

ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ СВИНЦА ГЛАВНЕЙШИХ ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АРМЕНИИ

© 2003 г. Х. Б. Меликсетян*, Е. Перница**, Р. Л. Мелконян*, Р. Т. Джрбашян*, Й. Адам**.

* Институт геологических наук НАН РА
375019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24а, Республика Армения
E-mail: khcho@dolphin.am

** Институт Археометрии, Технический Университет – Горная Академия Фрайберга
09596, Фрайберг, Германия
E-mail: ernst.pernicka@am.tu-freiberg.de
Поступила в редакцию 15.09.2003 г.

В 2001–2002 годах в рамках совместного археометаллургического проекта с Институтом Археометрии (Технический Университет – Горная Академия Фрайберга, Германия) проводились исследования изотопно-свинцового и химического состава медных археологических находок (Эпоха ранней бронзы, 32–22 вв. до Р.Х.) и главных медных и полиметаллических рудных месторождений Армении.

Главной целью археометаллургических изысканий являлось исследование химического состава, технологии производства и выявление рудных источников ранних стадий бронзолитейного производства. Армянское нагорье и Южный Кавказ находятся в пределах территориального ареала зарождения металлургии. Этот факт, а также наличие множества крупных и мелких медных месторождений, множественных находок энеолитических и раннебронзовых медных артефактов, в особенности широкое распространение мышьяковистых и изредка ранних оловянистых бронз делают этот регион в высокой степени важным для археометаллургических исследований, основанных на современных высокоточных аналитических методиках. В основу настоящей работы легли новые данные по изотопии свинца рудных образцов, полученные в рамках проведенных исследований.

Геологическое положение месторождений Армении

Территория Армении представляет собой мозаику различных геологических блоков, совмещенных альпийской геодинамикой. Особенности геолого-тектонического строения, магматизма и металлогении территории Армении обусловлены взаимодействием двух крупных мегаструктур – южной окраины Евразийской континентальной окраины и северной оконечности Гондваны, граница между которыми проходит вдоль Ерзнка-Амасия-Севано-Акеринской сутуры.

В системе Евразийской континентальной окраины, как известно, выделяется мезозойская Понтийско-Малокавказско-Эльбурская энсиалическая островодужная постройка, составной частью которой является ее Сомхето-Капанский сегмент. Кристаллический фундамент последнего, согласно результатам Rb-Sr изохронных и K-Ar датировок, имеет герцинский возраст консолидации – 360–300 Ма [4,5]. Особенностью Сомхето-Капанской структуры является интенсивно проявленный среднеюрско-раннемеловой островодужный магматизм, эффузивная составляющая которого представлена дифференцированной базальт-андезит-риолитовой серией, с кислыми членами которой обычно ассоциируются медно-колчеданные (Алаверди, Шамлуг, Капан и др.), полиметаллические (Ахатала) и золото-полиметаллические (Шаумян) месторождения.

Северная оконечность Гондваны – Южно-Армянский блок Иранского микроконтинента, в отличие от Сомхето-Капанской структуры, имеет байкальский возраст фундамента – 685–620 Ма

[1,2]. Особенностью Южно-Армянского блока, и прежде всего Цахкунк-Зангезурской зоны, является проявление мощного палеоген-неогенового коллизийного магматизма. С позднеэоценовыми интрузивными комплексами, и прежде всего с полифазным раннемиоценовым гранит-гранодиоритовым комплексом Мегринского плутона, связано большинство медно-молибден-порфировых месторождений Армении, в том числе рассматриваемые нами Каджаранское, Агаракское, Дастакертское, Личкское медно-молибден-порфировые месторождения, а также Тейское золото-полиметаллическое месторождение.

Зона Амасия-Севано-Акеринской структуры характеризуется присутствием аллохтонных блоков метаморфитов (Амасийский, Соткский и др.) с максимальным Rb-Sr изохронным возрастом, составляющим 300 ± 10 Ма* [6]. В пределах сутуры и Севано-Ширакского синклиория, в целом развиты породы офиолитовой серии, разнотипные палеогеновые магматиты, а также ассоциирующие с ними позднеэоцен-олигоценное Соткское золото-сульфидно-теллуговое месторождение, средне-позднеэоценовые меднорудные проявления Анкадзор, Спасакар, Сисимадан, Агви, золото-меднорудные проявления Фиолетово, Фролова балка.

Аналитические методики

Для проведения анализов был отобран 41 представительный образец из 17 главных меднорудных, медно-молибденовых, золоторудных и полиметаллических месторождений Армении. Подбор образцов для исследований производился

* По данным Г.С. Закариадзе и соавторов [10], возраст метаморфитов Амасия-Севано-Акеринской зоны на основе изотопии Sm-Nd составляет 168 ± 16 Ма.

из коллекций сотрудников Института геологических наук НАН РА. Изотопно-свинцовые отношения в рудах представлены в табл. 1.

Выбранные рудные образцы представлены в основном минералами меди (халькопирит, малахит, азурит). С целью выявления гомогенности распределения изотопов *Pb* в различных минералах и стадиях минералообразования в пределах месторождений были проанализированы также образцы галенита и смешанных галенит-халькопиритовых концентратов из месторождений Каджаран, Шамлуг и Сотк.

Анализ изотопного состава руд проводился методом масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ICP-MS).

Для ICP-MS рудные образцы были измель-

чены до размера частиц около 0,5-1,5 мм. Частицы за пределами этого интервала были удалены при помощи хорошо очищенных минералогических сит. Рудные минералы были отобраны ручным способом при помощи бинокулярного микроскопа. Далее все образцы были измельчены в пудру при помощи механической агатовой ступки и дезинтегрированы при помощи азотной кислоты сначала на ультразвуковой бане, а затем для достижения лучших результатов – в микроволновой печи при температуре 150°C и давлении 2 бар. Нерастворимая фракция была удалена из растворов при помощи центрифугирования.

Для разделения свинца азотнокислые растворы образцов были выпарены до сухого ос-

Таблица 1

Изотопные отношения свинца в рудах главнейших месторождений Армении

	Образец	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Месторождение
1.	FG-010091	2.09654	0.85272	38,3421	15.5951	18,2883	Агарак
2.	FG-020518	2.08845	0.85020	38,3921	15,6338	18,3831	
3.	FG-010094	2.07482	0.83858	38,6202	15,6106	18,6160	Личк
4.	FG-010095	2.07182	0.83652	38,6561	15,6062	18,6574	Каджаран
5.	FG-020523	2.04992	0.82141	38,8923	15,5841	18,9726	
6.	FG-020516	2.07958	0.83898	38,6562	15,5951	18,5881	
7.	FG-020517	2.05457	0.82337	38,9410	15,6031	18,9511	
8.	FG-020519	2.07801	0.83763	38,6677	15,5870	18,6080	Тей
9.	FG-010096	2.07716	0.83705	38,7136	15,6002	18,6372	
10.	FG-020706	2.10014	0.86103	38,0189	15,5867	18,1022	Дастакерт
11.	FG-020525	2.07714	0.83716	38,6964	15,5958	18,6283	Анкаван
12.	FG-010105	2.08063	0.84276	38,5509	15,6153	18,5291	Фролова балка
13.	FG-020522	2.07763	0.83940	38,6113	15,6007	18,5848	
14.	FG-010097	2.07715	0.84038	38,5790	15,6080	18,5718	Фиолетово
15.	FG-020514	2.06022	0.82761	38,8352	15,5997	18,8511	
16.	FG-020515	2.08156	0.84005	38,6909	15,6135	18,5866	
17.	FG-020704	2.05632	0.82483	38,8638	15,5884	18,8992	
18.	FG-010108	2.07744	0.84432	38,7240	15,7385	18,6414	Алаверди
19.	FG-010106	2.08247	0.84414	38,5843	15,6407	18,5276	
20.	FG-020512	2.09700	0.85869	38,1571	15,6230	18,1929	
21.	FG-020709	2.05487	0.82354	38,8888	15,5865	18,9262	
22.	FG-020513	2.08200	0.84339	38,5705	15,6243	18,5256	Шамлуг
23.	FG-020526	2.07889	0.84306	38,4680	15,6006	18,5047	
24.	FG-010114	2.08017	0.84310	38,5452	15,6229	18,5325	
25.	FG-010098	2.07230	0.83704	38,6327	15,6048	18,6413	
26.	FG-010099	2.07166	0.83661	38,6206	15,5966	18,6425	Ахтала
27.	FG-010102	2.07263	0.83742	38,6118	15,6005	18,6289	Капан
28.	FG-010103	2.05068	0.82145	39,0090	15,6260	19,0226	
29.	FG-010104	2.04803	0.81935	39,0399	15,6183	19,0605	
30.	FG-010110	2.08144	0.84326	38,5648	15,6236	18,5275	Агви
31.	FG-010109	2.08124	0.84323	38,5540	15,6207	18,5247	
32.	FG-020707	2.09135	0.84751	38,5663	15,6280	18,4397	
33.	FG-020708	2.06917	0.83395	38,8930	15,6768	18,7970	
34.	FG-020520	2.08146	0.84002	38,6836	15,6114	18,5846	Сисимадан
35.	FG-020705	2.09601	0.85355	38,3673	15,6244	18,3060	
36.	FG-010100	2.07427	0.83789	38,7822	15,6657	18,6971	Анкадзор
37.	FG-010101	2.09380	0.85230	38,4042	15,6332	18,3415	
38.	FG-020525	2.05654	0.82729	38,8037	15,6104	18,8624	
39.	FG-020521	2.10920	0.86960	37,8489	15,6048	17,9486	
40.	FG-010112	2.07811	0.83769	38,6922	15,5958	18,6177	Спасакар
41.	FG-020524	2.07429	0.83664	38,6335	15,5820	18,6243	Сотк

татка и затем растворены в 2N соляной кислоте. Разделение свинца из растворов производилось в ионнообменных колонках объемом 0,5 мл. с использованием ионнообменной смолы 50-100 DOWEX™. Все процедуры по подготовке образцов к изотопному анализу ICP-MS были произведены в чистой лаборатории класса 1000. Все использованные химические реактивы соответствовали стандарту сверхчистых. Также все использованные пробирки и контейнеры для химической подготовки образцов были тщательно очищены, чтобы предотвратить возможное загрязнение образцов посторонним свинцом.

Изотопы свинца определялись на дуофокусирующем мультиколлекторном масс-спектрометре VG Elemental AXIOM с индуктивно связанной плазмой (MC-ICP-MS).

Обсуждение результатов

Все существующие на данный момент схемы интерпретации изотопной эволюции свинца исходят из предпосылки, что свинец образован из радиогенной добавки изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb (продуктов распада ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th) к "обычному" свинцу ^{204}Pb . Это отражается в увеличении со временем, в процессе эволюции Земли, изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Изотопные отношения свинца проанализированных руд рассмотрены нами как на "ураногенной", так и "торогенной" диаграммах эволюции свинца (см. рис. 1 и 2 соответственно). На указанных диаграммах изображены кривые, отражающие эволюцию изотопного состава свинца в различных геохимических средах с различными исходными отношениями Pb/U и Pb/Th. Проанализированные образцы с рудных месторождений Армении располагаются вдоль "орогенной" кривой по [7] (см. рис. 1 и 2).

"Орогенный" изотопный состав свинца обычно интерпретируется как смешение мантийного и верхнекорового свинца в "орогене" (в условиях субдукционной или коллизионной геодинамики). Только один образец из Алаверди расположен на верхнекоревой эволюционной кривой (рис. 1). В целом точки составов проанализированных месторождений расположены по обе стороны "орогенной" кривой, указывая на вероятное преобладание свинца, происходящего из мантийных или верхнекоровых источников.

Некоторые образцы из Каджарана, Капана, Анкадзора, Фиолетово и Алаверди демонстрируют негативный возраст (рис. 1, 2) по модели эволюции свинца, предложенной [7]. Предполагается, что этот аномальный изотопный состав свинца может быть интерпретирован как радиогенный.

Хотя древнейшие медные месторождения по возрасту отнесены к верхней юре-нижнему мелу (~154-122 Ma), некоторые образцы верхнеюрских-нижнемеловых месторождений Алаверди и Шамлуг, средне-верхнеэоценовых месторождений Анкадзор, Агви, Сисимадан и даже верхнеолигоцен-неогеновых месторождений Агарак и Дастакерт показывают возраст свинца древнее 200 Ma. (см. рис. 1 и 2). Также для трех образцов из

Алаверди, Анкадзора и Агарака оценочный возраст свинца превышает 400 Ma. Полученные значения в целом не превышают интервалы возраста консолидации кристаллического фундамента Цахкуняцкого массива – 685–620 Ma, Сомхето-Капанской зоны – 360–300 Ma, аллохтонных блоков региональных метаморфитов Амасия-Севано-Акеринской сутуры – 300 ± 10 Ma. Флуктуации возрастных значений для различных месторождений в пределах одной и той же структуры или для отдельных конкретных месторождений обусловлены спецификой вещественного состава отдельных участков кристалликума, степенью мобилизации из них «древнего» свинца и вариациями отношений Pb/U и Pb/Th.

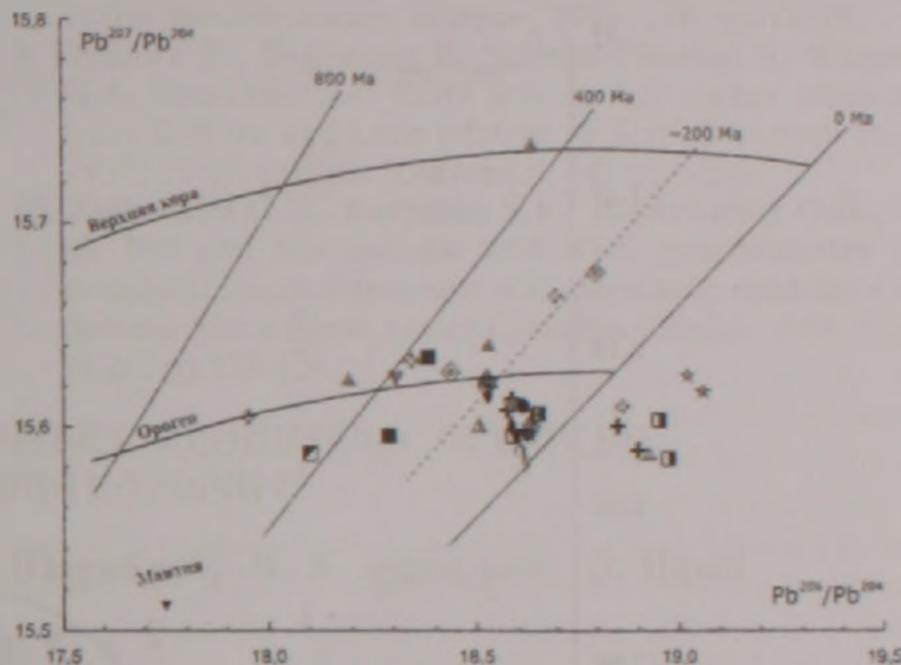


Рис. 1. Зависимость $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в проанализированных рудах. Кривые эволюции свинца и линии оценки возраста по [7]. Пунктирная линия соответствует возрасту ~200 Ma. Условные обозначения – см. рис. 2.

Таким образом, свинец месторождений Армении может быть условно разделен на три группы: "радиогенного свинца", "обычного свинца" и "древнего свинца". "Обычный свинец" представляет собой изотопный состав свинца между разделительными линиями 0 и ~200 Ma, "радиогенный свинец" моложе 0 Ma, и "древний свинец" древнее 200 Ma (см. рис. 1 и 2). Подобное разделение месторождений носит условный характер и не характеризует отдельные месторож-

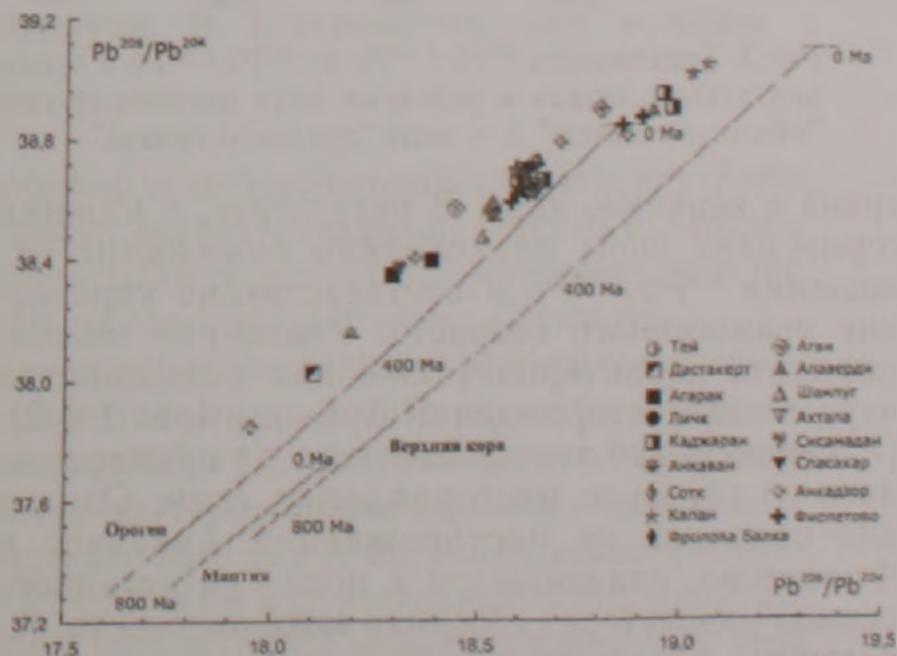


Рис. 2. Зависимость $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в проанализированных рудах. Кривые эволюции свинца и линии оценки возраста по [7].

дения или металлогенические зоны, поскольку разные образцы из одного месторождения могут быть обнаружены во всех трех группах (к примеру, Анкадзор и др.), но предполагается, что подобная классификация изотопных данных месторождений может быть полезной для выявления особенностей эволюции изотопного состава свинца рудных месторождений. Указанные изотопные составы свинца также четко выделяются на диаграмме $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ от $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (рис.3). Обычно для рудных месторождений "оргоенных" (коллизонных) зон ураногенный возраст несколько древнее по отношению к торогенному [7,3]. Это объясняется относительным обеднением ураном нижней части континентальной коры и выносом

верхняя кора, обогащенная U относительно Th.

Наиболее неожиданным результатом данного исследования следует считать то, что разновозрастные, разнотипные и приуроченные к различным геолого-структурным зонам рудные месторождения Армении не могут быть надежно разделены по изотопному составу свинца. Как показано выше, изотопный состав свинца имеет гетерогенный характер не только в пределах металлогенических зон и возрастных групп, но и в пределах отдельных месторождений, таких как Анкадзор, Алаверди, Каджаран, Фиолетово и др.

Предполагается что формирование рудных месторождений Армении носило сложный характер, проявленный в наложении и неоднократ-

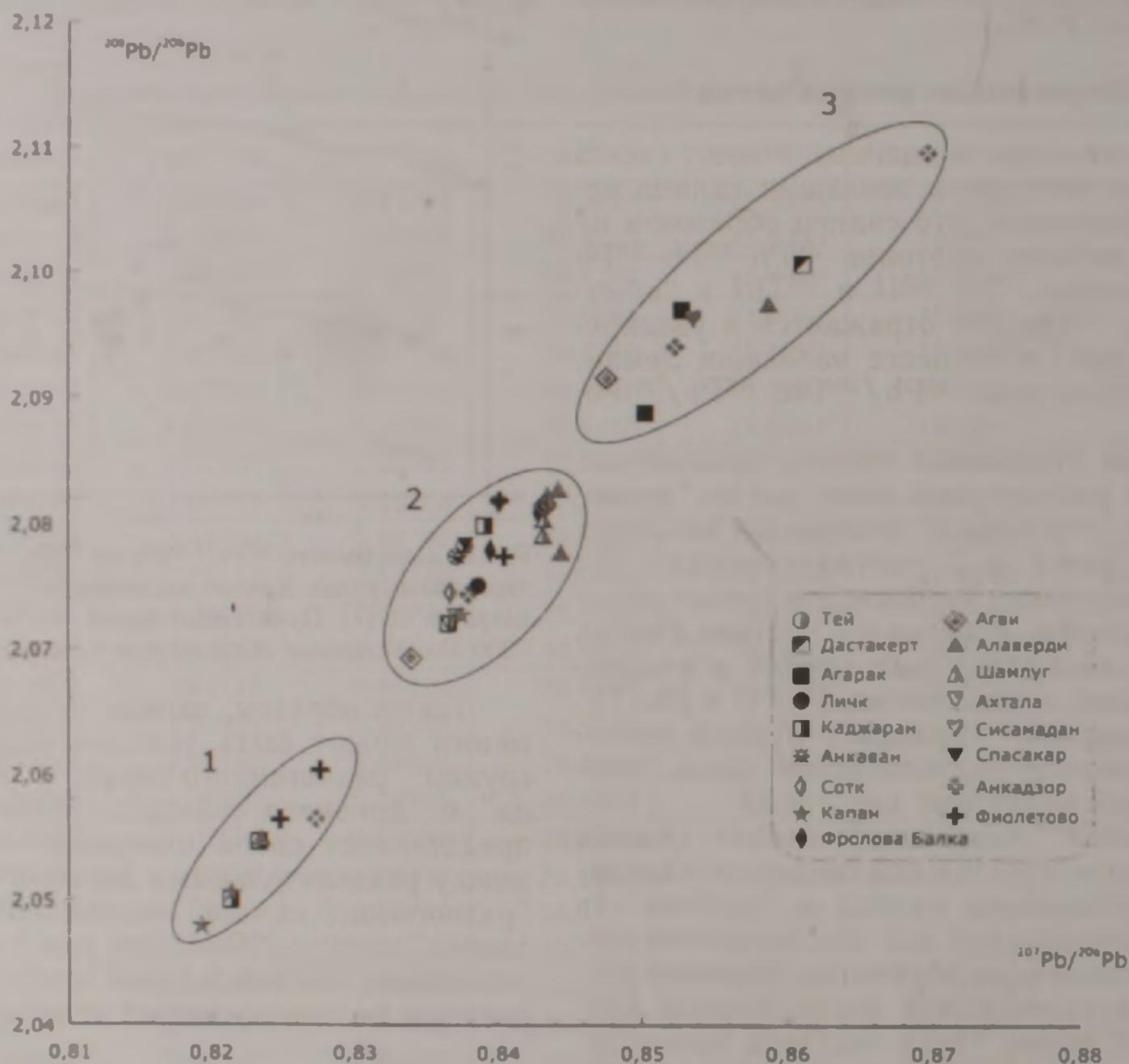


Рис.3. Зависимость $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ от $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в проанализированных рудных образцах с использованием индивидуальных знаков и условные поля изотопного состава свинца: 1 – поле "радиогенного свинца", 2 – поле "обычного свинца" 3 – поле "древнего свинца".

урана в верхнюю кору. В результате, в нижних горизонтах коры происходило понижение отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и соответственно удревание ураногенного возраста. Указанная закономерность характерна также для большинства изученных месторождений Армении (рис.1 и 2). Особенно резко это проявляется на примере одного из образцов месторождения Агви. Однако для образцов из месторождений Анкадзор и Фиолетово, находящихся в поле "радиогенного свинца", характерна обратная закономерность: торогенный возраст этих образцов древнее ураногенного. Это, возможно, связано с тем, что источником свинца указанных месторождений служила

ном смешении различных источников рудного вещества. Для некоторых месторождений также характерно омоложение изотопного состава свинца, связанное с резким обогащением радио-генными изотопами, продуктами распада ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . В настоящее время предполагается продолжить начатые исследования рудных месторождений Армении, что позволит в дальнейшем построить изотопно-геохимическую модель формирования рудных месторождений Армении.

Авторы выражают благодарность Dr. Christine Chataigner за консультации и организационную поддержку, Thorsten Schifer, Dr. Elke Niederschlag, Kerstin Eckstein, Berndt Hoepener

за неоценимую помощь и поддержку при проведении анализов, Prof. Ivelin Kuleff за полезные консультации. С благодарностью отмечаем фонд INTAS за финансовую поддержку исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агамалян В.А., Гукасян Р.Х., Багдасарян Г.П. Докембрийская трондъемитовая формация Армении. Изв. НАН РА, Науки о Земле, 1997, №3, с.12-21
2. Агамалян В.А., Асланян А.Т., Багдасарян Г.П., Гукасян Р.Х. Области асинтской и герцинской консолидации в кристаллическом основании структурно-формационных зон территории Армянской ССР. В кн. Матер. Кавказского симпозиума проекта № 5 МПГК. М. 1982 с.15-16.
3. Амов Б., Балджиева Ц, Кахадзе Э., Купарадзе М., Отхмезури З., Шубарова С. Об изотопном составе свинца в галенитах некоторых месторождений Грузии. Geologica Balcanica, 1982, 12, 1. с.63-76.
4. Багдасарян Г.П., Гукасян Р.Х., Казарян К.Б. Сравнительное изучение возраста древних метаморфических сланцев бассейна р.Ахум (АрмССР) К-Ar и Rb-Sr методами. В сб.: Геохронология Восточно-Европейской платформы и сочленение Кавказско-Карпатской системы. М.: Наука, 1978, с.34-46.
5. Горохов И.М., Рубинштейн М.М., Кутявин Э.П., Варшавская Э.С. Применение Rb-Sr метода для датирования некоторых докембрийских пород Грузии. В сб.: Геохронология Восточно-Европейской платформы и сочленение Канкаско-Карпатской системы. М.: Наука, 1978, с.26-33.
6. Мелюксетян Б.М., Багдасарян Г.П., Гукасян Р.Х. Изотопно-геохимические исследования эклогит-амфиболитов, ассоциирующих с офиолитами Севано-Амасийского пояса (Амасийский массив). Изв. АН АрмССР, Науки о Земле, т XXXVII, 1984, №1, с.3-22.
7. Doe B.R., Zartman R.E., Skinner B.J. 1978. Plumbotectonics of the Phanerozoic. In the book "Geochemistry of Hydrothermal ore deposits".
8. Gale N.H. & Stos-Gale Z.A. Bronze Age copper sources in the Mediterranean, Science, 1982, 216; pp.11-19.
9. Pernicka E., Begemann F, Schmitt-Strecker S, Wagner G.A. Eneolithic and Early Bronze Age copper artefacts from Balkans and their relation to Serbian copper ores. 1993. Praehistorische Zeitschrift, 68, pp.1-54.
10. Zakariadze G.S., Karpenko S.F., Bogdanovsky O.G., et al. Nd and Sm isotope and REE geochemistry in metabasic rocks associated with Mesozoic ophiolites of Sevano-Akera Zone, Lesser Caucasus. Ophioliti. 1988. V.13 N.2/3 pp.137-156.

ԿԱՊԱՐԻ ԻՉՈՏՈՊՆԵՐԻ ԵՐԿՐԱՔԻՄԻԱՆ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՊԼՄԱՎՈՐ ԷՆԴՈԳԵՆ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԵՐՈՒՄ

Հ. Բ. Մելիքսեթյան, Ե. Պերնիցկա, Ռ. Լ. Մելկոնյան, Ռ. Տ. Ջրբաշյան, Յ. Ադամ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

2001-2002 թթ. Արխեոմետրիայի ինստիտուտի Գերմանիայի Ֆրայբերգի Տեխնիկական Համալսարան – Լեոնային Ակադեմիայի Արխեոմետրիայի ինստիտուտի հետ համատեղ ծրագրի շրջանակներում կատարվել են Հայաստանի վաղ բրոնզե դարի (մ.թ.ա 32-22 դ.) պղնձե իրերի և պղնձի ու բազմամետաղային գլխավոր հանքավայրերի կապարի իզոտոպների և քիմիական բաղադրության որոշումներ: Այս աշխատանքի հիմքում են ընկած հանքավայրերի կապարի իզոտոպների նոր որոշումները ստացված ինդուկտիվորեն կապակցված պլազմայի մասսսպեկտրոմետրիայի մեթոդով: Ցույց է տրվում, որ Հայաստանի հանքավայրերի ձևավորումը կրել է բարդ բնույթ, պայմանավորված կապարի տարբեր անհամասեռ աղբյուրների բազմակի վրադրմամբ և խառնումով:

LEAD ISOTOPE GEOCHEMISTRY FOR THE PRINCIPAL ENDOGENOUS DEPOSITS IN ARMENIA

Kh. B. Meliksetian, E. Pernicka, R. L. Melkonyan, R. T. Jrbashtyan, and J. Adam

Abstract

In 2000-2001, lead isotopes and chemical composition of archaeological copper artifacts (Early Bronze Age, the 32nd-22nd centuries B.C.) and main copper and polymetallic ore deposits in Armenia were studied in the framework of a joint archaeo-metallurgy project in cooperation with the Archeometry Institute (Technological University, Mining Academy of Freiberg, Germany).

The main purpose of the archaeometallurgical investigation was to study chemical composition and production technology, and reveal ore sources worked at early stages of bronze-casting production. The Armenian Highland and the Southern Caucasus fall within the spatial area of metallurgy origin. This fact, as well as presence of numerous large and minor copper deposits, a multitude of copper artifacts of an Eneolithic or Early Bronze age, and particularly the wide spreading of arsenious and, more seldom, early stanniferous bronze, all emphasize high importance of this region for archaeometallurgical studies with the use of advanced high-precision analytical techniques. This work is based on the new data on lead isotopes in ore samples obtained in the frame of the conducted research.