

*На правах рукописи*



НИВИН Валентин Александрович

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

25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени доктора  
геолого-минералогических наук

Москва

2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Геологическом институте Кольского научного центра Российской академии наук (ГИ КНЦ РАН)

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

**Официальные оппоненты:** доктор геолого-минералогических наук, Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, вед. научн. сотр.  
Арзамасцев Андрей Александрович

доктор геолого-минералогических наук, Институт проблем нефти и газа РАН, гл. научн. сотр.  
Писоцкий Богдан Иванович

доктор химических наук, ГЕОХИ РАН, зав. лабораторией  
Рыженко Борис Николаевич

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Горный институт Кольского научного центра Российской академии наук

Защита состоится « 06 » ноября 2013г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.109.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва В-334, ул. Косыгина 19, факс (495) 938-20-54

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН

Автореферат размещен на официальном сайте ВАК 29 июля 2013 года

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2013 г.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 119991, Москва В-334, ул. Косыгина 19, факс (495)938-20-54, e-mail: dissovetal@geokhi.ru, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.109.02

Ученый секретарь диссертационного совета, канд. геол.-мин. наук



А.П. Жидикова

## 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, алмазонасных 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.), платитоновой 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, рентгено-структурные 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.

**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.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

(по защищаемым положениям)

**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.**

Исследования газовой фазы щелочных пород началось в середине прошлого столетия после вспышек и взрывов природных горючих газов, выделявшихся в атмосферу подземных горных выработок при эксплуатации апатитовых месторождений в Хибинах. Оказалось, что в породах Хибинского и Ловозерского нефелин-сиенитовых массивов присутствуют необычные для магматических образований водородно-углеводородные газы (ВУВГ). Обычно рассматривались две формы нахождения (или морфологических типа) ВУВГ в породах. Это газы закрытых пор, или микровключенные, окклюдированные (ОГ), находящиеся главным образом в вакуолях флюидных, реже расплавных микровключений в минералах, и газы свободных (спонтанных) выделений (ГСВ), или свободной фазы, фильтрационные, струйные, которые в массивах чаще всего заполняют системы микротрещин и другие полости в породах. При выходе коллекторов ГСВ или газоподводящих зон на дневную поверхность, а также при вскрытии их шпуром, скважиной или горной выработкой, газы самопроизвольно, преимущественно путем фильтрации, выделяются из пород. Остаточными этой же формы нахождения или «сорбированными» считались газы, которые извлекались в лаборатории термовакuumной дегазацией образцов керна, помещенных в герметичный контейнер сразу после выбуривания (Петерсилье, 1964; Икорский и др., 1992). В атмосфере подземных горных выработок они создают сравнительно низкие фоновые, но

превышающие воздушные, концентрации водорода, а также гелия и метана. Результаты проведенного диссертантом детального изучения состава, содержания, условий и характера выделения газов данного морфотипа свидетельствуют, что они, подобно окклюдированным, в разных количествах повсеместно распространены в породном массиве, находятся в замкнутых и полуоткрытых, тонких и субкапиллярных микротрещинах и порах, удерживаясь, в значительной степени, в адсорбированном состоянии. В их перемещении преобладает диффузионный перенос. По аналогии с подобной формой газовой фазы в других геологических обстановках, такие газы предложено именовать диффузно-рассеянными (ДРГ).

Предпринятые соискателем сбор, систематизация, ревизия и статистическая обработка накопленных за много лет аналитических данных (более 10000 анализов) показали, что качественный состав газов всех трех морфотипов одинаков. Хотя соотношения отдельных компонентов варьируют в широких пределах, их средние относительные концентрации, пересчитанные на безвоздушную смесь, близки (табл. 1).

Таблица 1

Средние составы газовой фазы щелочных массивов (в пересчете на безвоздушную смесь постоянно присутствующих компонентов), об. %

Форма газов	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> – C <sub>5</sub>	H <sub>2</sub>	He
Хибинский массив					
ОГ	91.8	3.3	0.4	4.4	0.1
ДРГ*	83.9	6.9	0.4	9.1	0.7
ГСВ	84.4	4.3	0.6	10.0	0.7
Ловозерский массив					
ОГ	85.6	3.4	0.7	10.2	0.1
ДРГ*	86.1	3.1	1.2	9.2	0.4
ГСВ	61.6	2.8	0.7	34.0	0.9

\*Принудительно извлеченные из образцов после их частичной самопроизвольной дегазации. В ненарушенном породном массиве в составе ДРГ преобладает водород.

В составе газов, особенно, окклюдированных, кроме приведенных в таблице компонентов часто определяются незначительные количества

непредельных углеводородов, реже оксид и диоксид углерода, аммиак. Поскольку установлено, что в постоянно фиксируемых азоте и кислороде, наряду с их варьирующими концентрациями, обусловленными методиками отбора и подготовки проб, присутствует составляющая и не атмосферного происхождения (по крайней мере, не из современной атмосферы), пересчет на безвоздушную смесь условен.

В работе показано, что состав газов каждой формы нахождения в определенной степени зависят от типа породы, геологического положения и общей насыщенности образца газами того или иного морфотипа.

Удельные содержания в породах индивидуальных газов каждой формы нахождения могут варьировать в пределах нескольких порядков величины (например, концентрации метана, окклюдированного в хибинских породах изменяются от 0.0003 до 365 см<sup>3</sup>/кг). В таблице 2 приведены средние содержания отдельных компонентов в газах разных морфологических типов.

Таблица 2

Средние (медианы) удельные содержания газов в щелочных породах, см<sup>3</sup>/кг

	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> - C <sub>5</sub>	H <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Хибинский массив									
ОГ	14.5	0.5	0.07	0.7	0.02	1.0	0.1	0.01	0.05
ДРГ	1.2	0.08	0.006	0.13	0.01	Н. о.	Н. о.	< 0.01	0.9
ГСВ	27	1.4	0.18	3.2	0.2	То же	То же	Н. о.	Н. о.
Ловозерский массив									
ОГ	10.1	0.4	0.08	1.2	0.007	0.6	0.08	0.002	0.04
ДРГ	1.4	0.05	0.04	0.15	0.006	Н. о.	Н. о.	0.05	0.8
ГСВ	31	1.3	0.08	17	0.5	То же	То же	Н. о.	Н. о.

Н.о. - не определялось.

При сопоставлении больших объемов данных газометрических наблюдений не нашла подтверждения поддерживаемая ранее и нами (Нивин и др., 1991; Икорский и др., 1992) точка зрения о тесной пространственной взаимосвязи всех форм нахождения газов в щелочных породах. Можно говорить лишь о частных случаях не очень сильной корреляции содержаний метана ОГ и ДРГ, а также свободных газовыделений и насыщенности пород ОГ на локальных участках массива. В общем же не обнаруживается какой-

либо взаимосвязи ни интенсивности выделения ГСВ с удельными содержаниями ОГ или ДРГ, ни соотношений индивидуальных компонентов в газах разных форм нахождения (рис. 1).

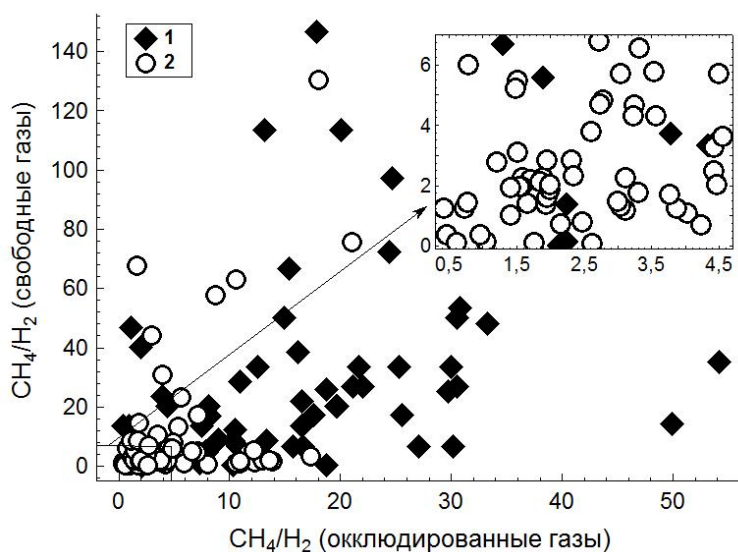


Рис. 1. Отношения метана к водороду в газах разных морфотипов Хибинского (1) и Ловозерского (2) массивов

В хибинских породах содержание окклюдированных газов в значительной степени определяется зональным в плане строением массива. Максимальные вариации газонасыщенности установлены в Центральной кольцевой структуре (ЦКС), с которой пространственно и генетически связаны месторождения апатито-нефелиновых руд. По увеличению среднего общего содержания ОГ породы Хибинского массива располагаются в следующем порядке: дайковый комплекс, апатито-нефелиновые руды, карбонатиты, гидротермалиты, ричесорриты, ийолиты, фойяиты, хибиниты массивные, уртиты, хибиниты трахитоидные, ювиты, лявочорриты. Таким образом, наиболее газонасыщенными оказались породы в непосредственном обрамлении ЦКС. В Ловозерском массиве содержание окклюдированных газов в большей мере зависит не от петрографического типа породы, а от ее положения в вертикальном разрезе. Выявлены две наиболее заметных тенденции изменения данного показателя: значительное повышение газонасыщенности пород в наиболее глубоких зонах дифференцированного комплекса массива, включая лопаритовые горизонты; уменьшение

газонасыщенности в низах первой и верхах второй серий того же комплекса с наиболее богатыми лопаритовыми залежами. На одинаковых или близких уровнях разреза газонасыщенность пород повышается в последовательности: луювриты – ювит-уртиты – фойяиты. Эвлиалитоносный комплекс массива – оказался менее газонасыщенным. Для некоторых газогеохимических показателей проявляется единый для Ловозерского и Хибинского массивов тренд изменения содержаний и соотношений газов с глубиной (рис. 2), что служит дополнительным аргументом в пользу меньшей глубины формирования первого из них и более глубокого современного эрозионного среза – второго.

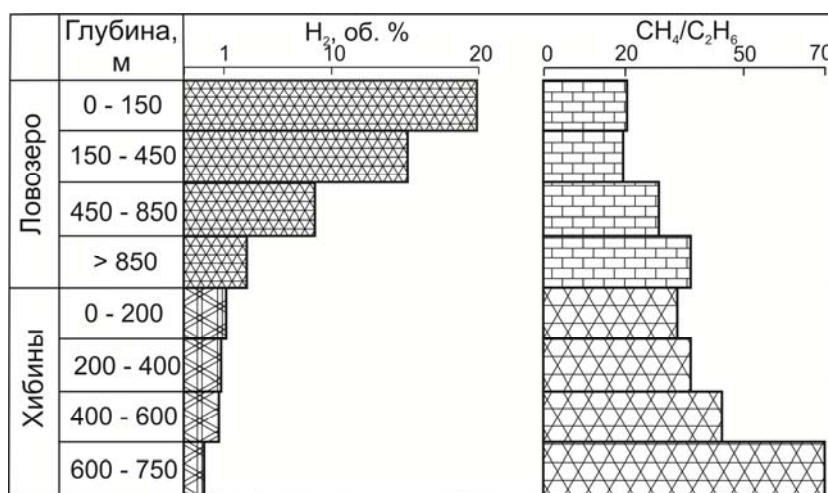


Рис. 2. Изменение содержания водорода и отношения метана к этану в окклюдированных газах по вертикальному разрезу дифференцированного комплекса в Ловозерском и комплекса луювритов в Хибинском массивах

И в Хибинских апатитовых (Икорский и др., 1992), и в Ловозерских редкометальных месторождениях обнаруживается сходная зональность распределения окклюдированных газов: породы непосредственно над- и под рудными залежами в большинстве случаев отличаются повышенным газосодержанием (рис. 3). Анализ такой зональности, наблюдаемой также относительно многих пегматитовых тел, 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.

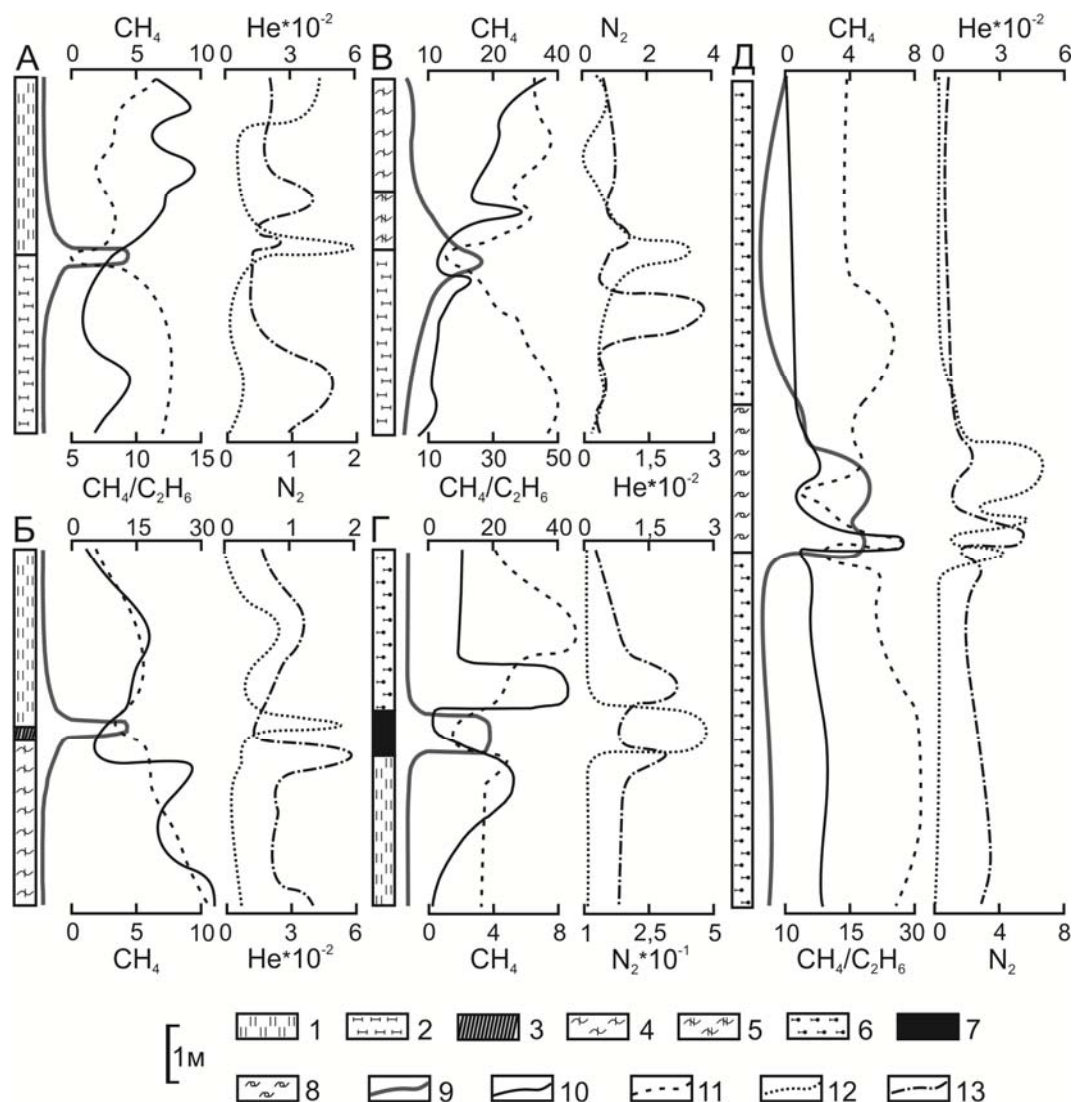


Рис. 3. Распределение окклюдированных газов в разрезах через рудные залежи Ловозерского массива

А, Б и В – соответственно, горизонты I-4, II-4 и III-14 дифференцированного комплекса; Г – рудопроявление в зоне контакта главных комплексов; Д – горизонт ювитов эвдиалитоносного комплекса. Породы: 1 – уртиты, 2 – луавриты, 3 – малиньиты, 4 – фойяиты, 5 – ювиты, 6 – эвдиалитовые луавриты, 7 – лопарититы, 8 – эвдиалитовые ювиты. Распределение: 9 – лопаритовой минерализации, 10 – метана, 11 – отношения  $CH_4/C_2H_6$ , 12 – гелия, 13 – азота.

Важнейшие минералы-концентраторы окклюдированных газов в щелочных породах – содалит, нефелин и калий-натриевый полевой шпат. Последние два являются и главными газоносителями. Повышенные содержания ОГ установлены также в анализе, титаномагнетите и

энигматите. Газонасыщенность минералов прямо, хотя и в разной степени, коррелируется с общим содержанием газов в породе. Снижение среднего газосодержания главных породообразующих минералов от нефелина к полевоому 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 газонасыщенности одного и того же минерала в разных типах пород, обуславливаются изменением физико-химических параметров, уменьшением интенсивности и длительности постмагматических преобразований этих минералов. В Ловозерском массиве установлена положительная корреляционная связь между газонасыщенностью породы и содержанием в ней таких сравнительно высокотемпературных постмагматических минералов, как содалит, альбит и виллиомит, и обратная зависимость содержаний газов и низкотемпературных цеолитов группы натролита (рис. 4). Здесь же обнаруживается прямая корреляция газосодержания и концентраций в породе натрия, фтора, хлора и серы.

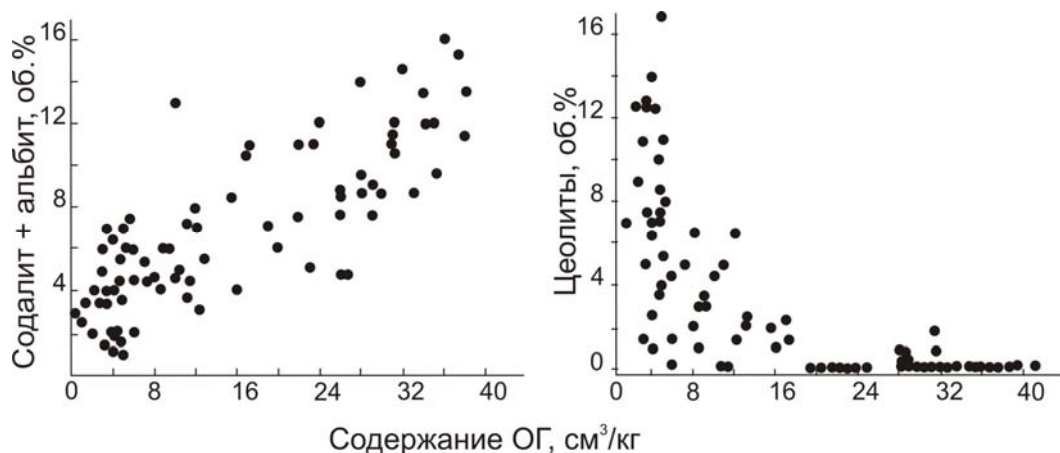


Рис. 4. Характер связи газонасыщенности и особенностей минерального состава ловозерских фойяитов

Газонасыщенность нефелина и полевого шпата связана с изменением их химического состава, прежде всего, концентраций и соотношений щелочей. Так, положительная корреляция содержаний газов и калия обычна для нефелина, а газов и натрия – для полевого шпата обоих массивов.



В ходе лабораторных измерений и экспериментов установлена взаимозависимость состава и содержания окклюдированных и диффузно-рассеянных газов и физико-механических свойств щелочных пород, выявлены корреляционные связи разной силы и направленности между относительными и удельными концентрациями газовых компонентов с одной стороны и скоростями прохождения упругих волн, модулем упругости, коэффициентами поперечной деформации и хрупкости, пределами прочности на сжатие и растяжение – с другой. Результаты натуральных наблюдений в горных выработках подземных рудников показали обусловленность распределения ДРГ геомеханическим состоянием локального участка пород. Так, из образцов керна, отобранных при бурении скважин в высоконапряженных породных блоках, извлекается гораздо меньше диффузно-рассеянных газов, чем из однотипных, но менее напряженных пород (табл. 3). Подобная же зависимость содержаний ДРГ в атмосфере стволов скважин (табл. 4) обусловлена препятствующим самопроизвольному газовыделению увеличением концентраций напряжений на контуре скважины при бурении в высоконапряженных породах.

Таблица 3

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

Порода	Категория удароопасности <sup>1)</sup>	Средние содержания, см <sup>3</sup> /кг			
		CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	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

<sup>1)</sup> Породы I и II категорий удароопасности, по сравнению с III, характеризуются большей величиной действующих напряжений в ненарушенном массиве.

Содержания газов свободных выделений в естественном состоянии скального массива и размеры их коллекторов надежной количественной оценке не поддаются. В общем случае газопроявления тяготеют к

необходимым блокам пород с развитой системой микротрещин, окруженных практически непроницаемыми участками, монолитными или же с изолированными, несвязанными между собой микро- и макрополостями.

Таблица 4

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

Порода	Категория удароопасности <sup>1)</sup>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	He
Хибинские апатитовые 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 лопаритовые месторождения					
Уртит	I – II	0.0009	0.002	He опр.	0.0014
То же	III	0.020	0.015	То же	0.0014

См. примечание к табл. 3.

В пределах Хибинских апатитовых и Ловозерских лопаритовых месторождений установлена разномасштабная (от дециметров до сотен метров) пространственная неравномерность локализации скоплений ГСВ без каких-либо явно выраженных закономерностей. Распределение газовых эманаций в массивах в целом оценивалось по результатам профильной газовой съемки по подпочвенному воздуху. В Хибинах зоны повышенных содержаний метана в подпочвенной атмосфере соответствуют участку трахитоидных хибинитов с максимальной изменчивостью их состава и площадям развития пород Центральной кольцевой структуры. В пределах этой же структуры сосредоточены все известные значительные проявления свободных газов. В Ловозерском массиве установлена более высокая газоотдача дифференцированного комплекса по сравнению с эвдиалитоносным. Аномально высокие содержания газов не атмосферного происхождения в подпочвенном воздухе обнаружены в центральной части массива.

**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.**

Обычным для газов свободных выделений является сочетание преобладающего фильтрационного (струйного) и диффузионного истечения из породного массива, реже наблюдается пробулькивание пузырьков через воду. Редко фиксировались кратковременные выбросы газа и промывочной жидкости из буровых скважин. Данные многочисленных, хотя и нерегулярных натуральных наблюдений свидетельствуют, что наряду с пространственными, ГСВ свойственны разных порядков временные вариации интенсивности выделения, характеризующейся, в частности, дебитом шпуров (рис. 5 и 6).

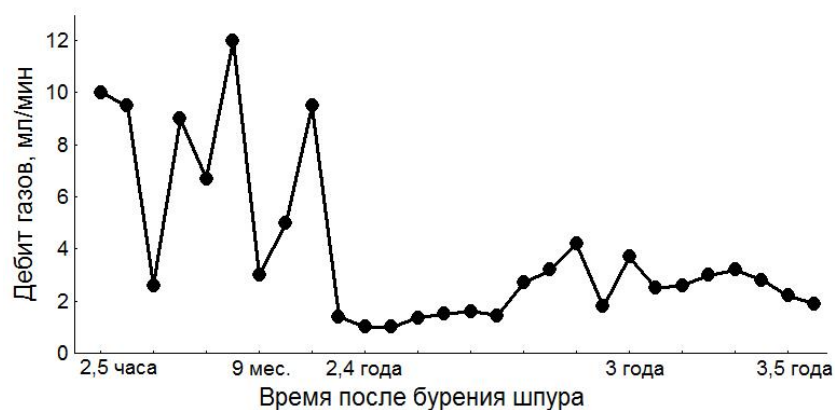


Рис. 5. Флуктуации интенсивности газовыделения в шпуре

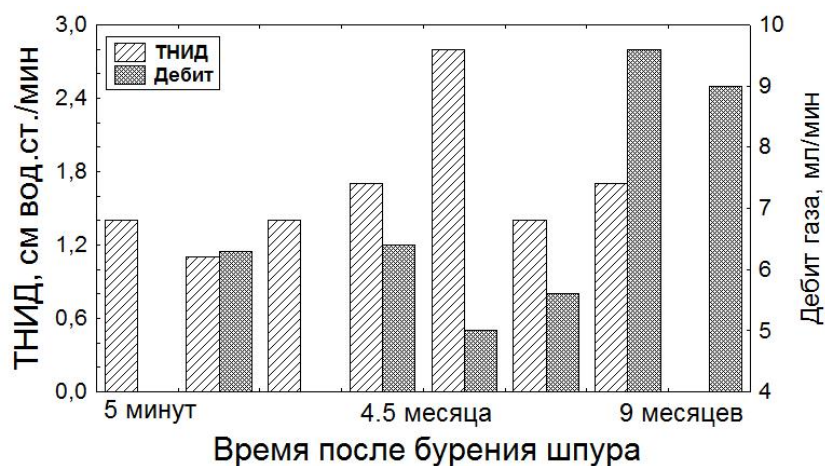


Рис. 6. Вариации темпа нарастания избыточного давления (ТНИД) и дебита газов в шпуре

Чтобы выяснить особенности динамики газовыделения, был организован мониторинг (дискретность измерений 5 минут) эмиссии молекулярного водорода сначала в Хибинском (совместно с В.Л. Сывороткиным, МГУ), а затем и Ловозерском массивах. В первом случае отслеживается ход концентраций  $H_2$  в подпочвенном воздухе, а во втором – в горной выработке подземного рудника. Полученные временные ряды (по состоянию на 2012 год) представлены на рисунках 7 и 8.

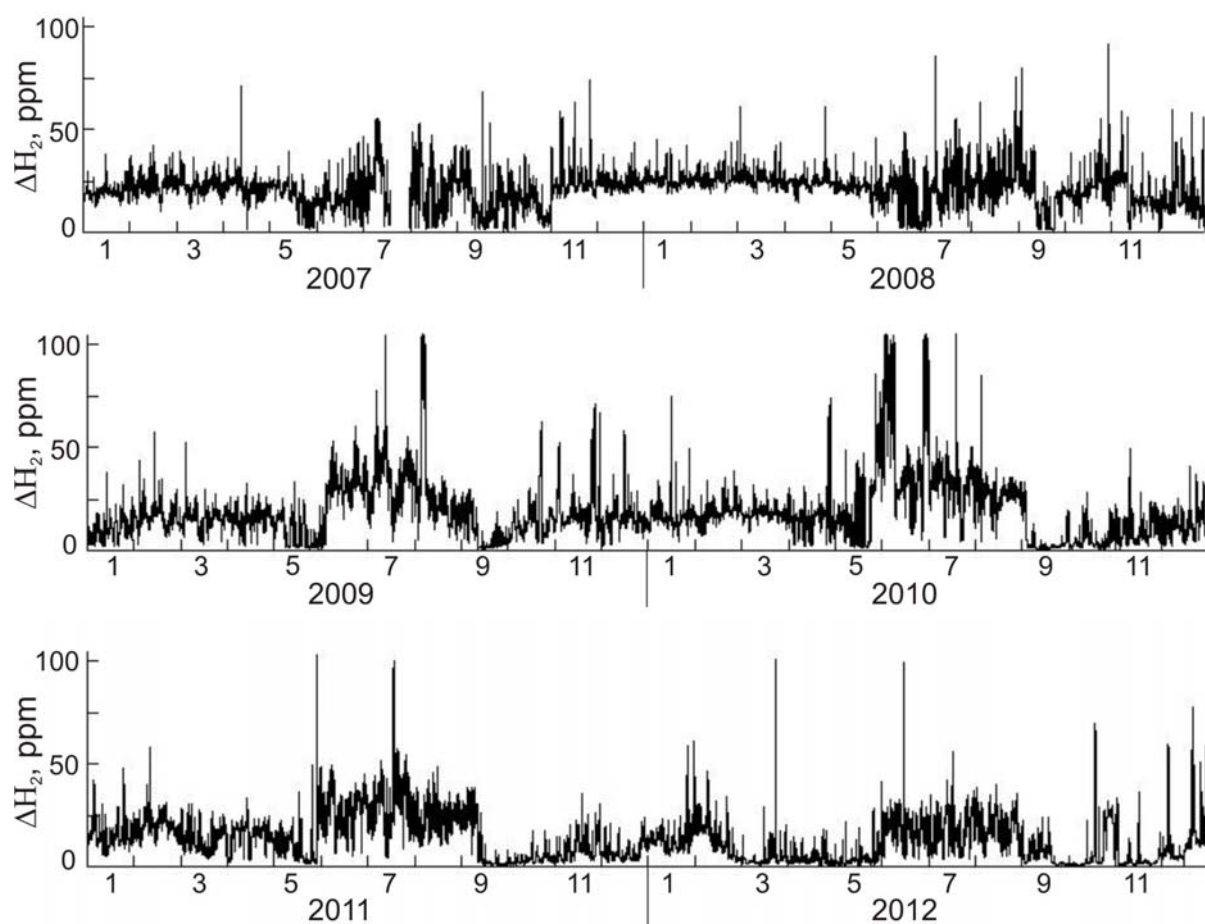


Рис. 7. Динамика хода молекулярного водорода в Хибинском массиве

Обращает на себя внимание сезонный характер вариаций газовыделения. В июне – августе частота и амплитуда колебаний обычно увеличиваются, а в осенне-зимние месяцы – уменьшаются. Сопоставление хода водорода с фазами Луны показывает, 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 увеличивается нестабильность газовыделения.

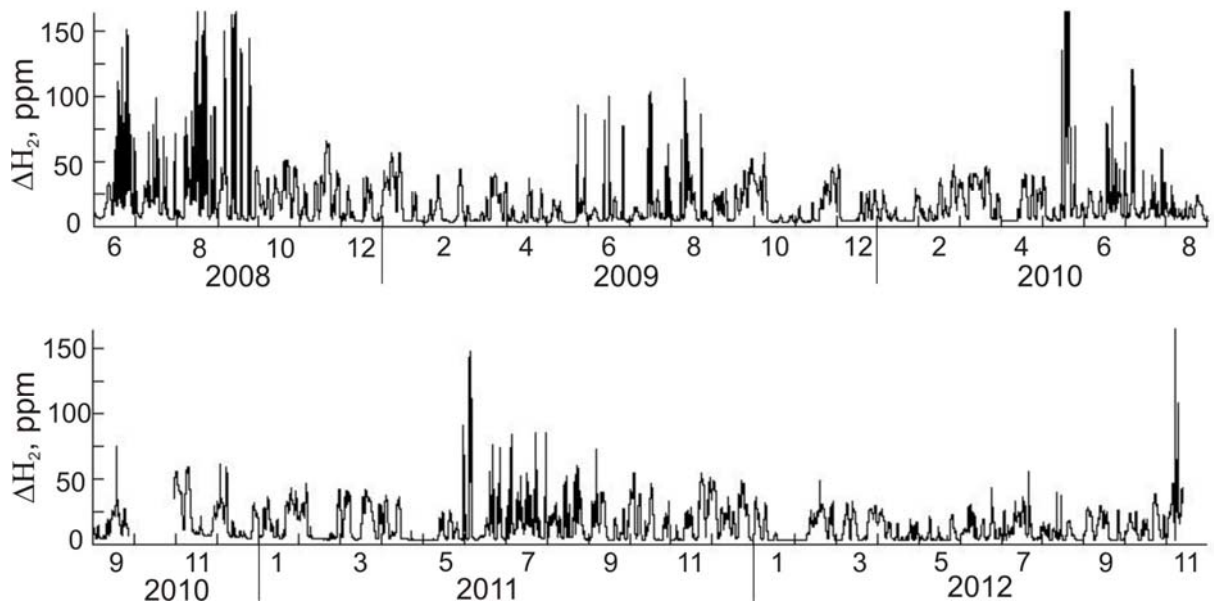


Рис. 8. Ход концентраций  $H_2$  в Ловозерском массиве

Статистическим анализом рядов выявлена сложная полиритмичность динамики выделения  $H_2$ , имеющая, как и во многих других природных, и не только, процессах, нестационарный характер (Тимашев и др., 2011). Очевидное влияние на газовыделение в том и другом массивах оказывают космические ритмы, заданные положением Земли в околосолнечном пространстве. Явно выраженные околосесячный, суточный, полусуточный и шестичасовой периоды связываются с прохождением лунно-солнечных приливных волн. Не смотря на совпадение или близость некоторых гармоник и субгармоник, в целом корреляция хибинского и ловозерского рядов слабая, к тому же меняющаяся от месяца к месяцу. А это означает, что в большей степени ход водорода определяется индивидуальными для каждого массива факторами, в первую очередь, не одинаковой сейсмической активностью. Известно (Козырев и др., 2011 и др.), что сейсмичность Хибинской и Ловозерской природно-технических систем автономна, рассогласована между собой и имеет различные частотные и энергетические характеристики.

В процессе многолетних газометрических наблюдений в рудничных горных выработках накоплены данные о влиянии изменения тектонофизического состояния массива на динамику ГСВ. Эти же данные позволяли предполагать взаимосвязь сейсмичности и газовых эманаций. В

ходе мониторинга эмиссии молекулярного водорода получены уже прямые свидетельства такой взаимосвязи (рис. 9).

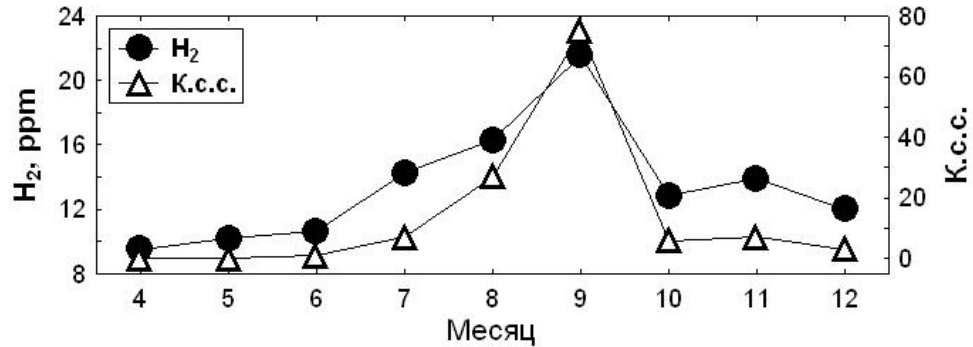


Рис. 9. Вариации средних концентраций водорода и количества сейсмических событий (К.с.с., данные А.В. Ловчикова) в Ловозерском массиве (апрель – декабрь 2009 года)

Сопоставление хода водорода и времени реализации сейсмических событий в пределах Ловозерских лопаритовых и Хибинских апатитовых месторождений показало, что многим из них предшествует повышение интенсивности эманацій. Однако наиболее крупные сейсмособытия, как оказалось, предваряются минимумами газовыделения (рис. 10).

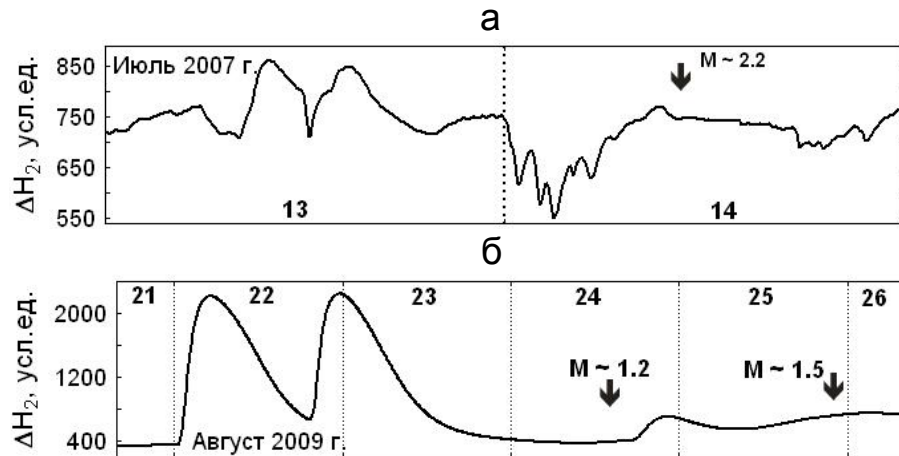


Рис. 10. Динамика хода водорода перед сейсмическими событиями (M – магнитуда) в Хибинском (а) и Ловозерском (б) массивах. Цифры на горизонтальной оси – число месяца

Такая динамика хода H<sub>2</sub> обусловлена, по-видимому, сжатием значительного участка массива при увеличении нагрузки, что приводит к уменьшению объема трещин и, соответственно, проницаемости и выделения газа. Разрядка напряжения в той или иной форме сопровождается

раскрытием старых и образованием новых трещин, способствуя нарастанию газовыделения.

**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.**

Вопросы происхождения восстановленных флюидов в агпайтовых массивах являются предметом дискуссий уже более полувека. Спектр выдвигаемых в разное время предположений об их генезисе весьма широк – от мантийного до биогенного. Обычно используемые для решения данной проблемы подходы (изотопный состав углерода и, реже, водорода, термодинамическое моделирование, микротермобарометрия флюидных включений) предлагается дополнить установленными закономерностями распределения газов в породах и, особенно, в минералах. Это, в частности, взаимосвязь содержания углеводородов и таких признанных геохимических трассеров, как изотопы гелия и аргона, и вариации соотношений индивидуальных углеводородных компонентов.

Сопоставление концентраций метана и легкого изотопа гелия в сформировавшихся в результате инициированного мантийным плюмом единого девонского импульса магматизма нефелин-сиенитовых и щелочно-ультраосновных с карбонатитами комплексов Кольской провинции показывает, что в первых величина  $\text{CH}_4/{}^3\text{He}$  намного превышает (рис. 11) оценки этого отношения для мантии -  $(0.7 - 7) \cdot 10^6$  (Jean Baptiste et al., 1991; Jenden et al., 1993) и соответствует таковому в газах корового происхождения, тем самым не поддерживая гипотезу о мантийном источнике метана в Хибинском и Ловозерском массивах.

При изучении газонасыщенности минералов в этих массивах установлена важная индикаторная роль отношения  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ , уменьшение

которого отражает снижение границы температурного интервала газообразования, постмагматических процессов и захвата флюидных включений, что подтверждается изменением химического состава минералов и данными микротермобарометрии. Вариации этого отношения, более изменчивого в хибинских парагенных минералах, чем в ловозерских, коррелируют с молекулярно-массовым распределением (ММР) более тяжелых гомологов метана. Соответствие, как в нашем случае, ММР углеводородов классическому Андерсона-Шульца-Флори, когда  $C_2/C_1 \approx C_3/C_2 \approx C_{n+1}/C_n$ , а график в координатах  $C_1, \dots, C_n$  – логарифм концентраций этих компонентов представляет собой близкую к прямой линию, при относительно крутом наклоне линейной зависимости часто считается критерием их абиогенного формирования по реакциям типа Фишера-Тропша (РТФТ).

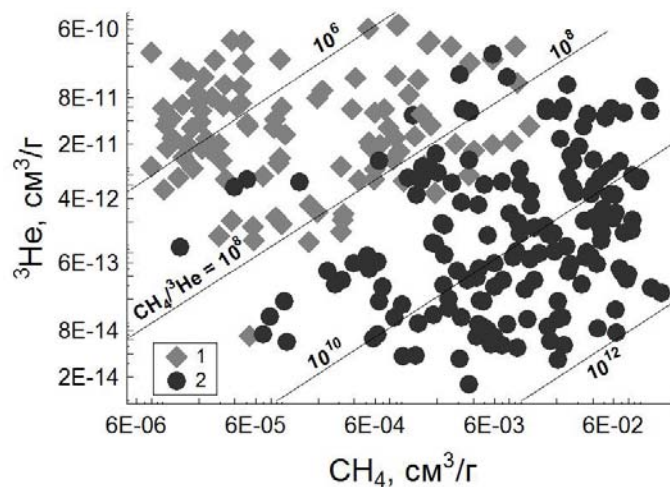


Рис. 11. Соотношение концентраций метана и  $^3\text{He}$  в породах и минералах щелочно-ультраосновных (1) и нефелин-сиенитовых (2) массивов  
Наклонные линии - равные отношения  $\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ .

Соотношения насыщенных углеводородных газов в парагенных минералах, а также в одном и том же минерале из пород различного положения в структуре массива, свидетельствуют об утяжелении их состава по мере снижения температуры, интенсификации постмагматических изменений первичных магматических минералов и формирования более поздних. В Хибинах такая тенденция изменения состава УВГ в одноименных



минералах от массивных хибинитов на периферии и фойяитов ядерной части к центральной кольцевой структуре увязывается с симметричной относительно этой структуры петрографической, геохимической и минеральной зональностью (Иванюк и др., 2009 и др.). В Ловозерском массиве утяжеление состава алканов в минералах наблюдается с уменьшением глубины по вертикальному разрезу (рис. 12).

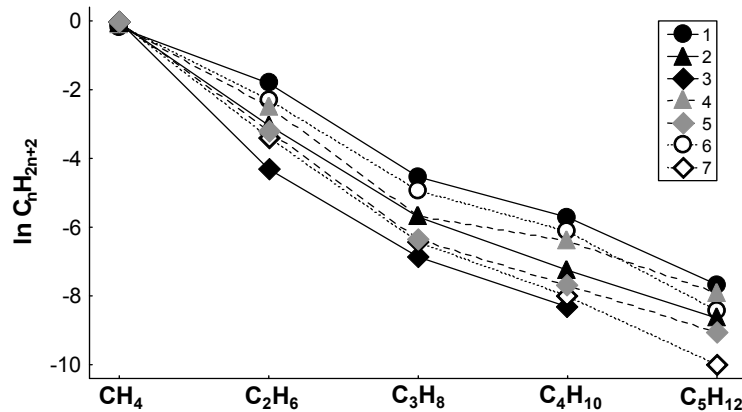


Рис. 12. Распределение газообразных алканов в ловозерском нефелине. Породы: ювит-уртиты I, II и V (1, 2 и 3), фойяиты II и III (4 и 5) и люавриты I и III (6 и 7) серий дифференцированного комплекса.

В той же последовательности главных хибинских и ловозерских породообразующих минералов (клинопироксен – щелочной полевой шпат – нефелин), в которой увеличивается доля высокомолекулярных УВГ, уменьшается отношение  $^3\text{He}/^4\text{He}$  в газовых включениях, что означает повышение степени дегазации первичного флюида и/или разбавления его коровой компонентой. Расчет баланса распределения изотопов гелия и аргона в минералах ловозерского цеолитизированного ювит-уртита показал, что на цеолиты, занимающие около 20 % объема образца и характеризующиеся наиболее низким  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  по сравнению с ассоциирующими нефелином, содалитом, полевым шпатом и клинопироксеном, приходится лишь 4 % от содержащегося в породе гелия с низким  $^3\text{He}/^4\text{He}$  отношением и 96 %  $^{36}\text{Ar}$  при величине  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  около 400. А основным источником легкого изотопа аргона в этих породах, как нами установлено, были палеометеорные воды с растворенным в них воздухом. В практически не содержащих калия, а следовательно и образовавшегося *in situ*

радиогенного  $^{40}\text{Ar}$ , хибинских магнетите, клинопироксене и апатите средние отношения метана к этану составляют, соответственно, 71, 63 и 14, тогда как средние же значения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  – 1348, 796 и 562. 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).

Такие же, как в минералах, закономерности изменения молекулярно-массового распределения УВГ выявлены и в породах в целом. Так, в трех важнейших типах пород Ловозерского массива установлен практически одинаковый характер изменения по вертикальному разрезу состава газообразных алканов, например, среднего отношения  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  (рис. 13).

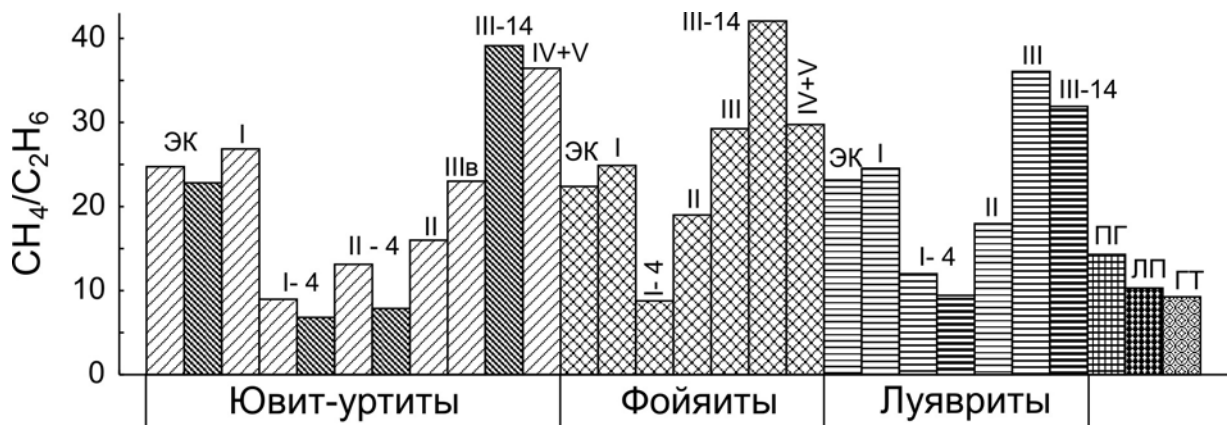


Рис. 13. Средние отношения  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  в окклюдированных газах Ловозерского массива

ЭК – эвдиалитоносный комплекс; римские и арабские цифры – соответственно, номер серии и горизонта (сверху вниз) дифференцированного комплекса; более темной штриховкой показаны лопаритовые породы рудных залежей; ПГ – пегматиты, ЛП – лопарититы постмагматического генезиса, ГТ – гидротермалиты.

Это отношение несколько увеличивается при переходе от эвдиалитоносного комплекса к первой серии дифференцированного, затем существенно уменьшается в промышленных рудных залежах I-4 и II-4, далее, постепенно повышается, достигая максимума в нижней зоне третьей серии (лопаритовый горизонт III-14) и остается высоким в наиболее глубоких из вскрытых бурением частях разреза. Близость состава УВГ в рудных горизонтах,

нижней зоны первой и верхней части второй серий расслоенного комплекса таковому в гидротермалитах предполагают, что генерация газов происходила здесь при сравнительно низких температурах на гидротермальной стадии формирования пород. Параллельно с облегчением состава сверху вниз по разрезу увеличиваются отношения  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ,  $^3\text{He}/^4\text{He}$  и  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  и снижается концентрация  $^{36}\text{Ar}$ . В ловозерских породах установлена положительная корреляция содержаний легкого изотопа аргона и пентанов при отсутствии взаимосвязи с более легкими алканами.

В породах центральной кольцевой структуры Хибинского массива, где в максимальной степени проявлены различные постмагматические процессы, а также в пегматитах, относительные содержания тяжелых УВГ существенно выше, чем в фойяитах и хибинитах (рис. 14). Максимальное же утяжеление газов наблюдается в гидротермалитах и породах карбонатитового комплекса. От уровня общей газонасыщенности пород состав алканов не зависит.

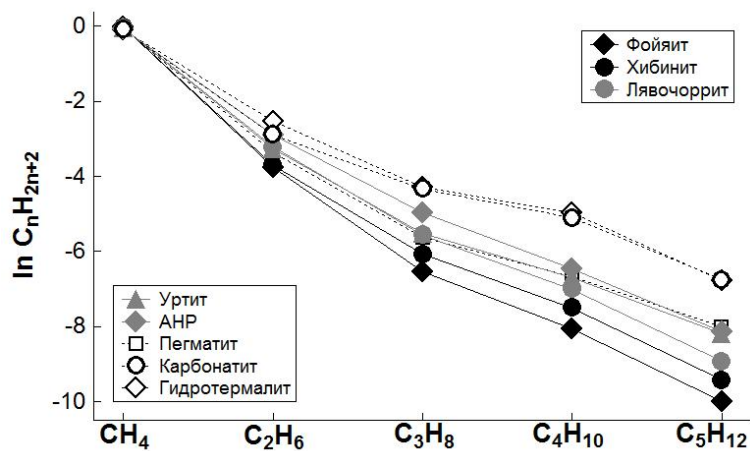
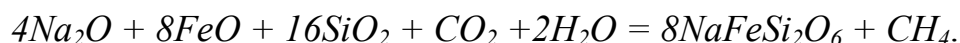


Рис. 14. Распределение индивидуальных углеводородных газов в породах Хибинского массива

Установленная направленность эволюции состава УВГ, заключающаяся в усилении роли высокомолекулярных компонентов в ходе консолидации щелочных массивов, согласуется и с распределением конденсированного органического вещества. Макропроявления его в большинстве случаев наблюдаются среди наиболее поздних минеральных ассоциаций, а отложение происходит на завершающих стадиях гидротермального процесса (Флоровская и др., 1968; Иванюк и др., 1996;

Чуканов и др., 2006; Ермолаева и др., 2008). В лопаритовых рудах залежей I-4 и II-4 Ловозерского массива, в минералах которых фиксируются наиболее тяжелые по составу УВГ, обнаруживаются многочисленные, различной морфологии микроскопические обособления твердого углеродистого вещества и выделения пленочного типа, предположительно жидких битумоидов. Эти же руды при низких концентрациях окклюдированных УВГ отличаются максимальными для массива (до 0.08 мас. %) валовыми содержаниями некарбонатного углерода.

Практически синфазное повышение содержаний  $\text{CH}_4$ ,  $^3\text{He}$  и отношений  $^3\text{He}/^4\text{He}$  и  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  в фенитах экзоконтакта Ловозерского массива по сравнению с нефелиновыми сиенитами эндоконтакта (рис. 15), наряду с присутствием первичных, существенно метановых включений в магматических породообразующих минералах (Beeskow, 2007) и результатами термодинамического моделирования (Рябчиков и Когарко, 2009), свидетельствует о появлении некоторого количества метана еще в раннемагматическом флюиде, например, при кристаллизации эгирина по следующей реакции (Markl et al., 2010):



Похожая реакция предполагается и при образовании арфведсонита. Согласно термодинамическим расчетам (Когарко и др., 1986 и др.) во флюидной фазе, равновесной с кристаллизующимся расплавом, выше, чем  $\text{CH}_4$ , была концентрация  $\text{H}_2$ , однако основными компонентами флюида при магматических температурах были  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . По мере снижения температуры и увеличения в газовой фазе количества молекулярного водорода, по-видимому, запускались реакции типа Фишера-Тропша ( $n\text{CO}_2 + (3n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + 2n\text{H}_2\text{O}$ ), самоподдерживающиеся за счет выделения тепла. При этом доля гомологов метана в составе продуктов РТФТ возрастала при падении температуры в системе.

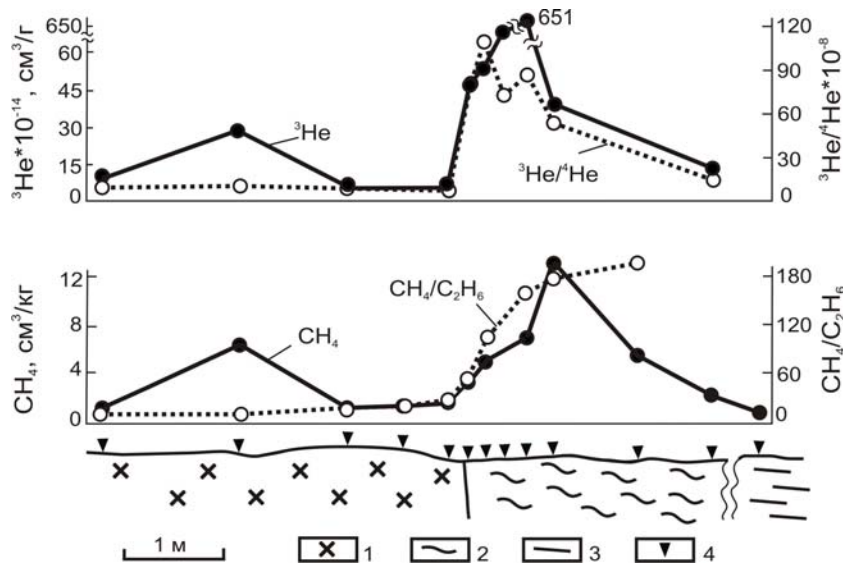


Рис. 15. Распределение углеводородов и изотопов гелия в зоне контакта Ловозерского массива

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

Катализаторами и промоутерами таких реакций могли быть железосодержащие фазы, алюмосиликаты, особенно цеолиты (Лapidус и Локтев, 1986; Ионе и др., 2001) и микропористые водные титано-, ниобо- и цирконосиликаты, к которым постоянно приурочены скопления битуминозного вещества (Чуканов и др., 2006). Молекулярный водород мог генерироваться не только в ходе эволюции магматического флюида (Когарко и др., 1986; Рябчиков и Когарко, 2009), но и на постмагматическом этапе при взаимодействии железосодержащих минералов с водой (Рыженко и Крайнов, 1992), в частности, при образовании таких минералов, как эгирин (по арфведсониту), магнетит, канкринит и цеолиты (Potter et al., 1998). В качестве еще одного вероятного пути формирования углеводородных газов может рассматриваться реакция с водой ранее образовавшегося графита (Рябчиков и Когарко, 2009):  $C + H_2O = CH_4 + O_2$ .

Характер распределения в породах и минералах алканов и  $H_2$ , наши и последние литературные (Potter et al., 1998, 2004; Beeskow et al., 2006; Potter & Longstaffe, 2007) данные по изотопному составу углерода и водорода и микротермометрии флюидных включений предполагают сложный многостадийный процесс образования углеводородов, включающий кроме

гетерогенно-каталитической полимеризации и конденсации также реакции окисления и дегидрогенизации, и протекающий в достаточно широком поле меняющихся термодинамических параметров (Лapidус и Локтев, 1986; Руденко и Кулакова, 1986; Готтих и др., 2006), но преимущественно на постмагматическом этапе становления массивов. Очевидно, только при окислении УВГ мог образоваться  $\text{CO}_2$  с углеродом, изотопно более легким, чем в сосуществующем метане. 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 и Кулакова, 1986) - углеродистые вещества. Нельзя исключать поступление с поверхностными инфильтрационными водами некоторого количества биогенного органического вещества. 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  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ . Сопоставление состава и содержания окклюдированных газов с радиоактивностью пород показало, что часть молекулярного водорода могла образоваться при радиолизе воды и, в меньшей степени, метана. Постоянно обнаруживаемый в окклюдированных газах азот, вероятно, являются смесью магматического, растворенного в палеометеорных водах атмосферного и «методического». Два последних источника, а также радиолиз воды, обеспечили незначительные количества кислорода в окклюдированных газах.

Свободно выделяющиеся газы, с учетом особенностей 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 после завершения, в основном, процессов минералообразования, (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 механохимических реакций и частичного высвобождения окклюдированных газов в условиях постоянно изменяющегося напряженно-деформированного состояния породного массива.

**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.**

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 (НС) и щелочно-ультраосновных с карбонатитовых (УЩК) комплексов Кольской провинции, а также связанных с ними уникальных по масштабам месторождений фосфора, редких металлов и железа. Наиболее информативным индикатором эволюции первично мантийного флюида является отношение изотопов гелия, а участия в минералообразовании приповерхностных процессов - изотопный состав аргона.

В породах и минералах ультраосновной, щелочной и фоскорит-карбонатитовой серий УЩК массивов выявлены (Marty et al., 1998; Толстихин и др., 1999; Tolstikhin et al., 2002) необычно высокие для земных образцов концентрации  $^3\text{He}$  (до  $9,07 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{г}$ ) и высокие же отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (до  $3.3 \times 10^{-5}$ ). Такая же величина этого отношения получена при оценке его начального значения в захваченном флюиде. Превышение измеренных концентраций легкого изотопа гелия относительно рассчитанных (исходя из содержания родительских (U, Th, Li) элементов и возраста пород) достигает здесь почти 5 порядков величины (рис. 16), а

отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  в некоторых образцах превышает таковое в базальтах срединно-океанических хребтов, соответствующее деплетированной верхней мантии, и сопоставимо со значением этого показателя в базальтах океанических островов (рис. 17).

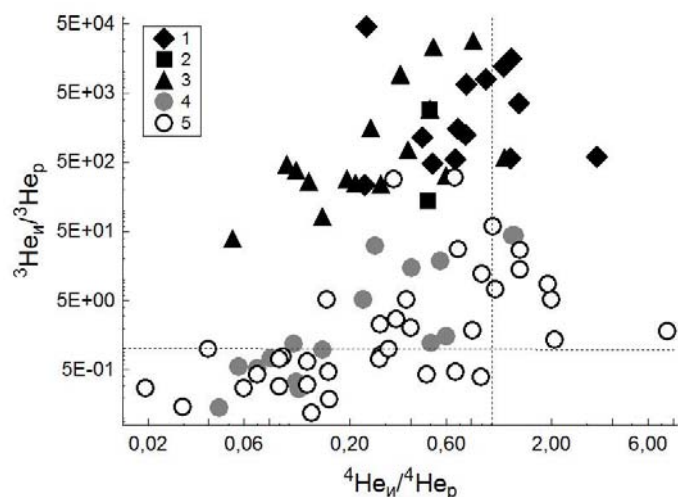


Рис. 16. Сравнение измеренных (и) и рассчитанных (р) концентраций изотопов гелия

Породы: 1, 2 и 3 - ультраосновной, щелочной и фоскорит-карбонатитовой серий УЩК комплексов; 5 и 6 - Хибинского и Ловозерского массивов.

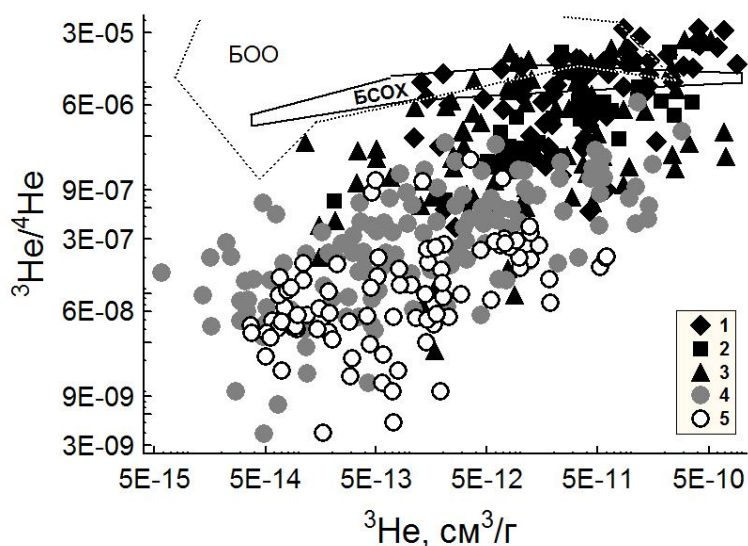


Рис. 17. Взаимосвязь отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  и концентрации  ${}^3\text{He}$ . Обозначения пород см. на рис. 16. БОО и БСОХ – поля базальтов океанических островов и срединно-океанических хребтов.

Сохранность радиогенного аргона в изученных породах значительно лучше, чем  ${}^4\text{He}$  (рис. 18). В тех образцах, в основном карбонатитов и фоскоритов, где присутствует захваченный аргон, измеренное изотопное



отношение преимущественно  $\leq 2000$ . Эти значения, согласующиеся с оценками на основе К-Аг систематики (Толстихин и др., 1999; Нивин и др., 2001) существенно ниже, чем типичные для мантии.

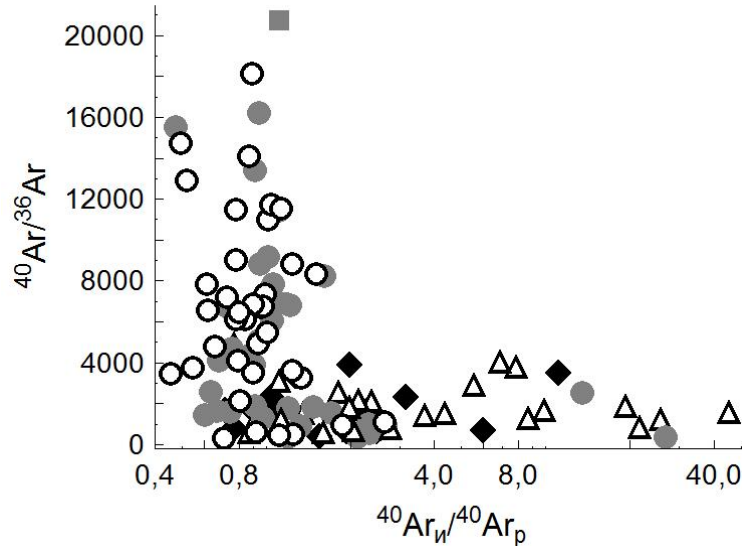


Рис. 18. Соотношения измеренных (и) и рассчитанных (р) концентраций радиогенного аргона и  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$   
Условные обозначения пород на рис. 16.

Анализ гелиевой и неоновой изотопных систем позволил надежно идентифицировать в породах щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексов нижнемантийную компоненту, тогда как сравнительно низкие отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  предполагают присутствие в захваченном флюиде атмосферной составляющей. Количественный вклад в формирование рассматриваемых комплексов верхней и нижней мантии и метеорных вод с растворенным в них воздухом оценивается как 98.2, 1.8 и 0.06 %, соответственно (Marty et al., 1998; Tolstikhin et al., 2002). Эти оценки согласуются с моделями, основанными на других геохимических и геофизических данных, предусматривающими в качестве преобладающего предварительно метасоматизированный литосферный источник исходных расплавов (Когарко и др., 1981; Арзамасцев и др., 2001; Kogarko et al., 2010 и др.).

По снижению степени сохранности первичного мантийного флюида, основным индикатором которой служит уменьшение отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,

изученные УЩК комплексы располагаются в такой последовательности: Себляврский, Лесная Варака – Ковдорский, Турьинский, Вуориярви – Салмагорский – Контозерский, Сокли – Озерная Варака, Салланлатва. В каждом отдельном массиве данный показатель, как правило, уменьшается от ультраосновной серии пород к щелочной и далее к породам рудного комплекса - фоскоритам и карбонатитам.

Сравнение изотопных газогеохимических характеристик нефелин-сиенитовых и УЩК массивов показало, что первые потеряли большую часть первичных флюидных компонентов (Толстихин и др., 1999; Нивин и др., 2001; Нивин, 2008). На рисунке 17, как и в других координатах изотопной систематики редких газов, фигуративные точки образцов Хибинского и Ловозерского массивов образуют единый с УЩК тренд, что предполагает общность источников первичных расплавов для всех этих интрузивов. Оценки начального отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  в захваченном флюиде Хибинского и Ловозерского массивов составили, соответственно,  $25 \times 10^{-7}$  и  $\leq 12 \times 10^{-7}$  (при  $330 \times 10^{-7}$  в Себляврском и Ковдорском). Неодинаковая степень дегазации расплавов определялась, очевидно, различиями условий и особенностей их генерации, состава, подъема и кристаллизации. Так, изотопные соотношения газов могут свидетельствовать о наличии промежуточных магматических очагов, меньшей глубине и большей продолжительности формирования нефелин-сиенитовых комплексов по сравнению с щелочно-ультраосновными и карбонатитовыми.

В рудных фоскоритах УЩК массивов наблюдается более широкий, чем в других породах, разброс изотопных газогеохимических показателей (рис. 19). То же относится и к магнетиту из фоскоритов по сравнению с этим минералом из ультраосновных пород и хибинских (рис. 20).

Концентраторами захваченных изотопов благородных газов в фоскоритах, наряду с магнетитом, являются клинопироксен и форстерит. В парагенных минералах выявлено закономерное уменьшение отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (общего и во флюидных включениях) в последовательности

форстерит и клинопироксен – магнетит – апатит – кальцит, почти совпадающей с порядком их кристаллизации. Исключением является апатит, большая часть которого, по-видимому, образуется здесь раньше магнетита, однако который очень подвержен влиянию поздних низкотемпературных процессов.

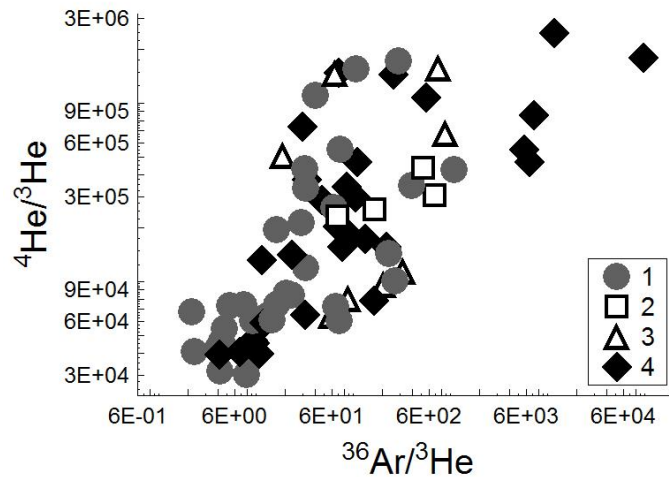


Рис. 19. Взаимосвязь газогеохимических показателей в ультраосновных (1) и щелочных (2) породах, карбонатитах (3) и фоскоритах (4) УЩК массивов

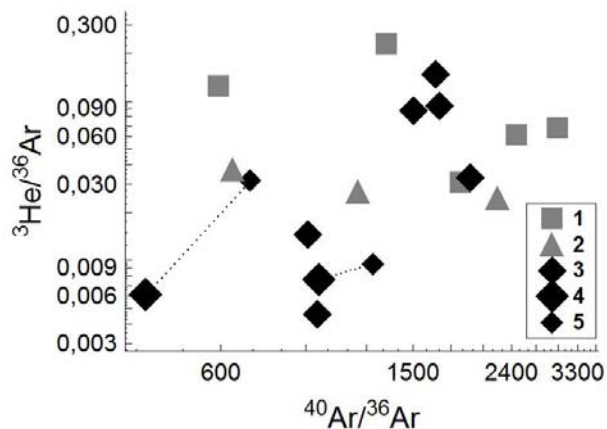


Рис. 20. Вариации изотопных характеристик магнетита  
Породы: 1 – ультраосновные массивов Себлявр, Ковдор и Лесная Варака; 2 – хибинские ийолит-уртиты и апатито-нефелиновые руды; 3-5 – фоскориты Себляврского и Ковдорского массивов; пунктирными линиями соединены фигуративные точки парагенных крупных (4) 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 ковдорских образцов кальцит-

магнетитовых руд (рис. 20) предполагают, что первые являются не реликтовыми, как иногда считается, а новообразованными за счет собирательной перекристаллизации.

В целом, характер распределения изотопов благородных газов в породах и минералах апатито-магнетитовых месторождений УЩК массивов отражает более позднее формирование фоскоритов и карбонатитов относительно ассоциирующих ультраосновных и щелочных пород. Рудоносная серия пород является, очевидно, продуктом дифференциации единого карбонатсодержащего силикатного расплава, а не отдельных первичных мантийных выплавов. 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 обуславливаются, по-видимому, полистадийностью и неравномерным проявлением не всегда уверенно распознаваемых постмагматических гидротермально-метасоматических процессов с участием приповерхностных флюидов, наряду с глубинными магматическими.

Рудоносный комплекс пород Хибинского массива отличаюсь наиболее неравномерным распределением водородно-углеводородных газов, характеризуется также максимальным разбросом (до 2 – 3 порядков величин) всех изотопных газогеохимических показателей, что, наряду с другими данными, подтверждает более сложную и длительную историю его формирования по сравнению с окружающими нефелиновыми сиенитами. Апатито-нефелиновые руды по концентрациям и соотношениям изотопов гелия и аргона, как и по составу УВГ, оказались ближе всего к карбонатитам, считающимися продуктом или завершающей магматической фазы, или гидротермально-метасоматических процессов. Анализ К-Аг системы,

отсутствие взаимосвязи между концентрациями  $^3\text{He}$  и  $^{36}\text{Ar}$  и наличие таковой между  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  и  $1/^{36}\text{Ar}$  свидетельствуют, что хибинскими породами захвачен аргон с низким изотопным отношением и большая часть  $^{36}\text{Ar}$  имеет здесь, особенно в АНР, атмосферную природу. Аргон такого изотопного состава мог быть привнесен в систему палеометеорными водами с растворенным в них воздухом на поздних стадиях минералогенеза. Собственно апатит отличается от других породообразующих минералов наиболее низкими отношениями и  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , и  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (рис. 21 и 22).

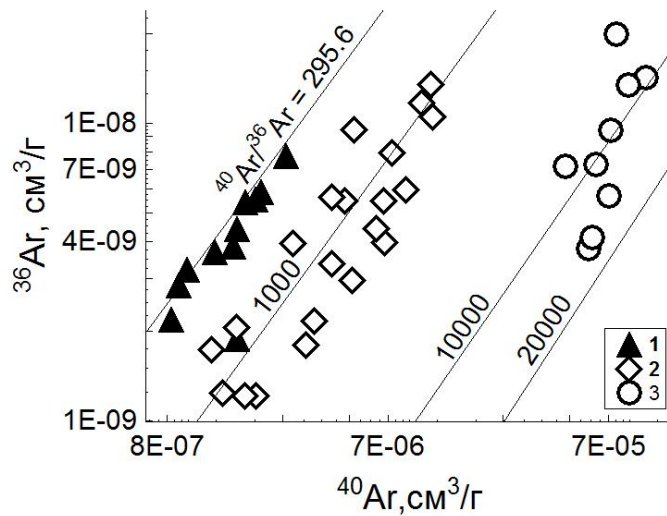


Рис. 21. Изотопы аргона в хибинских минералах  
1 – апатит, 2 – клинопироксен, 3 – нефелин и полевоый шпат.

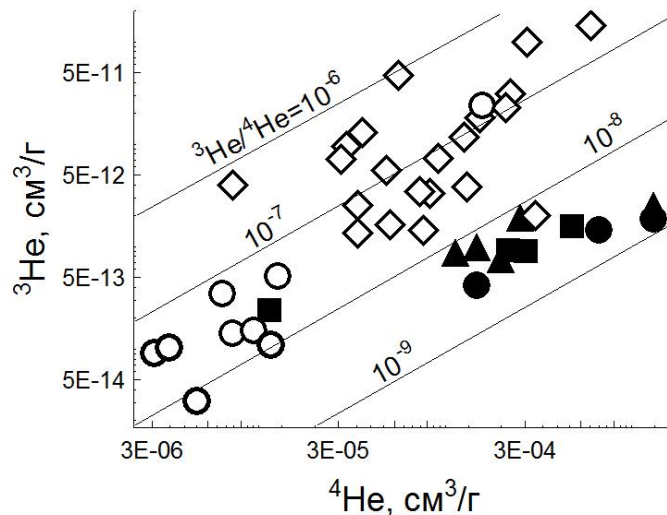


Рис. 22. Соотношение изотопов гелия в минералах  
Условные обозначения на рис. 21.

Газогеохимические особенности руд и разных морфологических типов апатита, в совокупности, указывают на не одноактное формирование апатитовых месторождений с участием постмагматических процессов и приповерхностных флюидов.

Породы Ловозерского массива, по сравнению с другими палеозойскими комплексами Кольской щелочной провинции, в наименьшей степени сохранили первичные мантийные газы и, напротив, более других подвержены влиянию приповерхностных метеорных вод. Наиболее примечательны здесь одинаковые закономерности изменения изотопных газовых показателей основных типов пород по вертикальному разрезу массива. При этом вариации отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (рис. 23а) практически совпадают с таковыми  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  (рис. 13) и также свидетельствуют об относительно поздней консолидации рудных залежей верхней части лопаритоносного комплекса. Средние отношения изотопов аргона в однотипных породах закономерно повышаются с глубиной.

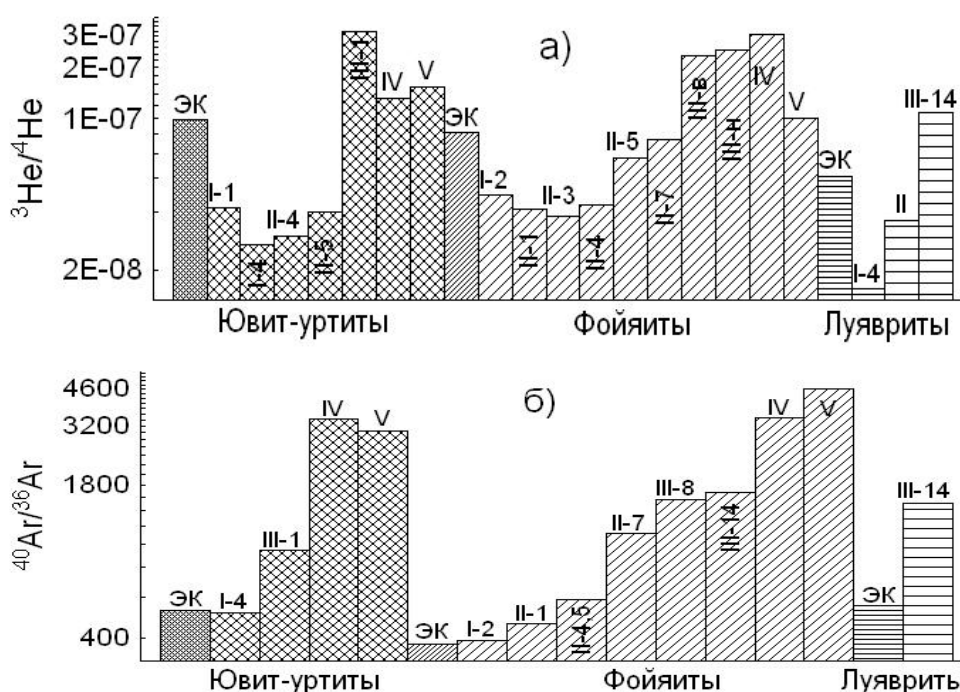


Рис. 23. Вариации отношений изотопов гелия (а) и аргона (б) в газах флюидных включений по вертикальному разрезу Ловозерского массива ЭК – эвдиалитоносный комплекс; римские и арабские цифры – номер серии и горизонта (сверху вниз) дифференцированного комплекса; «в» и «н» – верхняя и нижняя часть серии.

Газогеохимические изотопные характеристики ловозерских пород и минералов являются дополнительными аргументами, подтверждающими: общую направленность эволюции расплава и комплементарной флюидной фазы в магматической камере в целом, в трехчленных (уртит-фойяит-луяврит) пачках и каждом отдельном слое; относительную закрытость системы флюид-порода-расплав во время магматической кристаллизации и на ранних этапах эпимагматических преобразований с преимущественно аутометасоматическим характером; 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; важную роль палеометеорных вод в низкотемпературном минералогенезе.

**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.**

В рудоносных горизонтах Западно-Панского массива (ЗПМ) методом пиролитической газовой хроматографии изучено содержание широкого спектра флюидных компонентов, выделенных ступенчатым нагреванием образцов (Нивин и др., 2009). Установлено, что рудные породы отличаются более высокими содержаниями практически всех летучих компонентов (рис. 24), особенно  $H_2S$ ,  $SO_2$  и  $CH_4$  в температурном интервале 250 – 650°, когда происходит вскрытие большей части флюидных включений. С повышением температуры пиролиза состав “сухой” (без учета воды) газовой смеси изменяется от существенно углекислого до углекисло-водородного в безрудных породах и сероводородно-водородного в рудах. Слабо оруденелые

породы занимают промежуточное положение по содержанию и составу флюида.

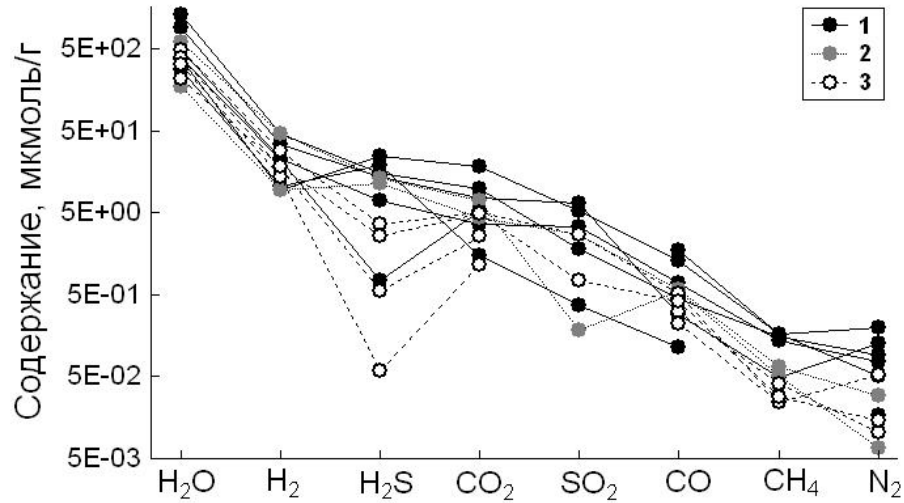


Рис. 24. Содержание летучих компонентов в продуктах пиролиза рудных (1), слабо оруденелых (2) и безрудных (3) пород Западно-Панского массива

Анализ соотношений H:C:O:S во флюидной фазе показал, что рудные породы отличаются не только намного более высоким содержанием серы, но и значительным уменьшением водорода и кислорода относительно углерода от 4 и 5 к 2 и 3 ступеням нагрева. Последнее объясняется связыванием воды минералами в процессе автометаморфических преобразований, начинающихся при температуре около 750° C (Рундквист, 1999).

Прямым сопоставлением удельных и относительных количеств газовых компонентов и содержаний рудогенных элементов выявлены разнообразные статистические связи. При этом концентрации платиноидов наиболее тесно коррелируют с восстановленными газами, выделяющимися при умеренных (250 – 650° C) температурах (рис. 25).

При изучении изотопного состава благородных газов в породах ЗПМ установлены существенные вариации общих концентраций гелия и, особенно, аргона (0.8 - 19.2 и 9.1 – 280 см<sup>3</sup>/г, соответственно), а также отношений <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He (1.8 · 10<sup>-8</sup> – 3.2 · 10<sup>-7</sup>) и <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar (800 – 19634). Измельчением образцов извлекается (как и в щелочных породах, преимущественно из флюидных микровключений) в среднем около 4 % <sup>4</sup>He,



23 %  $^3\text{He}$ , 13 %  $^{40}\text{Ar}$  и 31 %  $^{36}\text{Ar}$ . Здесь отношение  $^3\text{He}/^4\text{He}$  обычно в 5-10 раз выше, а  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в 4 раза ниже, чем в кристаллической матрице пород.

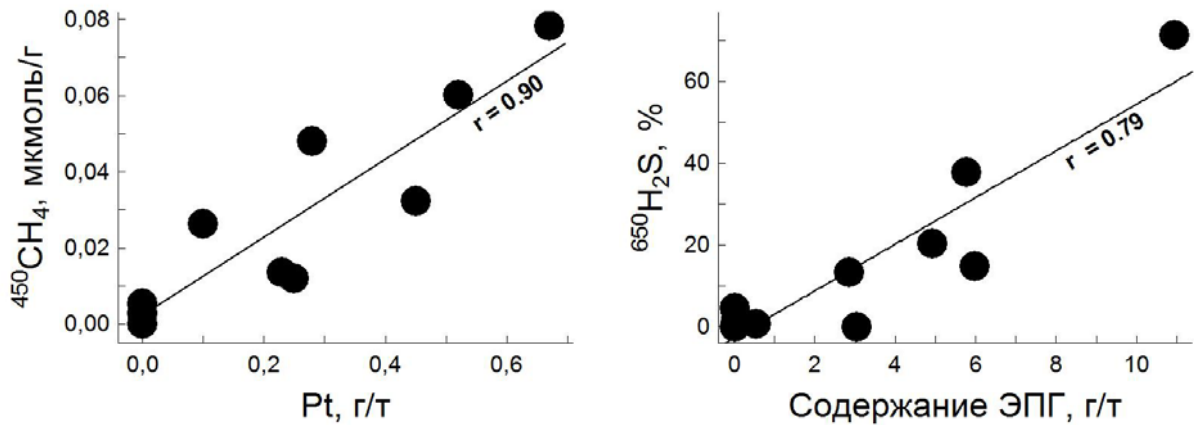


Рис. 25. Корреляция содержаний газовых и рудных компонентов в породах ЗПМ

Характер распределения изотопов благородных газов подтверждает предполагаемое по петрологическим данным многостадийное формирование массива, свидетельствует об утрате породами большей части первичного мантийного флюида, преобладании коровой составляющей и вкладе в газовую фазу атмосферной компоненты, наиболее заметной во флюидных включениях. Сравнительно низкие, особенно в рудных горизонтах, значения оцененного начального отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  в захваченном гелии (от  $20 \times 10^{-8}$  до  $70 \times 10^{-8}$ ) могут быть следствием потери мантийных летучих компонентов еще до - или во время магматической кристаллизации расплава. При средних для разных уровней разреза в породах ЗПМ отношениях К/У от 3700 до 11400, укладывающихся в интервал мантийных значений, средняя величина отношения 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 и при дегазации расплава, и образовавшегося *in situ* радиогенного, а также добавлением в магматическую систему флюида с низким отношением  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ , например, палеометеорных вод с растворенным в них воздухом. В ходе магматической кристаллизации и постмагматических преобразований пород метеорные воды, по-видимому,

служили важной составной частью циркулирующих гидротермальных растворов, смешивались с остаточными магматическими флюидами и обусловили повышение их окислительного потенциала. Прослеживается нарастание вклада атмосферной компоненты флюида снизу вверх по разрезу массива, чему, как и дегазации, благоприятствовали гипабиссальные условия его формирования. Показательно изменение силы связи легких изотопов гелия (первичного) и аргона (частью атмосферного) с глубиной (рис. 26). Наблюдаемая в породах оливинсодержащего горизонта (верхняя часть разреза) достаточно явная отрицательная корреляция  $^3\text{He}$  и  $^{36}\text{Ar}$  слабеет в ВРГ и практически отсутствует в средней подзоне габброноритов и НРГ. А в самой нижней части массива намечается уже прямая взаимосвязь этих изотопов.

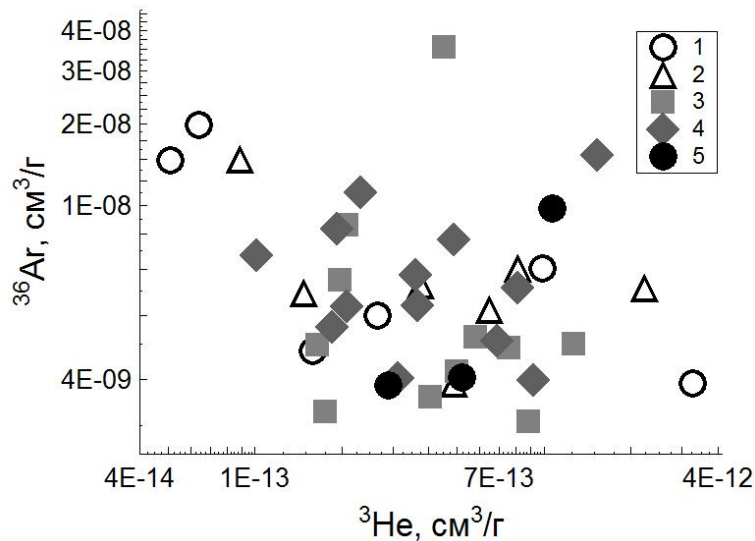


Рис. 26. Взаимосвязь не радиогенных изотопов гелия и аргона  
Породы: 1 – оливинсодержащего горизонта, 2 – ВРГ, 3 и 5 – средней и нижней подзон габброноритовой зоны, 4 – НРГ.

Различия изотопных газогеохимических показателей позволяют предполагать более продолжительное время консолидации рудоносных горизонтов (относительно вмещающих габброноритов) и большую степень дегазации исходных для них разных порций магмы. В сульфидах меди и никеля, с которыми преимущественно связаны платиноиды, по сравнению с ассоциирующими энстатитом и плагиоклазом, в два раза ниже доля

мантийного гелия и, напротив, в 5 – 7 раз больше атмосферного аргона. Распределение изотопов благородных газов в мономинеральных фракциях предполагает, что вариации изотопных газовых характеристик пород на разных уровнях разреза определяются в большей мере таковыми в кумулюсных минералах, а в пределах расслоенных горизонтов – в более поздних минералах интеркумуляуса и постмагматических. Статистическим анализом выявлена положительная корреляция концентраций Pd, Pt, Au, Cu, Ni и S с одной стороны и  $^3\text{He}$ , а также отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (рис. 27) – с другой. Обратная связь обнаруживается между содержаниями большинства рудогенных элементов и обоих изотопов аргона.

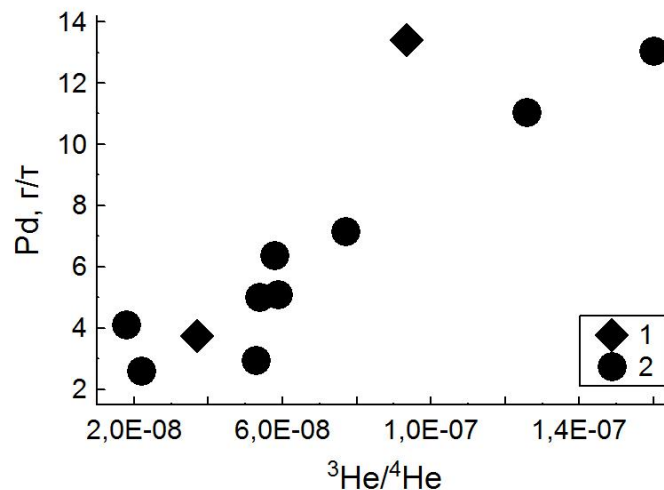


Рис. 27. Корреляция отношения изотопов гелия, выделенного плавлением образцов, и содержания палладия в рудах ВРГ (1) и НРГ(2)

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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе систематизированы и обобщены результаты выполненных соискателем многолетних и разносторонних, в значительной мере пионерных, исследований газовой фазы в породах и минералах нефелин-сиенитовых с фойдолитами, щелочно-ультраосновных,

карбонатитовых и ультрамафит-мафитовых комплексов Кольского региона. Показано, что основными факторами, определяющими неравномерную локализацию водородно-углеводородных газов разных форм нахождения в щелочных массивах, являются структурно-геологические, минералогические и геомеханические, а сейсмостектоническими и космическими обуславливается динамика газовыделения. Предложенные новые подходы к решению давней проблемы происхождения восстановленных летучих соединений в нефелин-сиенитовых массивах дали дополнительные аргументы в пользу формирования их преимущественно на постмагматических стадиях минералогенеза. Полученные данные могут быть полезны при создании общих моделей цикла углерода, дегазации Земли и универсальной теории нафтидогенеза. Выявленные закономерности распределения газовых компонентов, прежде всего изотопов благородных газов, в породах и минералах позволили обосновать инициирование девонского магматизма Кольской щелочной провинции нижнемантийным плюмом, участие постмагматических процессов и палеометеорных вод в формировании разнотипного (апатитового, лопаритового и магнетитового) оруденения, мантийный источник рудогенных элементов, повышение окислительного потенциала флюидной фазы по мере снижения температуры и преимущественно посткумулусное, при участии флюидов, образование комплексной рудной минерализации в платиноносном Западно-Панском расслоенном массиве. Тем самым получило дальнейшее развитие положение о важной роли газов, как индикаторов характера эволюции рудно-магматических систем от их зарождения до завершающих стадий развития.

На конкретных примерах продемонстрированы возможности и перспективы использования газогеохимической информации для решения не только научных, но и различных прикладных задач геологии, горного дела и экологии. Разработанные по результатам газометрических исследований и рекомендациям диссертанта специальные мероприятия в течение многих лет обеспечивают безопасное по газовому фактору ведение подземных горных

работ на Хибинских апатито-нефелиновых и Ловозерских редкометальных месторождениях. Выявленные взаимосвязи газометрических и геомеханических особенностей пород являются предпосылками для разработки газогеохимических и газодинамических индикаторов изменения напряженно-деформированного состояния породного массива, а также предвестников таких опасных, зачастую катастрофических, геодинамических явлений, как горные и горно-тектонические удары и природно-техногенные мелкофокусные землетрясения. Задача прогнозирования таких явлений актуальна не только при добыче полезных ископаемых, но и, например, при выборе мест для захоронения вредных отходов, проектировании трасс нефти 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 и особенности возникновения и эволюции рудно-магматических систем, а также показанная возможность масштабного абиогенного синтеза углеводородов, могут быть полезны при прогнозной оценке территорий и отдельных структурно-вещественных комплексов на разные виды минерального сырья.

### **Основные публикации по теме диссертации**

#### *Монография*

Икорский С.В., **Нивин В.А.**, Припачкин В.А. Геохимия газов эндогенных образований. С.-Пб.: Наука, 1992. 179 с.

#### *Статьи в рецензируемых журналах*

1. Икорский С.В., **Нивин В.А.** Газы свободной фазы в породах Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров) // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 4. С. 934-936.
2. Икорский С.В., **Нивин В.А.** Опыт изучения горючих газов изверженных горных пород на руднике Ловозерского ГОКа // Горный журнал. 1984. № 11. С. 55-58.
3. **Нивин В.А.** Состав и распределение газовой фазы в породах Ловозерского месторождения // Геология рудных месторождений. 1985. Т. 27. № 3. С. 79-83.
4. **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.
5. **Нивин В.А.** О возможных газогеохимических и газодинамических критериях оценки тектонофизического состояния локальных участков изверженных горных пород // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 6. С. 1453-1457.
6. **Нивин В.А.**, Мельник Н.А. О влиянии радиоактивности на содержание газовых компонентов в щелочных изверженных породах // Геохимия. 1990. № 1. С. 106-109.
7. **Нивин В.А.** Основные принципы и меры газобезопасного ведения подземных горных работ на рудниках ПО "Апатит" // Горный журнал. 1991. № 8. С. 34-36.
8. **Нивин В.А.** Газонасыщенность породообразующих минералов продуктивного комплекса Ловозерского массива // Минералогический журнал. 1991. Т. 13. № 5. С. 3-11.
9. **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.
10. Войтов Г.И., Миллер Ю.М., **Нивин В.А.** Об изотопно-углеродных нестабильностях  $\text{CH}_4$  свободных газов Ловозерского щелочного массива // Докл. АН (Россия). 1992. Т. 322. С. 681-685.
11. **Нивин В.А.**, Белов Н.И. Взаимосвязь газогеохимических и геомеханических параметров щелочных пород рудных месторождений // Геохимия. 1992. № 12. С. 1395-1401.
12. **Nivin V.A.**, Kamensky I.L., Tolstikhin I.N. Helium and argon isotope abundances in rocks of Lovozero alkaline massif // Isotopenpraxis. 1993. V. 28. P. 281-287.
13. Ikorsky S.V., **Nivin V.A.**, Pripachkin V.A. New information about natural gases of alkaline massifs // Isotopenpraxis. 1993. V. 28. P. 289-291.
14. **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.
15. **Нивин В.А.**, 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.
16. Икорский С.В., Каменский И.Л., **Нивин В.А.**, Мамонтов В.П. Миграция ювенильного He во вмещающие породы при формировании щелочно-ультраосновных интрузий центрального типа (на примере массива Озерная Варака, Кольский полуостров) // Докл. АН (Россия). 1998. Т. 362. № 2. С. 242-244.
17. Potter J., Rankin A.H., Treloar P.J., **Nivin V.A.**, Ting W., Ni P. 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 // European Journal of Mineralogy. 1998. V. 10. No. 6. P. 167-1180.
18. 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. V. 164. No. 1-2. P. 179-192.
19. Tolstikhin I.N., Lehmann B.E., Loosli H.H., Kamensky I.L., **Nivin V.A.**, Orlov S.P., Ploschansky L.M., Tokarev I.V. and Gannibal M.A. Radiogenic helium isotope fractionation: the role of tritium as  $^3\text{He}$  precursor in geochemical applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999. Vol. 63 (10). P. 1605-1611.

20. 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. 1999. V.1. No. 2 (Print version of the online electronic journal <http://eos.wdcb.rssi.ru/rjes/>). P. 179-222.

21. Каменский И.Л., Толстихин И.Н., Ганнибал М.А., **Нивин В.А.**, Орлов С.П., Площанский Л.М., Леманн Б.Е., Лузли Х.Х., Токарев И.В. Роль трития, предшественника  $^3\text{He}$ , во фракционировании изотопов радиогенного гелия: геохимические приложения // Геохимия. 2001. № 12. С. 1319-1326.

22. **Nivin V.A.**, Belov N.I., Treloar P.J. and Timofeyev V.V. Relationships between gas geochemistry and release rates and the geomechanical state of igneous rock massifs. Tectonophysics. 2001. V. 336 (1-4). P. 233-244.

23. **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 // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 2002. № 3. С. 59-65.

24. **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.

25. 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. V. 66 (5). P. 881-901.

26. **Nivin V.**, Liferovich R., Ikorsky S., Balaganskaya E. and 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. 2003. V. 72. P. 135-145.

27. **Nivin V.A.**, Treloar P.J., Konopleva N.G. and 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. 2005. V. 85. № 1-4. P. 93-112.

28. 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.

29. **Нивин В.А.** Изотопы гелия и аргона в породах и минералах Ловозерского щелочного массива // Геохимия, 2008. № 5. С. 524-545.

30. 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 // Мінералогічний журнал - Mineralogical Journal (Ukraine). 2009. V. 31. № 1. P. 84-94.

31. **Нивин В.А.** Диффузно-рассеянные водородно-углеводородные газы в породах нефелин-сиенитовых комплексов // Геохимия. 2009. № 7. С. 714-733.

32. **Нивин В.А.** Молекулярно-массовое распределение насыщенных углеводородов в газах Ловозерского нефелин-сиенитового массива // Докл. АН. 2009. Т. 429. № 6. С. 799-801.

33. **Нивин В.А.**, Кульчицкая А.А., Рундквист Т.В. Флюидно-геохимические особенности платинометалльных руд Западно-Панского расслоенного интрузива на Кольском полуострове // Геология рудных месторождений. 2009. № 4. С. 369-376.

34. **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.

*Статьи в сборниках научных работ и материалах конференций*

1. **Нивин В.А.** Распределение микровключенных газов в рудных горизонтах Ловозерского массива // Минералообразующие флюиды и рудогенез: Матер.УИ Всесоюз.совещ. по термобарометрии и геохимии рудообразующих флюидов.- Киев: Наукова думка, 1988. С. 222-228.
2. **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. Под ред. В.З.Негруцы. Апатиты,1989. С.26-30.
3. **Нивин В.А.** Новые аспекты генезиса редкометального оруденения в щелочных агпаитовых комплексах // Новое в изучении минерально-сырьевых ресурсов Мурманской области. 1989 год. (Модели типовых металлогенических систем). Под ред. В.З. Негруцы: Апатиты, 1990. С. 20-24.
4. **Нивин В.А.** Особенности локализации газовых компонентов в рудных залежах Ловозерского массива //Щелочной магматизм северо-восточной части Балтийского щита.- Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1990. С. 84-87.
5. **Nivin V.A.**, Belov N.I., Petrov A.N. On practicable application of gas phase as an indicator of rock tectonophysical state in construction of underground storages // Geology and Confinement of Toxic Wastes: GEOCONFINE 93 / Montpellier / France. Proceedings of the International Symposium/8-11 June 1993. V. 1. A.A. Balkema/Rotterdam/Brookfield. 1993. P.93-98.
6. Белов Н.И., **Нивин В.А.** Акустикогеохимические 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: Изд-во КНЦ РАН, 1995. С. 56-62.
7. 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., and 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. 1999. 97 p. (in Russian and English).
8. **Нивин В.А.** Развитие исследований флюидных включений в минералах пород Кольского полуострова // Синтез минералов и методы их исследования. Геология месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья. Материалы IX международной конференции по термобарогеохимии. Труды ВИМС, Т. XVI. Александров, 2000. С. 266-274.
9. **Нивин В.А.**, Икорский С.В., Каменский И.Л. Изотопно-газовые (He, Ar) индикаторы источников вещества палеозойских щелочных комплексов Кольской провинции и связанных с ними рудных месторождений // Щелочной магматизм и проблемы мантийных источников. Иркутск. 2001. С.129-142.
10. **Нивин В.А.**, 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. 214-234.
11. **Нивин В.А.**, Коноплева Н.Г., Трелоар П., Икорский С.В. Формы нахождения, взаимосвязь и проблемы происхождения углеродистых соединений в породах Хибинского щелочного массива // Плюмы и проблема глубинных источников щелочного магматизма (Plumes and problem of deep sources of alkaline magmatism). Труды III Международного семинара. Ред. Н.В. Владыкин. Иркутск-Хабаровск, 2003. С 126-143.
12. **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, 2003. С. 211-227.

13. **Нивин В.А.**, Икорский С.В., Аведисян А.А. Углеродородные 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, 2003. С. 277-292.

14. **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) // Труды IV Международного семинара «Глубинный магматизм, его источники и их связь с плюмовыми процессами». Ред. Н.В. Владыкин. Иркутск – Улан-Уде, 2004. С. 222-240.

15. **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: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. С. 142-151.

16. **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 КРМО. Апатиты, 18-19 апреля 2005 г./ Научн. ред. Ю.Л. Войтеховский, А.В. Волошин, О.Б. Дудкин. Апатиты: Изд-во «К & М», 2005. С. 129-132.

17. **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./ Редактор академик РАН Ф.П. Митрофанов. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2005. С. 65-77.

18. **Нивин В.А.**, Кульчицкая А.А., Корчагин А.У. Состав и содержание летучих компонентов в породах платиноносного Западно-Панского расслоенного интрузива на Кольском полуострове // Труды XII Международной конференции по термобарогеохимии. 14-18 ноября 2005 г. Александров: ВНИИСИМС, 2005. С. 133-138.

19. **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. 10<sup>th</sup> International Platinum Symposium 'Platinum-Group Elements – from Genesis to Beneficiation and Environmental Impact', August 8-12, 2005, Oulu, Finland. P. 497-500.

20. **Нивин В.А.** Углеродородные газы свободной фазы в нефелин-сиенитовых магматических комплексах как продукт природного абиогенного синтеза // Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2006. С. 130-138.

21. **Нивин В.А.** Особенности минералообразования в Ловозерском щелочном массиве по изотопным газо-геохимическим данным // Геология и минерагения Кольского региона. Труды Всероссийской (с международным участием) научной конференции и IV Ферсмановской научной сессии. Апатиты, 4-6 июня 2007 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2007. С. 235-238.

22. **Нивин В.А.**, Аведисян А.А. Первый опыт профильной газовой съемки по почвенному воздуху на Ловозерском нефелин-сиенитовом массиве // Там же. С. 239-241.

23. **Нивин В.А.** Изотопно-газовые индикаторы условий рудообразования в палеозойских щелочных и карбонатитовых комплексах Кольской провинции // Щелочной магматизм Земли и его рудоносность. Научное издание. Киев, 2007. С. 196-199.

24. **Нивин В.А.** О формах нахождения водородно-углеводородных газов в породах Хибинского и Ловозерского нефелин-сиенитовых массивов // Там же. С. 200-203

25. **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. ГЕОС: М., 2007. С. 28-46.

26. **Нивин В.А.**, Сывороткин В.Л. Временной ход концентраций подпочвенного водорода в срединной кольцевой структуре Хибинского массива // Петрология и минералогия Кольского региона. Труды V Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии. Апатиты: изд-во КНЦ РАН, 2008. С. 322-325.

27. **Нивин В.А.** Распределение углеводородных компонентов в микровключенных газах Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров) // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS. Москва, ИГЕМ РАН, 22 – 25 сентября 2008 г. М.: ИГЕМ РАН, 2008. Т.2. С. 253 - 256.

28. **Нивин В.А.**, Сывороткин В.Л. Природные водородно-углеводородные газы в щелочных магматических комплексах Кольского полуострова: геоэкологический аспект // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения. Материалы всероссийской конференции с международным участием. Ч. 2. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2008. С. 158-162.

29. Сывороткин В.Л., **Нивин В.А.** Разрушение озонового слоя в приполярных регионах России, его следствия и причины // Там же. С. 168-172.

30. **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, 2008. С. 107-130.

31. **Нивин В.А.** Газогеохимические особенности кимберлитов трубки «Ермаковская-7» на Кольском полуострове // Труды VI Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии. Апатиты: Изд-во ООО К & М, 2009. С. 187-190.

32. **Нивин В.А.**, Ловчиков А.В., Рахимов Р.Г. Первые результаты мониторинга хода водорода и сопоставления полученных данных с сейсмичностью на руднике «Карнасурт» (Ловозерское редкометальное месторождение, Кольский полуостров) // Там же. С. 190-192.

33. **Нивин В.А.** Геоэкологические следствия и приложения водородной дегазации недр (на примере щелочных массивов Кольского полуострова) // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения. Материалы III-ей Всероссийской научной конференции с международным участием. Часть 2. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2010. С. 121-125.

34. **Нивин В.А.** Распределение и происхождение газообразных алканов в минералах нефелин-сиенитовых массивов // Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Труды VII Всероссийской Ферсмановской научной сессии, посвящённой 80-летию Кольского НЦ РАН (Апатиты, 2-5 мая 2010 г.) и Областной конференции, посвящённой 75-летию историко-краеведческого музея г. Кировска (22-23 апреля 2010 г.) / Ред. Ю.Л. Войтеховский. Апатиты: изд-во К & М, 2010. С. 76-81.

35. 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: Изд-во МОиН РТ, 2011. С.263-278.

36. **Нивин В.А.**, 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. конфер., Москва - Минск 9-16 сентября 2011 г. С. 143-145.

37. **Нивин В.А.**, 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.