

Анализ вещественного состава углеродсодержащих пород окружения Карской астроблемы методами многомерной статистики

Ковальчук Н.С. , Шумилова Т.Г.

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, kovalchuk@geo.komisc.ru

Аннотация. Изучены верхнепалеозойские (D_3 – P_1) углеродсодержащие сланцы и алевролиты окружения Карской астроблемы. Проведен анализ вещественного состава пород мишени методами многомерной статистики – корреляционным, факторным и иерархическим кластерным методами. В результате выявлена геохимическая специфика компонентов, в целом свидетельствующая о привносе в породы мишени рудных и редкоземельных элементов, вероятно, связанного с постимпактной гидротермальной деятельностью с возможной мобилизацией, переотложением и концентрированием вещества. Полученные данные указывают на вероятный привнос Ni, Cr и Co в углеродсодержащие породы окружения Карской астроблемы за счет частичного переноса рассеянного вещества метеорита.

Ключевые слова: углеродсодержащие сланцы, геохимия, Карская астроблема.

Analysis of the material composition of carbonaceous rocks of the Kara astrobleme environment by methods of multidimensional statistics

Kovalchuk N.S. , Shumilova T.G.

Institute of Geology, FIC Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Syktывkar, kovalchuk@geo.komisc.ru

Abstract. Upper Paleozoic (D_3 – P_1) carbonaceous shales and siltstones of the Kara astrobleme environment were studied. The material composition of the target rocks was analyzed by methods of multidimensional statistics – correlation, factorial and hierarchical cluster methods. As a result, the geochemical specificity of the components was revealed, generally indicating the introduction of ore and rare earth elements into the target rocks, probably associated with post-impact hydrothermal activity with possible mobilization, redeposition and concentration of the substance. The analysis of the contents of Ni, Cr and Co indicates a probable partial enrichment of the target rocks of the crater's immediate environment, located in the area of intense impact crushing and disintegration.

Keywords: carbonaceous shales, geochemistry, Kara astrobleme.

Введение

Помимо импактных алмазов в крупных ударных структурах могут формироваться крупные месторождения разных полезных ископаемых, в частности, месторождения благородных металлов и других рудных компонентов, что зависит от специфики пород мишени и ударного тела. В связи с этим, для комплексной оценки вероятного потенциала Карской астроблемы необходимо более пристальное изучение не только импактитов, но и пород мишени.

Породы мишени ближайшего окружения Карской астроблемы при импактном процессе подвергались дроблению, что спровоцировало гидротермальные изменения. Источником растворов при этих процессах могли быть как поверхностные (морские и подземные) воды, так и высвобожденные под воздействием ударных нагрузок флюиды из минералов пород мишени и продуктов импактного плавления (Наумов, 1996; Abramov, Kring, 2004).

Ранее установлено, что углеродсодержащие сланцы и алевролиты, входящие в состав пород мишени Карской астроблемы являются первично обогащенными редкими и редкоземельными элементами (Юдович и др., 1998 а). В результате интенсивной постимпактной гидротермальной переработки возможно формирование объектов с высокими концентрациями рудных компонентов, как в самих импактитах, так и в породах мишени на обширных площадях (Shumilova et al., 2020).

Методы исследования

Для детализации геохимической специфики углеродсодержащих пород окружения Карской астроблемы и установления возможного постимпактного гидротермального воздействия с участием вещества астероида нами проведен анализ микрокомпонентного состава осадочных пород мишени с применением статистической обработки данных силикатного анализа, ИСП-МС и данных определения $C_{\text{орг}}$ методами многомерной статистики – корреляционным, факторным и иерархическим кластерным анализами. Для анализа многомерной статистики использовался программный пакет Statistica, версия 10.0. Общее количество исследованных образцов – 14 штук.

Определение содержаний микроэлементов было выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) по методике [24] на спектрометре ICP-MS Thermo Fisher X Series 2 (аналитик А.С. Парамонов). Пробоподготовка проведена путем кислотного вскрытия в открытой системе, масса навески – 0.1 г.

Геологическая характеристика

Карская астроблема находится примерно в 200 км к северу от г. Воркуты на северо-востоке от горного кряжа Пай-Хой на Югорском полуострове (Импактные кратеры..., 1990). Углеродсодержащие породы окружения Карской астроблемы представлены верхнедевонско-нижнепермскими кремнисто-глинистыми, углисто-известковисто-кремнистыми сланцами и алевролитами. Породы сложены кварцем, мусковитом, хлоритом, а также присутствуют плагиоклаз (альбит), калиевый полевой шпат, карбонаты (кальцит, доломит). Помимо широко развитой сульфидной минерализации (пирит, халькопирит, реже сфалерит и галенит) в качестве акцессорных минералов диагностированы – монацит, ксенотимом, апатит, циркон, лейкоксен, рутил и самородные металлы, концентрирующие в разной степени определенный набор компонентов в виде примесей (Ковальчук, Шумилова, 2020).

Геохимическая специфика углеродсодержащих пород окружения Карской астроблемы

Химический состав углеродсодержащих пород Карской астроблемы характеризуется высокими содержаниями MgO (до 5.56 мас. %) и Fe_2O_3 (до 4.56 мас. %) (Ковальчук, Шумилова, 2020) и относительно кларков «черных сланцев» мира (Юдович, Кетрис, 1994) имеют повышенные содержания некоторых редких и редкоземельных элементов.

При последующей статистической обработке полученных результатов ИСП-МС и данных определения $C_{\text{орг}}$ методами многомерной статистики, в частности корреляционным, факторным и иерархическим кластерным анализами, в углеродсодержащих породах окружения Карской астроблемы установлены сильные положительные корреляционные связи ($r=1.0\div 0.8$) Cu с Y , Sr , TRE и U ; P с Ti и Cr ; Mo с V , Cd , Sb и Tl . Кроме того, выявлены группы элементов, формирующие сильные связи между собой ($r=1.0\div 0.8$): $Be-Rb-Nb-Sn-Cs-Ba-LRE-Ta-Th$ и $Ti-Ga-Zr-Hf-Sc-P-Cr$, что вероятно объясняется их концентрированием в составах разных рудных и акцессорных минералов (рутила, апатита, циркона, барита и редкоземельных минералов). При этом, элементы Mo , V , Cd , Sb и Tl , вероятно, сорбируются аквагенным органическим веществом, что подтверждается присутствием положительных корреляционных связей этих элементов с $C_{\text{орг}}$ (Юдович, Кетрис, 1994).

Анализ коэффициентов корреляции показывает, что концентрирование Cu происходило одновременно с Zn , Sr , Y , TRE и U , которые, вероятнее всего, накапливаются в халькопирите, сфалерите, сульваните и ксенотиме. Установлено, что Ni и Co , находящиеся в сильной корреляционной связи между собой, концентрируются в сульфидных минералах в виде примесей.

На дендрограмме кластерного анализа (рис. 1) легкие REE объединяются в кластер с Nd и Th , что подтверждается присутствием в породах монацита с высоким содержанием Nd и Th (Ковальчук, Шумилова, 2020). Объединенные в кластеры парные элементы Zn/Cd , Hf/Zr , Ti/Ga объясняются накоплением Cd в сфалерите, Hf в цирконе, Ga в рутиле и лейкоксене. Такие элементы как, Be , Rb , Nb , Sn , Cs , Ba могут концентрироваться в калиевом полевом шпате и слоистых силикатах.

С помощью процедуры вращения определены главные факторы, воспроизводящие наблюдаемые корреляции. При рассмотрении веса факторов видно, что в процессе формирования и последующих преобразований углеродсодержащих пород окружения Карской астроблемы участвуют три фактора с общей дисперсией более 88 % (табл.).

Таблица. Факторные нагрузки, собственные значения и веса факторов
 Table. Factor loads, eigenvalues and weights of factors

Признак	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
C _{орг}	0.14	-0.48	-0.42
Li	-0.17	0.53	0.73
Be	0.13	0.90	0.20
P	-0.26	-0.55	0.76
Sc	0.16	0.22	0.92
Ti	-0.20	0.10	0.94
V	-0.27	-0.41	-0.81
Cr	0.29	-0.38	0.79
Mn	0.41	-0.27	0.37
Co	0.64	-0.26	0.67
Ni	0.46	-0.49	0.35
Cu	0.99	0.05	-0.05
Zn	0.68	-0.11	-0.46
Ga	-0.27	0.29	0.84
Rb	-0.12	0.95	0.16
Sr	0.96	0.03	-0.09
Y	0.99	-0.01	0.05
Zr	0.06	0.09	0.94
Nb	-0.17	0.80	0.52
Mo	-0.11	-0.38	-0.88
Cd	0.31	-0.18	-0.76
Sn	0.02	0.99	0.03
Sb	-0.08	-0.37	-0.90
Te	0.62	0.57	-0.16
Cs	0.08	0.90	0.17
Ba	-0.06	0.93	0.00
La	0.10	0.96	0.07
Ce	0.31	0.90	0.22
Pr	0.42	0.85	0.19
Nd	0.61	0.70	0.24
Sm	0.91	0.34	0.17
Eu	0.95	0.26	0.12
Gd	0.98	0.15	0.05
Tb	0.99	0.10	0.04
Dy	1.00	0.05	0.05
Ho	1.00	0.02	0.05
Er	1.00	0.03	0.03
Tm	1.00	0.04	0.04
Yb	0.99	0.05	0.05
Lu	0.99	0.07	0.02
Hf	0.08	0.18	0.93
Ta	-0.15	0.83	0.51
W	0.31	0.68	-0.44
Tl	-0.21	-0.18	-0.92
Pb	0.45	0.50	0.42
Bi	0.05	0.58	0.35
Th	0.34	0.89	0.23
U	0.90	-0.01	-0.43
Собственные значения	19.22	14.33	8.80
Вес фактора, %	40.03	29.85	18.34

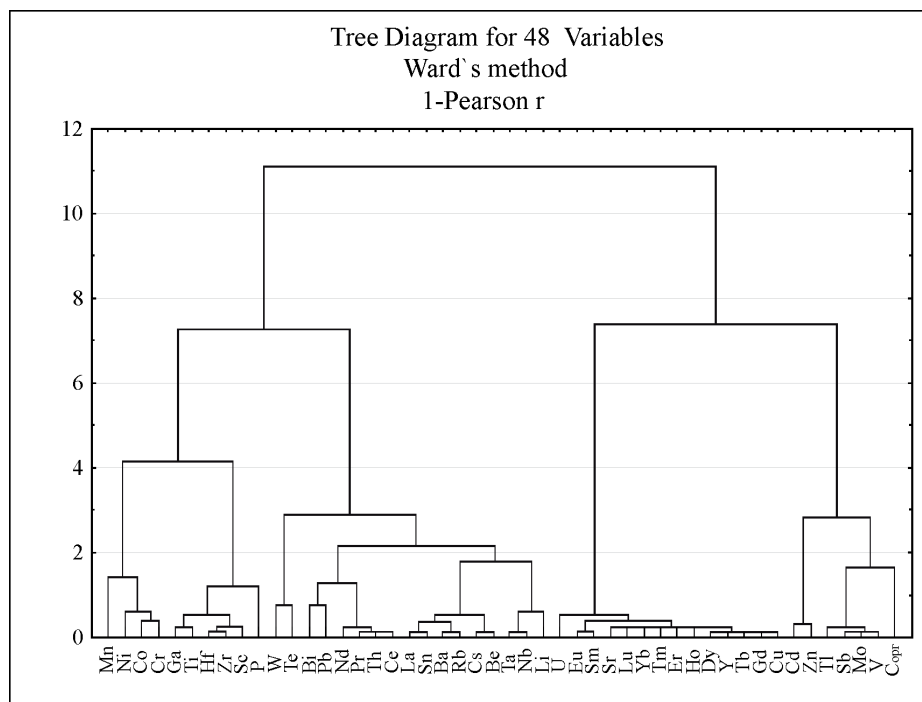


Рис. 1. Дендрограмма кластерного анализа углеродсодержащих пород окружения Карской астроблемы – непосредственно вокруг Карского кратера, построена по данным ИСП-МС.

Fig. 1. Dendrogram of cluster analysis of carbonaceous rocks surrounding the Kara astrobleme – directly around the Kara crater. Built according to ISP-MS data.

Анализ признакововой структуры преимущественного однополярного фактора F_1 (40 %) характеризует влияние элементов Cu (0.99), Y (0.99), Sr (0.96), U (0.90), TRE, Zn (0.68), Co (0.64) и в меньшей степени Ni (0.46) на свойства отложения. Фактор F_1 может быть связан с процессами бактериальной сульфатредукции в осадке (Бахтин и др., 2007) с образованием сульфидов меди, цинка и вероятно накоплением Ni, Co, Cr в сульфидах за счет вещества метеорита.

Признаковая структура фактора F_2 (30 %) определяет накопление в породах Sn (0.99), Rb (0.95), Ba (0.93), Be (0.90), Cs (0.90), Th (0.89), Ta (0.83), Nb (0.80) и LRE. Фактор F_2 указывает на привнос рудных компонентов и редкоземельных элементов, вероятно, связанных с постимпактной гидротермальной деятельностью (Импактные кратеры..., 1990; Наумов, 1996).

Нагрузка фактора F_3 (18 %) имеет сложный характер и определяется как накоплением Ti (0.94), Zr (0.94), Hf (0.93), Sc (0.92), Ga (0.84), Cr (0.79), P (0.76), Li (0.73), Co (0.67), так и значимой отрицательной связью Tl (-0.92), Sb (-0.90), Mo (-0.88), V (-0.81) и Cd (-0.76). Фактор F_3 может быть интерпретирован как терригенное накопление в осадке циркона и рутила. Кроме того, фактор F_3 может отражать концентрирование элементов Sc, Ga, Cr, Li, Co в слоистых силикатах. В то же время, эти процессы биполярны и не связаны с накоплением элементов Tl, Sb, Mo, V, Cd, которые, вероятно, сорбируются аквагенным органическим веществом, что подтверждается присутствием положительных связей этих элементов с $C_{орг}$ (рис. 1).

Ni, Co и Cr находятся в сильной корреляционной связи между собой и концентрируются в рудных минералах, при этом, установлено, что Ni и Co концентрируется в сульфидных минералах в виде примесей. Элементы Mo, V, Cd, Sb и Tl сорбируются аквагенным органическим веществом, а связи Ti, Zr, Hf, Sc, Ga, Cr, P, Li и Co, вероятно, отражают накопление акцессорных минералов. Данные факторного анализа свидетельствуют о привносе рудных компонентов и редкоземельных элементов (Sn, Rb, Ba, Be, Cs, Th, Ta, Nb и LRE), что, вероятно, обусловлено постимпактной гидротермальной деятельностью.

Проведенные статистические исследования вещественного состава пород мишени методами многомерной статистики позволяют глубже понять постимпактные процессы преобразования исходных пород, выявить их характерные признаки и отличительные особенности, что является чрезвычайно важным для выделения главных факторов, обусловивших накопление тех или иных элементов в углеродсодержащих породах окружения Карской астроблемы.

Заключение

В результате выявлена геохимическая специфика компонентов, в целом свидетельствующая о привносе некоторых рудных и редкоземельных элементов в породы мишени Карской астроблемы, что вероятно, связано с постимпактной гидротермальной деятельностью, возможной мобилизацией, переотложением и концентрированием вещества. Полученные данные указывают на вероятный привнос Ni, Cr и Co в углеродсодержащие породы окружения Карской астроблемы за счет частичного переноса рассеянного вещества метеорита.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ.

Литература

1. Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя /отв. редактор В.Л. Масайтис/. Л.: Наука, 1990. 185 с.
2. Бахтин А.И., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М., Нуриева Е.М. Факторный анализ в геологии: Учебное пособие. Казань: Казанский государственный университет, 2007. 32 с.
3. Ковальчук Н.С., Шумилова Т.Г. Минералого-геохимические особенности черных сланцев окружения Карской астроблемы (Пай-Хой) // Литосфера 2020. Т. 20. № 2. С. 168–183.
4. Наумов М.В. Основные закономерности постимпактного гидротермального процесса // Астрономический вестник. 1996. Т. 30. № 1. С. 25–32.
5. Светов С.А., Степанова А.В., Чаженина С.Ю., Светова Е.Н., Михайлова А.И., Рыбникова З.П., Парамонов А.С., Утицина В.Л., Колодей В.С., Эхова М.В. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 54–73.
6. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с.
7. Юдович Я.Э., Беляев А.А., Кетрис М.П. Геохимия и рудогенез черносланцевых формаций Пай-Хоя. СПб: Наука, 1998 а. 366 с.
8. Юдович Я.Э., Шишкин М.А., Лютиков Н.В., Кетрис М.П., Беляев А.А. Геохимия и рудогенез черных сланцев Лемвинской зоны Севера Урала. Сыктывкар: Пролог, 1998 б. 340 с.
9. Abramov O., Kring D.A. Numerical Modeling of an Impact-Induced Hydrothermal System at the Sudbury Crater // J. Geophys. Res. (Planets). 2004. V. 109. P. 10007–10023.
10. Shumilova T.G., Zubov A.A., Isaenko S.I., Karateev I.A. & Vasiliev A.L. Mysterious long-living ultrahigh-pressure or secondary impact crisis // Scientific Reports. 2020. V. 10. 2591 p.