская Е.Г., Икорский С.В., Ганнибал М.А., Кирнарский Ю.М., Вейсс Д., Верхулст А., Демаффе Д. Идентификация вещества нижнемантийного плюма в девонских щелочно-ультраосновных-карбонатитовых комплексах

Кольского полуострова на основании изотопии благородных газов и радиоактивных элементов / Препр. Апатиты-Нанси-Брюссель. 1999. 97 с.

Толстихин И.Н., Каменский И.Л., Шарков И.В., Дудкин О.Б., Припачкин В.А. Изотопы легких инертных газов в карбонатах Кольского полуострова. Препринт. Апатиты. 1985. 42 с.

Ульянов А.А., Устинов В.И., Турчкова А.Г., Пеков И.В. Изотопный состав кислорода минералов из высокощелочных пород Хибинского массива (Кольский полуостров, Россия) // Вестн. Моск. ун-та. 2001. Сер. 4. Геология. С. 54-63.

Успенская А.Б. Влияние газовой-жидких включений на физические свойства жильного кварца оловорудных месторождений // Докл. АН СССР. 1983. Т.271. № 5. С. 1218-1221.

Устройство для анализа газовых микровключений в минералах и горных породах / С.В. Икорский. А.с. 1511678 СССР, МКИ G 01 № 30/04. Геол. ин-т Кольского фил. им. С.М. Кирова АН СССР. № 4289429/31-25. Заявл. 27.07.1987. Оpubл. 30.09.1989. Бюл. № 36.

Уткин В.И. и Юрков А.К. Радон как индикатор геодинамических процессов // Геология и геофизика, 2010. Т. 51. № 2. С. 277-286.

Уткин В.И., Юрков А.К., Косякин И.И. Радон как детерминированный индикатор геодинамических процессов // Изменение окружающей среды и климата. Т.1. М.: ИФЗ РАН. 2008. С. 303-313.

Фирстов П.П. и Широков В.А. Динамика молекулярного водорода и ее связь с геотектоническими процессами на Петропавловск-Камчатском геодинамическом полигоне по данным наблюдений в 1999-2003 гг. // Геохимия. 2005. № 11. С. 1151-1160.

Флоровская В.Н., Зезин Р.Б., Овчинникова Л.И. Диагностика органического вещества в породах и минералах магматического и гидротермального происхождения. М.: Наука. 1968. 152 с.

Фридман А.И. и Линде И.Ф. Новые данные о наличии и приуроченности скоплений горючих газов в породах Хибинского апатито-

нефелиновых месторождений // Хибинские апатитовые месторождения. М.: Недра, 1965. С. 309-316.

Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа и развитие нефтегазового комплекса России. Под ред. акад. А.Н. Дмитриевского и акад. А.Э. Конторовича. ГЕОС: М., 2007. 391 с.

Хитаров Н.И., Кравцов А.И., Войтов Г.И., Фридман А.И., Ортенберг Н.А., Павлов А.С. Газы свободных выделений Хибинского массива // Советская геология. 1979. № 2. С. 62-73.

Чуканов Н.В., Пеков И.В., Соколов С.В., Некрасов А.Н., Ермолаева В.Н., Наумова И.С. К вопросу об образовании и геохимической роли битуминозных веществ в пегматитах Хибинского и Ловозерского массивов (Кольский полуостров) // Геохимия. 2006. № 7. С. 774-789.

Шарапов В.Н., Ионе К.Г., Мазуров М.П., Мысов В.М., Перепечко Ю.В. Геокатализ и эволюция мантийно-коровых магматогенных флюидных систем. Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2007. 192 с.

Шарков Е.В. и Богатилов О.А. Механизмы концентрирования элементов платиновой группы в расслоенных интрузивах Карело-Кольского региона // Геология рудных месторождений, 1998. Т. 40. № 5. С. 419-439.

Шарков Е.В. и Дюжиков О.А. Происхождение крупных и уникальных PGE-Cu-Ni месторождений крупных изверженных провинций на примере Северной Сибири и Балтийского щита // Проблемы рудогенеза докембрийских щитов. Труды Всерос.научн. конфер. Апатиты, 17-18 ноября 2008 г. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2008. С. 158-161.

Шахова Н.Е. Метан в морях Восточной Арктики. Автореф. дис... доктора геол.-мин. наук. М., 2010. 49 с.

Шашмулин Ю.А., Луковский В.Д., Павлов А.С. Газовыделение при проходке горных выработок на Кировском руднике // Основные проблемы

развития комбината «Апатит» (материалы совещания 18-20 марта 1970 г., г. Апатиты). Апатиты. 1971. Ч. II. С. 160-167.

Шилов Н.А. Образование расслоенных плутонов и их рудоносность // Геохимия в локальном металлогеническом анализе. Т. 1. Рудообразующие системы. Новосибирск. 1986. С. 8-10.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Коноплева Н.Г., Корчак Ю.А., Пахомовский Я.А. Нефелин Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2010. № 2. С. 80-91.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М., 1999. – 326 с.

Abrajano T.A., Sturchio N.C., Bohlke J. K., Lyon G. L., Poreda R. J., Stevens C. M. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? // Chemical Geology. 1988. Vol. 71. P. 211-222.

Beeskow B. The occurrence, distribution and origin of hydrocarbons in the Khibiny nepheline syenite complex, Kola peninsula, Russia // Unpublished PhD. Thesis. Kingston University. 2007. 280 p.

Beeskow B., Treloar P.J., Rankin A.H., Vennemann T.W., Spangenberg J. A reassessment of models for hydrocarbon generation in the Khibiny nepheline syenite complex, Kola Peninsula, Russia // Lithos. 2006. Vol. 91. P. 1-18.

Bottinga, Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite – carbon dioxide – graphite – methane – hydrogen – water vapor // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1969. Vol. 33. P. 49-64.

Burnard P.G., Hu R., Turner G, Bi X.W. Mantle, crustal and atmospheric noble gases in Ailaoshan gold deposits, Yunnan province, China // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. Vol. 63.No 10. P. 1595-1604.

Cameron E.M., Hamilton S.M., Leybourne M.I., Hall G.E.M., McClenaghan M.B. Finding deeply buried deposits using geochemistry: Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. 2004. Vol. 4. P. 7-32.

Capaccioni B., Taran Yu., Tassic F., Vaselli O., Mangani G., Macia J.-L. Source conditions and degradation processes of light hydrocarbons in volcanic gases: an example from El Chichón volcano (Chiapas State, Mexico) // *Chemical Geology*. 2004. Vol. 206. P. 81–96.

Cole D.R., Ohmoto H. Kinetics of isotopic exchange at elevated temperatures and pressures // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 1986. Vol. 16. P. 41-90.

Darling W.G. Hydrothermal hydrocarbon gases: 1, Genesis and geothermometry // *Appl. Geochem*. 1998. Vol. 13. No 7. P. 815-824.

Dauphas N. & Marty B. Heavy nitrogen in carbonatites of the Kola Peninsula: A possible signature of the deep mantle // *Science*. 1999. Vol. 286. P. 2488-2490.

Eggler D.H., Baker D.R. Reduced volcanites in the system C-O-H: implication to mantle melting, fluid formation and diamond genesis // *High-pressure Res. Geophys*. 1982. P. 237-250.

Femenias O., Coussaert N., Brassinnes S., Demaiffe D. Emplacement processes and cooling history of layered cyclic unit II-7 from the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) // *Lithos*. 2005. Vol. 83, P. 371-393.

Fiebig J., Chiodini G., Caliro S., Rizzo A., Spangenberg J., Hunziker J.C. Chemical and isotopic equilibrium between CO₂ and CH₄ in fumarolic gas discharges: Generation of CH₄ in arc magmatic-hydrothermal systems // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. Vol. 68. No. 10. P. 2321-2334.

Fiebig J., Woodland A.B., Spangenberg J., Oschmann W. Natural evidence for rapid abiogenic hydrothermal generation of CH₄ // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. Vol. 71. No. 12. P. 2907-3144.

Fu Qi, Lollar Barbara Sherwood, Horita Juske, Lacrampe-Couloume Georges, William Jr., Seyfried E. Abiotic Formation of Hydrocarbons under Hydrothermal Conditions: Constraints from Chemical and Isotope Data // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. Vol. 71. P. 1982-1998.

Gautheron C., Cartigny P., Moreira M., Harris Jeff. W., Allegre C. J. Evidence for a mantle component shown by rare gases, C and N isotopes in polycrystalline diamonds from Orapa // *Earth and Planetary Science Letters*. 2005. Vol. 240. No. 3-4. P. 559-572.

Gautheron C., Moreira M., Allegre C. He, Ne and Ar composition of the European lithospheric mantle // *Chemical geology*. 2005. V. 217. P. 97-112.

Graser G. Late-magmatic to hydrothermal processes in the Ilímaussaq intrusion, South Greenland. Zur erlangung des grades eines doktors der naturwissenschaften. Tübingen, 2008. 96 p.

Graser G., Potter J., Kohler J., Markl G. Isotope, major, minor and trace element geochemistry of late-magmatic fluids in the peralkaline Ilimaussaq intrusion, South Greenland // *Lithos*. 2008. Vol. 106. P. 207-221.

Horita J., Berndt M.E. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions // *Science*. 1999. Vol. 285. P. 1055-1057.

Hu Rui-Zhong, Burnard P.G., Bi Xia-Wu, Zhou Mei-Fu, Pen Jian-Tang, Su en-Chao, Wu Kai-Xing. Helium and argon isotope geochemistry of alkaline intrusion-associated gold and copper deposits along the Red River-Jinshajiang fault belt, SW China // *Chemical Geology*. 2004. Vol. 203. P. 305-317.

Ivanyuk G., Yakovenchuk V., Pakhomovsky Ya., Konopleva N., Kalashnikov A., Mikhailova Ju., Goryainov P. Self-Organization of the Khibiny Alkaline Massif (Kila Peninsula, Russia) // *Earth Sciences*. Edited by Imran Ahmad Dar. Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia, 2012. P. 131-156.

Javoy M., Pineau F., Delorme H. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle // *Chemical Geology*. 1986. Vol. 57. No. 1-2. P. 41-62.

Jean Baptiste P., Charlou J.L., Stievenard M., Donval J.P., Bougault H., Mevel C. Helium and methane measurements in hydrothermal fluids from the mid-Atlantic ridge: the Snake Pit site at 23° N // *Earth and Planetary Science Letters*. 1991. Vol.106, P. 17-28.

Jeffrey A.W.A. & Kaplan I.R. Hydrocarbons and inorganic gases in the Gravberg-1 well, Siljan Ring, Sweden // *Chemical Geology*. 1988. Vol. 71. P. 237-255.

Jenden D., Hilton D.R., Kaplan I.R., Craig H. Abiogenic Hydrocarbons and Mantle Helium in Oil and Gas Filds. In: *The Future of Energy*. David G. Howell, Editor. U.S // Geological Survey Professional Paper 1570 U.S. Goverment Print Office, Washington. 1993. P. 31-56.

Kamensky I.L., Tolstikhin I.N., Vetrin V.R. Juvenile helium in ancient rocks: I. ^3He excess in amphiboles from 2.8 Ga charnokite series: Crust-mantle fluid intracrustal magmatic process // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990. Vol. 54. P. 3115-3122.

King C.Y. Gas geochemistry applied to earthquake prediction. An overview // *J. Geophys. Res.* 1986. Vol. 91. P. 12269–12281.

Kita I., Matsuo S., Wakita H. H_2 generation by reaction between H_2O and crushed rock: an experimental study on H_2 degassing from the active fault zone // *J. Geophys. Res.* 1982. Vol. 87. P. 10789–10795.

Kiyosu Y. & Krouse H.R. Carbon isotope effect during abiogenic oxidation of methane // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1989. Vol. 95. P. 302-306.

Kogarko L.N., Kononova V.A., Orlova M.P., Woolley A.R. Alkaline rocks and carbonatites of the world: Part 2. Former USSR. Chapman and Hall, London. 1995. 225 p.

Kogarko L.N., Lahaye Y., Brey G.P. Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula, Eastern part of Baltic Shield: Sr, Nd and Hf isotope systematics // *Miner. Petrol.* 2010. Vol. 98. P. 197–208.

Kogarko L.N., Williams C.T. Woolley A.R. Chemical evolution and petrogenetic implications of loparite in the layered, agpaitic Lovozero complex, Kola Peninsula, Russia // *Mineralogy and Petrology*. 2002. V. 74. P. 1-24.

Konnerup-Madsen J. A review of the composition and evolution of hydrocarbon gases during solidification of the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland // *Geol. Greenl. Surv. Bull.* 2001. Vol. 190. P. 163-170.

Konnerup-Madsen J. & Rose-Hansen J. Volatiles associated with alkaline igneous rift activity: fluid inclusions in the Ilimaussaq intrusion and the Gardar granitic complexes (South Greenland) // *Chem. Geol.* 1982. Vol. 37. P. 79-93.

Konnerup-Madsen J., Larsen E., Rose-Hansen J. Hydrocarbon-rich fluid inclusions in minerals from the alkaline Ilimaussaq intrusion, South Greenland // *Bull. Miner.* 1979. Vol. 102. No 5-6. P. 642-653.

Konnerup-Madsen J., Kreulen R., Rose-Hansen J. Stable isotope characteristics of hydrocarbon gases in the alkaline Ilimaussaq complex, south Greenland // *Bull. Mineral.* 1988. Vol. 111. P. 567-576.

Kramm U. & Kogarko L. N. Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero Agpaitic centres, Kola Alkaline Province, Russia // *Lithos.* 1994. Vol. 32. P. 225-242.

Krumrei T.V., Pernicka E., Kaliwoda M., Markl G. Volatiles in a peralkaline system: Abiogenic hydrocarbons and F-Cl-Br systematic in the naujaite of the Ilimaussaq intrusion, South Greenland // *Lithos.* 2007. Vol. 95. P. 298-314.

Kyser T.K. & O'Neil J.R. Hydrogen isotope systematics of submarine basalts // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1984. Vol. 48. P. 2123-2134.

Larsen R.B., Brooks C.K., Bird D.K. Methane-bearing, aqueous, saline solutions in the Skaergaard intrusion, east Greenland // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 1992. Vol.112. P. 428-437.

Lyon G.L. & Hulston J.K. Carbon and hydrogen isotopic composition of new Zealand geothermal gases // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1984. Vol. 48. No. 6. P. 1161-1171.

Mamyrin B.A. & Tolstikhin I.N. Helium isotopes in nature // Elsevier. 1984. 267 p.

Markl G., Marks M.A.W., Frost B.R. On the controls of oxygen fugacity in the generation and crystallization of peralkaline melts // *Journal of Petrology*. 2010. Vol. 51. No. 9. P. 1831-1847.

Markl G., Marks M., Schwinn G., Sommer H. Phase equilibrium constraints on intensive crystallization parameters of the Ilimaussaq complex, south Greenland // *Journal of Petrology*. 2001. Vol. 42. No. 12. P. 2231-2257.

Marty B. & Jambon A. C^3He in volatile fluxes from the solid Earth: Implications for carbon geodynamics // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1987. Vol. 83. P.16-26.

Marty B. & Tolstikhin I.N. CO_2 fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes // *Chemical Geology*. 1998. Vol.145. P.233-248.

Marty B., Tolstikhin I., Kamensky I., Nivin V., Balaganskaya E., Zimmermann J.-L. Plume-derived rare gases in 380 Ma carbonatites from the Kola region (Russia) and the argon isotopic composition in the deep mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 1998. Vol.164. No.1-2. P. 179-192.

Matsumoto T., Chen Y., Matsuda J. Concomitant occurrence of primordial and recycled noble gases in the Earth's mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 2001. Vol. 185. P. 35-47.

Mavrogenes J.A. & Bodnar R.J. Hydrogen movement into and out of fluid inclusions in quartz: Experimental evidence and geologic implications // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. Vol. 58. P. 141-148.

McCollom T. M. & Seewald J. S. Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions // *Earth and Planetary Science Letters* . 2006. Vol. 243(1-2). P. 74-84.

McCollom T.M., Sherwood Lollar B., Lacrampe-Couloume G., Seewald J.S. The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010. Vol. 74. P. 2717–2740.

McClenaghan M.B., Kjarsgaard B.A. Indicator mineral and surficial geochemical exploration methods for kimberlite in glaciated terrain; Examples

from Canada // Goodfellow W.D., ed., Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods: Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication. 2008. No. 5. P. 983-1006.

Mizutani Y. Deuterium fractionation between water vapor and hydrogen gas in fumarolic gases // *Geochemical Journal*. 1983. Vol. 17. No. 3. P. 161.

Molinda G.M. Gas outbursts studied at domal salt mines // *Geotimes*. 1988. Vol. 33. P. 12-14.

Nagamine. K. Origin and coseismic behavior of mineral spring gas at Byakko, Japan, studied by automated gas chromatographic analyses // *Chemical Geology*. 1994. Vol. 114. P. 3–17.

Nivin V.A. & Ikorsky S.V. Helium isotopes and carbon in fluid inclusions of the Kola foidolite-syenite complexes (Russia) // *Terra Nostra* 99/6, ECROFI XV, Abstr. 1999. P. 221-222.

Nivin V.A. & Ikorsky S.V. Some genetic features of the Lovozero rare-metal deposits (NW Russia) as it follows from noble gas (He, Ar) isotope abundances // *Deep-seated magmatism, magmatic sources and the problem of plumes*. Vladivostok, 2002. P. 230-253.

Nivin V.A., Belov N.I., Treloar P.J., Timofeyev V.V. Relationships between gas geochemistry and release rates and the geomechanical state of igneous rock massifs // *Tectonophysics*. 2001₁. Vol. 336 (1-4), P. 233-244.

Nivin V., Ikorsky S., Balaganskaya E., Liferovich R., Subbotin, V. Noble gas isotopes in minerals from ore phoscorite-carbonatite series of the Kovdor and Seblyavr Devonian complexes (Kola Peninsula, NW Russia) // *EUROCARB Workshop, Italy, 7th 10th June 2002. Abstract volume; Italy. 2002: pp. 71-72.*

Nivin V. A., Ikorsky S. V., Kamensky I. L. Noble gas (He, Ar) isotope evidence for sources of devonian alkaline magmatism and ore formation related within the Kola province (NW Russia) // *Alkaline magmatism and the problems of mantle sources*. Irkutsk, 2001₂. P.177-188.

Nivin V.A., Kamensky I.L., Tolstikhin I.N. Helium and argon isotope abundances in rocks of Lovozero alkaline massif // *Isotopenpraxis*. 1993. Vol. 28. P. 281-287.

Nivin V. A., Korchagin A. U., Rundkvist T. V., Novikov D. D., Subbotin V. V. Formation features of PGE-bearing layered horizons in the western part of the Pana Massif (NW Russia) as it follows from gas isotope (He, Ar) evidence // 10th International Platinum Symposium _‘Platinum-Group Elements from Genesis to Beneficiation and Environmental Impact’ Extended abstracts; Oulu, Finland. 2005₁. P. 497-500.

Nivin V., Liferovich R., Ikorsky S., Balaganskaya E., Subbotin V. Noble gas isotopes in minerals from phoscorites and carbonatites in Kovdor and Seblyavr ultramafic-alkaline complexes (Kola alkaline province, NW Russia) // *Per. Mineral. SPECIAL ISSUE: Eurocarb*. 2003. Vol. 72. P. 135-145.

Nivin V.A., Treloar P.J., Konopleva N.G., Ikorsky S.V. A review of the occurrence, form and origin of C-bearing species in the Khibiny Alkaline Igneous Complex, Kola Peninsula. NW Russia // *Lithos*. 2005₂. Vol. 85.No 1-4. P. 93-112.

Petersilie I.A. & Sørensen H. Hydrocarbon gases and bituminous substances in rocks from the Ilímaussaq alkaline intrusion, South Greenland // *Lithos*. 1970. Vol. 3. P. 59–76.

Potter J. The characterisation and origin of hydrocarbons in alkaline rocks of the Kola alkaline province. A thesis submitted in partial fulfilment of the requirements of Kingston University for the degree of Doctor of Philosophy. 2000. 295 p.

Potter J. & Konnerup-Madsen J. A review of the occurrence and origin of abiogenic hydrocarbons in igneous rocks // Petford N. & McCaffrey K.J.W. (eds). *Hydrocarbons in Crystalline Rocks* // Geological Society, London, Special Publications. 2003. Vol. 214. P. 151-173.

Potter J. & Longstaffe F.J. A gas-chromatograph, continuous flow-isotope ratio mass-spectrometry method for $\delta^{13}\text{C}$ and δD measurement of complex fluid

inclusion volatiles: Examples from the Khibina alkaline igneous complex, northwest Russia and the south Wales coalfields // *Chemical geology*. 2007. Vol. 244. P. 186-201

Potter J., Rankin A.H., Treloar P.J. Abiogenic Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons in alkaline igneous rocks; fluid inclusion, textural and isotopic evidence from the Lovozero complex, NW Russia // *Lithos*. 2004. Vol. 75. P. 311-330.

Potter J., Rankin A. H., Treloar P. J. A preliminary study of methane inclusions in alkaline igneous rocks of the Kola igneous province, Russia: Implications for the origin of methane in igneous rocks // *EJM*. 1998. Vol. 10(6). P. 1167-1180.

Potter J., Rankin A. H., Treloar P. J. The relationship between CH₄ and CO₂ inclusions and Fe-O-S mineralization in intrusions of the Kola Alkaline Province // *Mineral deposits: Processes to processing*, Ed. C. J. Stanley et al., Balkema, Rotterdam. 1999. Vol. 1. P. 87-90.

Prinzhofer A.A. & Huc A.Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases // *Chem. Geol.* 1995. Vol. 126. P. 281-290.

Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S., Fruh-Green G.L., Olson E.J., Lupton J.E., Sylva S.P., Kelley D.S. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field // *Science*. 2008. Vol. 319, P. 604-607.

Ray J.S., Ramesh R., Pande K. Carbon isotopes in Kerguelen plume-derived carbonatites: evidence for recycled inorganic carbon // *Earth Planet. Sci. Let.* 1999. Vol. 170. P. 205-214.

Ryabchikov I.D. & Kogarko L.N. Magnetite compositions and oxygen fugacities of the Khibina magmatic system // *Lithos*. 2006. Vol. 91. P. 35-45.

Sackett W.M. Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1978. Vol. 42. P. 571-580.

Salvi S. & Williams-Jones A.E. Alteration, HFSE mineralization and hydrocarbon formation in peralkaline igneous systems: Insights from the Strange Lake Pluton, Canada // *Lithos*. 2006. Vol. 91. P. 19-34.

Salvi S. & Williams-Jones A.E. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons during sub-solidus alteration of the Strange Lake peralkaline granite, Quebec // Labrador, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. Vol. 61. No. 1. P. 83-99.

Sarda Ph. Surface noble gas recycling to the terrestrial mantle // *Earth Planet. Sci. Let.* 2004. Vol. 228. P. 49-63.

Schissel D., Tsvetkov A.A., Mitrofanov F.P., Korchagin A.U. Basal platinum-group element mineralization in the Fedorov Pansky layered mafic intrusion, Kola peninsula, Russia // *Economic Geology*. 2002. Vol. 97. P. 1657-1677.

Schoell M. Multiple origins of methane in the earth // *Chemical Geology*. 1988. Vol. 71. P. 1-10.

Schonenberger J. & Markl G. The magmatic and fluid evolution of the Motzfeldt intrusion in South Greenland: Insights into the formation of agpaitic and miaskitic rocks // *Journal of Petrology*. 2008. Vol. 49. No. 9. P. 1549-1577.

Shepherd T.J. Geological link between fluid inclusions, dilatant microcracks and paleostress field // *J. Geophys. Res.* 1990. B7. P. 11115-11120.

Sheppard S.M.F. Characterization and isotopic variations in natural waters: Review of Mineralogy. 1986. Vol.16. P. 165–181.

Sherwood Lollar, B., Frape, S.K., Weise, S.M., Fritz, P., Macko, S.A., Welhan, J.A. Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. Vol. 57. P. 5087–5097.

Sherwood Lollar B., Lacrampe-Couloume G., Slater G.F., Ward J., Moser D.P., Gihring N.V., Lin L.-H., Onstott T.C. Unravelling abiogenic and biogenic sources of methane in the Earth's deep subsurface // *Chemical Geology*. 2006. Vol. 226. P. 328–339.

Sherwood Lollar, B., Westgate, T.D., Ward, J.A., Slater, G.F., Lacrampe-Couloume, G. Abiogenic formation of gaseous alkanes in the Earth's crust as a minor source of global hydrocarbon reservoirs // *Nature*. 2002. Vol. 416. P. 522– 524.

Sugisaki R. & Mimura K. Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. Vol. 58. P. 2527-2542.

Sugisaki R., Ito T., Nagamine K., Kawabe I. Gas geochemical changes at mineral springs associated with the 1995 southern Hyogo earthquake (M = 7.2), Japan // *Earth and Planetary Science Letters*. 1996. Vol. 139. P. 239-249.

Szatmari P. Petroleum formation by Fisher-Tropsch synthesis in plate tectonics // *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 1989. Vol. 73.No. 8. P. 989-998.

Taran Yu.A. & Giggenbach W.F. Geochemistry of light hydrocarbons in subduction-related volcanic and hydrothermal fluids // *Society of Economic Geologists. Special Publication*. 2003. Vol.10. P. 61–74.

Taran Y.A., Kliger G.A., Cienfuegos E., Shuykin A.N. Carbon and hydrogen isotopic compositions of products of open-system catalytic hydrogenation of CO₂: Implications for abiogenic hydrocarbons in Earth's crust // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010. Vol. 74. P. 6112–6125.

Taran Yu.A., Kliger G.A., Sevastianov V.S. Carbon isotope effects in the open-system Fischer–Tropsch synthesis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. Vol. 71, P. 4474–4487.

Taylor, H. P. & Sheppard, S. M. F. Igneous rocks I: processes of isotopic fractionation and isotopic systematics. In: Valley, J. W., Taylor, H. P. & O'Neill, J. R. (eds.) *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes, Reviews in Mineralogy*. 1986. Vol.16. Washington, D.C.: Mineralogical Society of America. P. 227–271.

Thiede, D.S., Windle, S.J., Hall, G.E.M., McClenaghan, M.B., and Hamilton, S.M. SDP soil-gas geochemistry at Cross Lake, Ontario: 22nd International Geochemical Exploration Symposium, Association of Applied Geochemists, Program and Abstracts. 2005. P. 103-104.

Tolstikhin I.N. & Marty B. The evolution of terrestrial volatiles: a view from helium, neon, argon and nitrogen isotope modeling // *Chemical Geology*. 1998. V. 147. P. 27-52.

Tolstikhin I.N., Dokuchaeva V.S., Kamensky I.L., Amelin Yu.V. Juvenile helium in ancient rocks: II. U-He, K-Ar, Sm-Nd and Rb-Sr systematics in the Monche Pluton. $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios frozen in uranium-free ultramafic rocks // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992. V. 56. P. 987-999.

Tolstikhin I.N., Kamensky I.L., Marty B., Nivin V.A., Vetrin V.R., Balaganskaya E.G., Ikorsky S.V., Gannibal M.A., Kirnarsky Yu.M., Weiss D., Verhulst A., Demaiffe D. Low mantle plume component in Devonian Kola ultrabasic-alkaline-carbonatite complexes: Evidences from rare gas isotopes and related parent elements. Reprint. Apatity-Nancy-Bruxelles, 1999₁. 97 p.

Tolstikhin I.N., Kamensky I.L., Marty B., Nivin V.A., Vetrin V.R., Balaganskaya E.G., Ikorsky S.V., Gannibal M.A., Weiss D., Verhulst A., Demaiffe D. Rare gas isotopes and parent trace elements in ultrabasic-alkaline-carbonatite complexes, Kola Peninsula: identification of lower mantle plume component // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2002 Vol. 66 (5), P. 881-901.

Tolstikhin I.N., Kamensky I.L., Nivin V.A., Vetrin V.R., Balaganskaya E.G., Ikorsky S.V., Gannibal M.A., Kirnarsky Yu.M., Marty B., Weiss D., Verhulst A., Demaiffe D. Low mantle plume component in 370 Ma old Kola ultrabasic-alkaline-carbonatite complexes: Evidences from rare gas isotopes and related trace elements // *Russian Journal of Earth Sciences, English Translation*. 1999₂. Vol. 1. No. 2 (Print version of the online electronic journal <http://eos.wdcb.rssi.ru/rjes/>), P. 179-222.

Tonglei Q., Zhaodong Zh., Jicai J., Ronghui Sh. The response of N_2/He ratio to earthquakes // *Journal of Earthquake Prediction Research*. 1995. Vol. 4. P. 126-131.

Toutain J.-P., Baubron J.C. Gas geochemistry and seismotectonics: a review. *Tectonophysics*. 1999. Vol. 304. P. 1-27.

Ustinov V.N., O'Brien H, Lukyanova L.I., Peltonen P. Diamond-bearing kimberlites of northern Europe // 9th International Kimberlite Conference. Extended Abstract No. 9IKC-A-00112, 2008.

Wakita H., Igarashi G., Nakamura Y., Sano Y., Notsu K. Coseismic radon changes in groundwater // *Geophys. Res. Lett.* 1989. Vol.16. P. 417–420.

Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // *Chemical Geology*. 1999. Vol. 161. P. 291–314.

Yamamoto J., Kaneoka I., Nakai Sh., Kagi H., Prikhod'ko V. S., Arai S. Evidence for subduction-related components in the subcontinental mantle from low $^3\text{He}/^4\text{He}$ and $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio in mantle xenoliths from Far Eastern Russia // *Chemical Geology*. 2004. Vol. 207. P. 237-259.