

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 67, номер 7, 2022

---

---

- Сопряженные реакции окисления–восстановления и карбонатизации–декарбонатизации при взаимодействии перидотитов с карбонатизированными метаосадками и метабазами: эксперименты в системах без железа при 10 ГПа  
*А. В. Гирнис, А. Б. Вудланд, В. К. Булатов, Г. П. Брай, Х. Е. Хёффер* 603
- Эклогиты беломорского подвижного пояса: геолого-петрологические и изотопно-геохимические критерии возраста  
*С. Г. Скублов, А. В. Березин, Л. И. Салимгараева* 621
- Распад твердого раствора в системе Au–Ag–Cu в богатой золотом области  
*С. А. Онищенко, С. К. Кузнецов* 639
- Дифференциация нефтей Татарстана по составу моноароматических стеранов  
*М. Б. Смирнов, Н. П. Фадеева, Н. А. Ванюкова* 655
- Изменение геохимии вод суши в условиях потепления климата и снижения выпадений кислот: восстановление или эволюция озер?  
*Т. И. Моисеенко, М. М. Базова, М. И. Дину, Н. А. Гашкина, Л. П. Кудрявцева* 668
- Кадмий в восточной части Финского залива: содержание и воздействие на моллюсков *Limecola balthica*  
*А. Н. Шаров, Н. А. Березина, И. Курриянов, С. В. Сладкова, Н. Н. Камардин, Т. Д. Шигаева, В. А. Кудрявцева, С. В. Холодкевич* 686
- 
- 

## ХРОНИКА

- Двадцать вторая международная конференция “Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле”  
*А. В. Жариков, Е. В. Кронрод, В. А. Минаев* 696
- 
-



# СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ–ВОССТАНОВЛЕНИЯ И КАРБОНАТИЗАЦИИ–ДЕКАРБОНАТИЗАЦИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕРИДОТИТОВ С КАРБОНАТИЗИРОВАННЫМИ МЕТАОСАДКАМИ И МЕТАБАЗИТАМИ: ЭКСПЕРИМЕНТЫ В СИСТЕМАХ БЕЗ ЖЕЛЕЗА ПРИ 10 ГПа

© 2022 г. А. В. Гирнис<sup>a, b, \*</sup>, А. Б. Вудланд<sup>b</sup>, В. К. Булатов<sup>b, c</sup>, Г. П. Брай<sup>b</sup>, Х. Е. Хёфер<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Староменетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

<sup>b</sup>Institut für Geowissenschaften, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Altenhöferallee 1, Frankfurt am Main, 60438 Germany

<sup>c</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: girnis@igem.ru

Поступила в редакцию 04.08.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

Гипотеза “окислительно-восстановительного застывания” (redox freezing, далее ROF) основана на предположении, что увеличение давления способствует стабилизации в перидотитовой мантии Fe–Ni металлической фазы и может служить восстановителем карбонатно-силикатных расплавов. Восстановление  $\text{CO}_3^{2-}$  с выделением элементарного С (графит или алмаз) приводит к повышению температуры солидуса и кристаллизации расплава. Термодинамические расчеты показывают, что равновесные фугитивности кислорода в перидотите, содержащем углерод и магнетит, существенно ниже, чем значения, буферизуемые минеральными ассоциациями метаосадков (гранат–кианит– $\text{SiO}_2$ –арагонит–элементарный углерод) или эклогитов (пироксен–гранат–магнетит–элементарный углерод). Следовательно, окислительно-восстановительные взаимодействия могут происходить между углеродсодержащими перидотитами и метаосадками или эклогитами в отсутствие металла и даже в системе, не содержащей железо. Для проверки этого предположения проведены эксперименты по взаимодействию форстерита (как модели перидотита) с синтетическими смесями, моделирующими карбонатсодержащие метаосадок ( $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) и эклогит ( $\text{SiO}_2 + \text{MgCO}_3 \pm \text{Al}_2\text{O}_3 \pm \text{CaO}$ ) при 10 ГПа и 1200–1500°C. Для уменьшения переноса основных компонентов смеси были разделены графитовым диском, который также служил источником С. Взаимодействие проявлялось в декарбонатизации карбонатизированного метаосадка или эклогита с образованием алмаза на поверхности графитового диска. На контакте с перидотитом графитовый диск растворялся, и развивалась метасоматическая зональность. Пироксен и магнетит с незначительным содержанием Са появились в фронтальной метасоматической зоне. С приближением к графитовому диску содержание Са в новообразованном пироксене и карбонате возрастает, и наблюдается образование высококальциевого пироксена и граната в тыловой метасоматической зоне. Эти результаты указывают на протекание сопряженных окислительно-восстановительных реакции в перидотите и метаосадке (или эклогите):  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{C} + \text{O}_2 = \text{MgSiO}_3 + \text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 1/3\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2/3\text{SiO}_2 = 1/3\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{C} + \text{O}_2$ , соответственно. Реакции осуществляются за счет диффузии кислорода вдоль межзерновых каналов, заполненных карбонатно-силикатным расплавом. Взаимодействие включает также перенос основных катионов и приводит к образованию карбонатизированного лерцолита и алмазсодержащей эклогитовой ассоциации. Такой процесс может происходить и в природе, на контакте карбонатизированного метаосадка или эклогита с перидотитом. Полученные результаты показывают, что присутствие Fe–Ni металла не является необходимым для протекания ROF. Рассмотренные процессы могут объяснять существование богатых алмазом эклогитов и низкое содержание алмазов в перидотитовых ксенолитах.

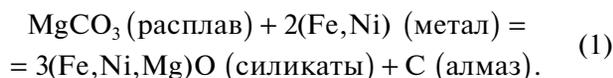
**Ключевые слова:** мантийный метасоматоз, экспериментальное моделирование, окислительно-восстановительные реакции, карбонаты, алмаз

DOI: 10.31857/S0016752522070032

## ВВЕДЕНИЕ

Глубинный круговорот углерода включает как окисленные (твердые карбонаты, карбонатный расплав, двуокись углерода) так и восстановленные (элементарный углерод, карбиды, метан) формы (Dasgupta, Hirschmann, 2010). Об этом свидетельствует присутствие этих соединений в ксенолитах мантийных перидотитов и коровых пород, погружающихся на мантийные глубины в зонах субдукции. Переход между окисленной и восстановленной формами углерода может оказывать существенное влияние на мантийные процессы, включая плавление (Eguchi, Dasgupta, 2017) и образование алмазов (Shirey et al., 2013). Кристаллические карбонаты и карбонатные расплавы являются важными источниками мантийных алмазов (Pal'yanov et al., 2002; Arima et al., 2002), хотя механизмы их образования могут быть различными (Stachel, Luth, 2015).

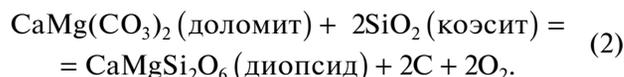
В последнее десятилетие гипотеза кристаллизации карбонатно-силикатных расплавов под воздействием окислительно-восстановительных реакций ("redox freezing", Rohrbach, Schmidt, 2011; далее ROF) часто привлекается для объяснения поведения углерода в мантии (Shirey et al., 2013; Burnham et al. 2016; и др.). Она базируется на предположении о гетерогенности мантии Земли, состоящей из преобладающих перидотитов и рециклированных эклогитовых и пироксенитовых блоков. Экспериментально и теоретически было показано, что в мантийных перидотитах окислительный потенциал снижается за счет стабилизации  $Fe^{3+}$  компонентов твердых растворов, и на глубине ~250 км по мнению ряда исследователей может происходить выделение Fe–Ni металлической фазы (Ballhaus, 1995; Frost et al., 2004; Rohrbach et al., 2007). Присутствие карбонатов в мантийных породах указывает на то, что мантия локально более окислена (Ryabchikov et al., 1981). Максимальная фугитивность кислорода ( $f_{O_2}$ ) в углеродсодержащих мантийных перидотитах соответствует буферным равновесиям EMOG(D) (энстатит–магнезит–оливин–графит/алмаз) или GEDOD (графит–энстатит–диопсид–оливин–доломит) (Eggler, Baker, 1982). Карбонатно-силикатные расплавы, образующиеся из карбонатизированных метаосадков, метабазитов или перидотитов, могут взаимодействовать с восстановленными зонами мантии, содержащими металлические фазы, что приводит к восстановлению карбонатов, образованию алмазов и кристаллизации расплавов согласно схематической реакции (Rohrbach, Schmidt, 2011)



Этот процесс воспроизводился в экспериментах. Пальянов и др. (Palyanov et al., 2013) и Мартиро-

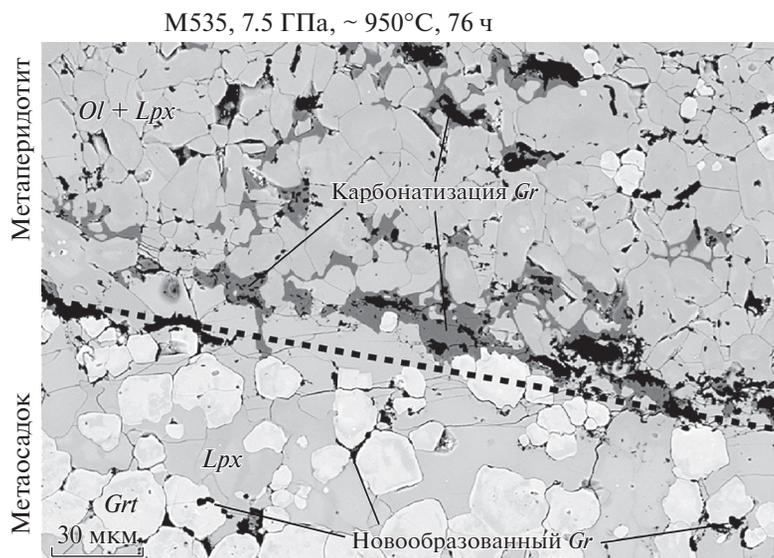
сян и др. (Martirosyan et al., 2015, 2016, 2019) изучали взаимодействие Mg–Ca карбонатов и металлического железа при 4–16 ГПа и 650–1600°C и наблюдали образование карбидов железа, графита и магнезиевюстита. Эксперименты с магнезитом и железом при 12–40 ГПа (Zhu et al., 2019) показали, что карбиды железа могут быть промежуточными метастабильными продуктами, и равновесная ассоциация включает только алмаз и ферропериклаз.

Восстановление карбонатов (твердых или компонентов расплавов) может происходить и без участия Fe–Ni металлической фазы в результате реакции с силикатными минералами перидотитов. Пальянов и др. (Pal'yanov et al., 2005) моделировали образование алмаза в результате взаимодействия карбонатов (магнезита и доломита) с  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , используя водород в качестве восстановителя. Шарыгин и др. (Sharygin et al., 2018) изучили взаимодействие богатого Ca карбонатитового расплава (возможного продукта плавления карбонатизированного эклогита или метаосадка) с перидотитом при 3.1 и 6.5 ГПа. Продуктом взаимодействия явилась ассоциация мервинит–оливин–алмаз. Эксперименты по декарбонатизации Fe-содержащего доломита в присутствии коэсита и металлического Mo при 4.25–6.0 ГПа (Martin, Hamtouda, 2011) привели к образованию графит по реакции



Эти авторы указали, что восстановление доломита на контакте с мантийным перидотитом в зонах субдукции может привести к образованию графита или алмаза. Розенталь и др. (Rosenthal et al., 2014) изучали плавление эклогита при 3–5 ГПа и эклогит–перидотитовое взаимодействие в присутствии небольших количеств воды и углекислоты. Они предположили, что реакции окислительно-восстановительного плавления и кристаллизации могут происходить как в перидотитах, так и в эклогитах, что приводит к образованию зональности на границе эклогит–перидотит и кристаллизации алмаза и/или карбоната. Сун и Дасгупта (Sun, Dasgupta, 2019) рассматривали различные аспекты карбонатизации, окислительно-восстановительного плавления и взаимодействия карбонатных расплавов с мантийными перидотитами в глубинных зонах субдукции.

В наших экспериментах по взаимодействию карбонат- и водо-содержащих метаосадков близких по составу к GLOSS (Plank, Langmuir, 1998) с графитсодержащим гарибургитом (Woodland et al., 2018) наблюдалось образование обогащенной графитом реакционной зоны на контакте между двумя материалами (рис. 1). При этом в исходной перидотитовой смеси графит замещается магне-

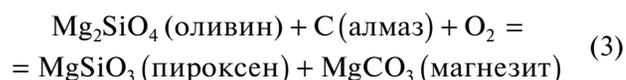


**Рис. 1.** Изображение в отраженных электронах контактной зоны эксперимента M535 (Woodland et al., 2018) по взаимодействию карбонатизированного осадка (внизу) и графит-содержащего гарцбургита (вверху) при 7.5 ГПа, температуре контакта 958°C и продолжительности 76 ч. Контакт двух материалов показан пунктирной линией. Во время эксперимента карбонат в осадке исчезал, и кристаллизовался графит. В перидотите графит растворялся и замещался магнетитом.

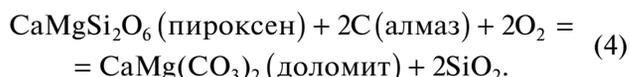
зитом, а в метаосадке исчезает карбонат, и кристаллизуется графит. Реакции карбонатизации и декарбонатизации на контакте контрастных материалов происходят одновременно. Эти соотношения были отмечены, но детально не обсуждались в нашей работе (Woodland et al., 2018). В настоящей статье мы приводим результаты изучения сопряженных окислительно-восстановительных реакций в простых синтетических смесях, моделирующих перидотит и метаосадок или эклогит. Используя новые экспериментальные данные, мы обсуждаем некоторые аспекты мантийного метасоматоза и образования природного алмаза.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Обычно считается, что ROF является реакцией карбонатно-силикатного расплава на взаимодействие с металлической фазой в перидотите (Rohrbach, Schmidt, 2011). Предполагалось также, что Fe–Ni сульфиды также могут служить в качестве восстановителя (Jacob et al., 2016). Мы покажем, что присутствие металла или сульфида не обязательно. Более того, окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся плавлением и кристаллизацией расплава, могут проходить в системах без Fe и содержащих восстановленный и окисленный углерод в форме алмаза (графита) и карбоната (твердого или компонента карбонатно-силикатного расплава). Лут (Luth, 1993, 1999) показал, что максимальная  $f_{O_2}$  в карбонат-содержащем перидотите, буферлируемая реакцией EMOD,

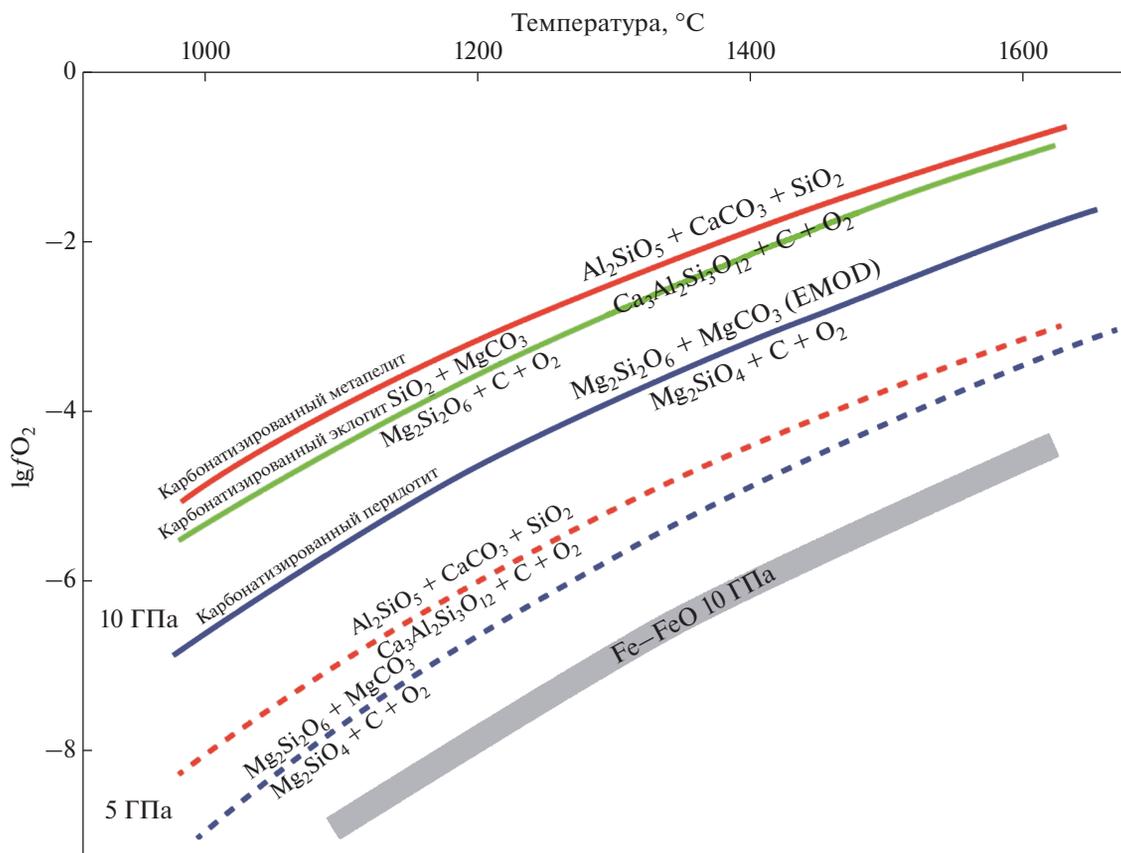


меньше, чем  $f_{O_2}$ , задаваемая реакцией GEDOD,



Реакция (4) контролирует потенциал кислорода в карбонатизированном эклогите. Лут предположил, что это может объяснить сосуществование в мантии перидотитов без алмаза с алмазосодержащими эклогитами и пироксенитами.

Расчеты с использованием термодинамических данных Холланда и Пауэлла (Holland, Powell, 2011) показали, что другие возможные реакции с участием углерода и карбонатов в метаосадках и метабазах также происходят при фугитивности кислорода значительно превышающий уровень EMOD, и это различие немного возрастает с ростом давления (рис. 2). Следовательно, окислительно-восстановительные взаимодействия должны протекать между углеродсодержащими перидотитами и метаосадками или эклогитами независимо от содержания  $\text{Fe}^{3+}$  в контактирующих минералах. Наиболее очевидным результатом должна быть декарбонатизация метаосадка или эклогита, сопряженная с карбонатизацией перидотита. Алмаз или графит будет расти в метаосадке или эклогите и окисляться (если присутствовал изначально) в перидотите. Если начальные  $P$ – $T$  условия были достаточны для частичного плавления карбонатизированного метаосадка или эклогита,



**Рис. 2.** Зависимости равновесной фугитивности кислорода от температуры для минеральных ассоциаций модельных перидотита, метаосадка и эклогита, рассчитанные с использованием термодинамических данных Холланда и Пауэлла (Holland, Powell, 2011) для давлений 10 (сплошные линии) и 5 (пунктир) ГПа.

то восстановление образующегося карбонатно-силикатного расплава может приводить к образованию элементарного углерода и кристаллизации расплава. С другой стороны, карбонатизация понижает солидус перидотита, что может привести к его частичному плавлению. Таким образом, возможен альтернативный механизм ROF, не связанный с наличием металлической фазы. Для оценки этого предположения мы провели экспериментальное исследование сопряженных окислительно-восстановительных реакций на контакте модельных перидотита, метаосадка и эклогита в присутствии элементарного углерода и карбонатов. Для того чтобы исключить влияние окислительно-восстановительных процессов с участием соединений  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , наши исследования проводились в системах, не содержащих железо.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования последних лет показали, что на контакте перидотитов с метаосадками и эклогитами происходят сложные взаимодействия, связанные с диффузионными и

инфильтрационными потоками вещества (Bulatov et al., 2014, Woodland et al., 2018; Perchuk et al., 2018, 2019; Förster et al., 2021). В данной работе мы не стремились воспроизвести всю сложность природного процесса, а исследовали только один аспект взаимодействия, связанный с градиентом потенциала кислорода. Поэтому мы проводили опыты в простых системах при условиях далеких от тех, которые могут существовать в субдукционных каналах. Наиболее важным критерием при планировании и проведении экспериментов было протекание окислительно-восстановительных реакций с участием карбонатов и углерода.

Опыты проводились при давлении 10 ГПа, что обеспечивало образование алмаза при восстановлении карбонатов. Для достижения высоких скоростей взаимодействия и образования подвижных фаз (расплав или флюид) в ходе экспериментов температура в большинстве экспериментов составляла 1500°C. Эксперименты при 1200–1300°C показали, что снижение температуры не меняет принципиально характер взаимодействия. Составы исходных смесей также заметно отличались от природных пород, поскольку главным критерием была возможность протекания окислитель-

но-восстановительных реакций карбонатизации и декарбонатизации. Все опыты проводили в системе  $\text{SiO}_2\text{--MgO--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--C--O}$ . Главной реакцией для перидотита была карбонатизация оливина, поэтому в качестве модельного аналога перидотита использовался чистый форстерит. Для метабазитовых составов важны реакции карбонатизации низко- и высококальциевых пироксенов. Исходя из этого, задавались составы исходных смесей, которые мы условно называем “эклогитовыми”. Наиболее простая смесь предназначалась для моделирования карбонатизации энстатита и состояла из  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  при избытке последнего. Для моделирования реакций с участием высококальциевого пироксена и/или пиропового граната использовались более сложные “эклогитовые” смеси, включающие также  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Моделью метаосадочного материала служила смесь  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в пропорциях, обеспечивающих присутствие кальциевого граната, кианита и  $\text{SiO}_2$  в продуктах опытов.

Для замедления взаимодействия смесей вследствие инфильтрационного и диффузионного переноса главных нелетучих компонентов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) перидотитовая смесь отделялась от метаосадочной или “эклогитовой” смеси графитовым диском, который служил также источником углерода для реакций карбонатизации.

Исходные материалы готовились из синтетического форстерита, природных магнезита и кальцита и химических реагентов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Компоненты истирали до величины зерна  $<20$  мкм в агатовой ступке под этанолом, высушивали и смешивали в пропорциях, обеспечивающих присутствие реагирующих фаз. Исходные смеси загружали в платиновые капсулы (1.6 мм внешний диаметр, длина 1.5–2.0 мм) в следующей последовательности (снизу вверх): метаосадок или эклогит, графитовый диск толщиной  $\sim 0.6$  мм, форстерит. Эксперименты проводили в Университете им. Гете (Франкфурт-на-Майне, Германия) на многопуансонном аппарате с использованием ячейки М-14, состоящей из  $95\%\text{MgO} + 5\%\text{Cr}_2\text{O}_3$  октаэдров, втулок из  $\text{ZrO}_2$ , нагревателя из Re фольги и  $\text{MgO}$  втулки вокруг образца. Давление калибровали по равновесиям форстерит–вадслеит при  $1200^\circ\text{C}$  и 13.6 ГПа (Mori-shima et al., 1994), коэсит–стишовит при  $1650^\circ\text{C}$  и 10.6 ГПа (Zhang et al., 1996) и  $\text{CaGeO}_3$  гранат–перовскит при  $1200^\circ\text{C}$  и 5.6 ГПа (Ross et al., 1986). Методика эксперимента детально описана в нашей предыдущей статье (Vrey et al., 2008). Неопределенность в оценке давления составляла  $\pm 0.3$  ГПа. Температуру измеряли  $\text{W}_{95}\text{Re}_5\text{--W}_{74}\text{Re}_{26}$  термопарой. Колебания температуры во время эксперимента не превышали  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

Продолжительность экспериментов составляла от 1/4 до 72 ч (табл. 1). После проведения опыта

капсулы заливали эпоксидной смолой, шлифовали и полировали с использованием алмазных паст на масляной основе. Продукты анализировали на электронном микроскопе Jeol JXA-8530F Plus Hyper Probe. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе 20 нА и времени набора сигнала 20–40 с. Минералы анализировали пучком, сфокусированным до диаметра 1–3 мкм. Алмазы в продуктах опытов были идентифицированы в отраженных электронах (BSE) и в катодолюминесцентном изображении (CL) (Girnis et al., 2018).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Условия и результаты опытов представлены в таблице 1. В опыте М805 при  $1200^\circ\text{C}$  в платиновую капсулу загрузили только метаосадок и графитовый диск (рис. 3а). Через 24 часа исходная смесь перекристаллизовалась в ассоциацию гранат + кианит + стишовит + арагонит. Пропорции фаз и величины зерен варьировали, что характерно для экспериментов в присутствии небольшого температурного градиента. Никакого взаимодействия между метаосадком и графитом не наблюдалось. Это указывает на то, что ассоциация арагонита и (метастабильного) графита стабильна в условиях эксперимента.

Добавление форстерита, отделенного графитовым диском, кардинальным образом меняет фазовые соотношения и инициирует ряд минеральных реакций (рис. 3б). Несколько экспериментов, проведенных при различных температурах и длительностях (табл. 1) позволяют реконструировать последовательность процессов, происходивших в капсуле. В начале взаимодействия в форстеритовом слое появляется небольшое количество магнезита и низкокальциевого пироксена вблизи контакта с графитом и стенками платиновой ампулы. Одновременно карбонат исчезает в тонкой зоне метаосадка, примыкающей к графитовому диску. При этом кальций расходуется на образование Са-граната или выносятся карбонатно-силикатным расплавом. Зоны карбонатизации и декарбонатизации в исходных материалах расширяются при дальнейшем взаимодействии. В конце концов, реакционная зона с оливином, низкокальциевым пироксеном, магнезитом, гранатом и высококальциевым пироксеном формируется на дне перидотитового слоя вблизи контакта с платиновой капсулой (рис. 3б). Отмечается образование алмазов в метаосадочном слое, главным образом на дне и у стенки платиновой капсулы. Сплошной мономинеральный слой алмаза быстро формируется вдоль нижней поверхности графитового диска (рис. 3б). Для оценки степени растворения графита и кристаллизации алмаза, в нескольких опытах поверхность графитового диска была покрыта порош-

Таблица 1. Условия экспериментов и фазовый состав продуктов

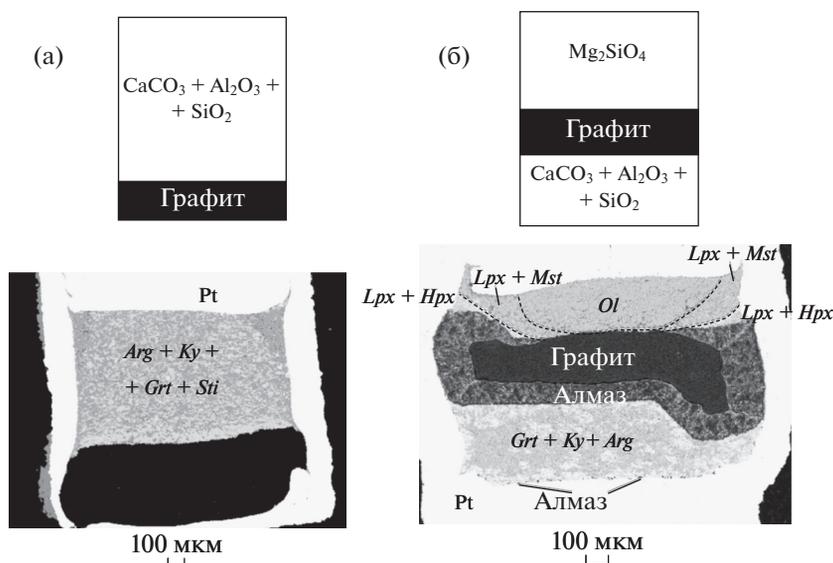
Опыт	T, °C	Длительность, час	Исходная конфигурация			Продукты опытов		Толщина	
			Перидотит	Метаосадок/Эклогит	Перидотит*	Метаосадок/Эклогит*	Gr' слоя, мкм**	Dia слоя, мкм**	около Pt
Только метаосадок									
M805	1200	24	–	CaCO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	–	Grt + Ky + Arg + Stt	450	0	Нет
Перидотит-метаосадок									
M802	1200	72	Fo	CaCO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	Lpx + Hpx + Grt + Mst/Ol	Grt + Ky + Arg	230	90	Да
M801	1300	1	Fo	CaCO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	Ol	Grt + Ky/Grt + Ky + Arg	400	0	Нет
M817	1300	72	Fo	CaCO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	Lpx + Hpx + Mst + Grt/Ol + Lpx + Mst/Ol	Grt + Ky + Arg + Stt	440	0	Да
M797	1500	1	Fo	CaCO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	Lpx + Hpx/Lpx + Mst/Ol	Grt + Ky + Arg + Cd	200	90	Да
M807	1500	1	Fo	CaCO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	Ol + Lpx + Mst/Ol	Grt + Ky + Arg + Stt	375	15	Да
M818	1500	0.25	Fo	CaCO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	Lpx + Mst/Ol	Ky + Stt + Arg + Ca-Al silicate	470	0	Да
M819	1500	5	Fo	CaCO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	Ol + Lpx + Mst + Hpx/Ol + Lpx + Mst/Ol	Melt/Grt + Ky + Stt	420	0	Да
Перидотит-эклогит									
M809	1500	1	Fo	MgCO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	Ol	Mst + Stt	325	0	Нет
M810	1500	1	Fo	MgCO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Opx + Mst + Grt/Ol + Lpx + Mst/Ol	Ky + Mst + Stt	350	100	Да
M820	1500	1	Fo	MgO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaCO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	Lpx + Mst/Ol	Grt + Mst + Stt + Hpx	400	0	Да

Все эксперименты проведены при давлении 10 ГПа.

\* Фазовый состав метасоматических зон (разделены знаком /), начиная от тыловой зоны около графитового диска.

\*\* Исходный графитовый диск толщиной 600 мкм был частично замещен мономинеральным алмазным слоем на границе с карбонат-содержащей смесью, графит сохраняется на контакте с перидотитовой смесью.

Символы минералов: Arg – арагонит, Dia – алмаз, Gr – гранат, Grt – гранат, Hpx – высоко-Са клинопироксен, Ky – кианит, Lpx – низко-Са клинопироксен, Mst – магнетит, Stt – стшовит.



**Рис. 3.** Конфигурация и результаты экспериментов. (а) Контрольный эксперимент (М805, 10 ГПа, 1200°С, 24 ч) с метаосадочной смесью ( $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaCO}_3$ ) и графитом в Pt капсуле. Продукт опыта — агрегат арагонита, кианита, граната и стишовита. Взаимодействия с графитом не наблюдается. (б) Эксперимент (М797, 10 ГПа, 1500°С, 1 ч) с метаосадочной смесью, графитовым диском и форстеритом (модельный перидотит). Количество арагонита в метаосадочной смеси существенно меньше, чем в контрольном эксперименте. В перидотитовом слое наблюдается кристаллизация высококальциевого клинопироксена вблизи графитового диска и карбонатизация оливина с образованием низкокальциевого пироксена и магнезита на удалении от графита. На контакте с метаосадочной смесью графит трансформировался в слой мономинерального алмаза.

ком Re. Наблюдаемое распределение частиц Re в продуктах опытов указывает на то, что графит растворялся на верхней поверхности графитового диска вблизи контакта с форстеритом (рис. 4). Однако присутствие Re, по-видимому, препятствовало нуклеации алмаза; поверхность диска остается покрытой порошком Re, а алмаз формируется только на стенках и дне платиновой капсулы.

Помимо изменения минеральных ассоциаций, взаимодействие проявляется в закономерных изменениях содержания CaO в минералах в перидотитовом слое (рис. 5). Наибольшие содержания CaO как в магнезите, так и в низкокальциевом пироксене наблюдались вдоль контакта перидотитового слоя с Pt и графитом, где можно ожидать максимальную инфильтрацию расплава. Гранат в слое метаосадка богат CaO, но содержит значительное количество MgO, особенно в высокотемпературных экспериментах (например, ~10 вес. % MgO в опыте М797 при 1500°С).

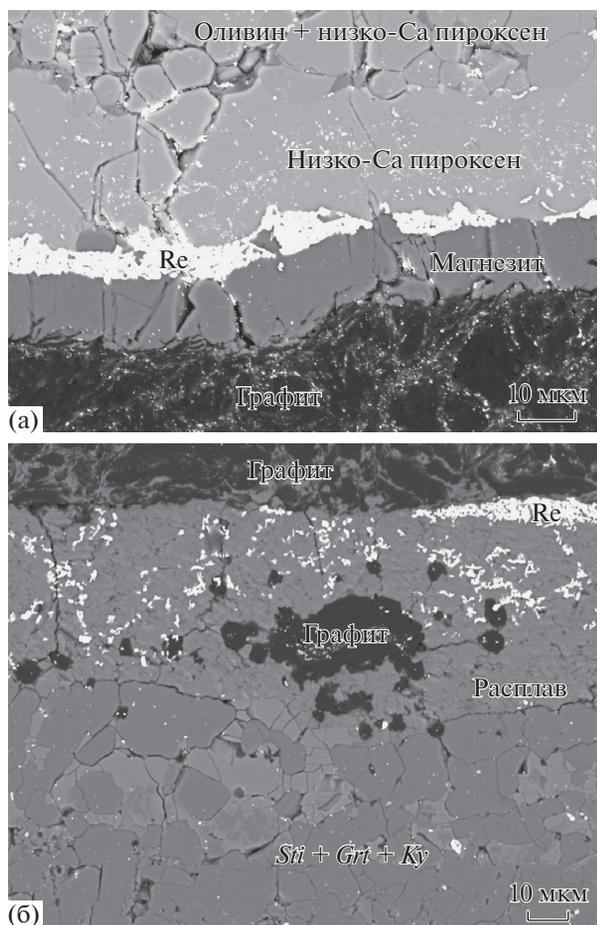
В экспериментах с эклогитовыми исходными смесями (магнезит +  $\text{SiO}_2$ , магнезит +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и кальцит +  $\text{MgO}$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) происходят похожие реакции, но степень взаимодействия обычно ниже, чем в экспериментах с метаосадочной смесью. В опыте М809 со смесью  $\text{SiO}_2$  +  $\text{MgCO}_3$  (1500°С, 1 ч), реакции карбонатизации или декарбонатизации не установлены, хотя, судя по диаграмме (рис. 2), ассоциация магнезита и  $\text{SiO}_2$  должна быть неустойчивой. Возможно, это связа-

но с субсолидусными условиями и отсутствием флюида или расплава (табл. 1). Графитовый диск не изменен, и алмазы не обнаружены. Добавление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к слабому взаимодействию между минералами. В перидотитовом слое вблизи графитового диска и Pt появлялось небольшое количество магнезита и низкокальциевого пироксена. Как и в экспериментах с метаосадочной смесью, существуют две реакционные зоны. В тыловой зоне вблизи контакта с графитовым диском и платиной оливин замещен низкокальциевым пироксеном, магнезитом и небольшим количеством граната. На удалении от этой зоны, наблюдались зерна низкокальциевого пироксена и магнезита в преобладающем форстерите. Интересно, что несмотря на слабое взаимодействие и слабую декарбонатизацию, толстый слой алмаза образовался на нижней поверхности графитового диска (опыт М-810, 1500°С, 1 ч, табл. 1). Добавление Ca к эклогитовой смеси усиливает взаимодействие, но оно остается намного слабее, чем в экспериментах с метаосадочной смесью.

## ОБСУЖДЕНИЕ

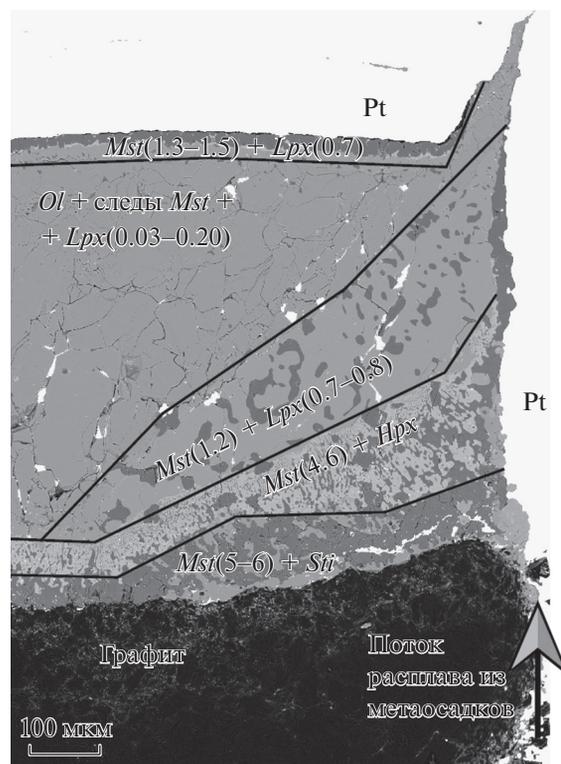
### *Свидетельства переноса кислорода в форме $\text{O}_2$ , CO или(u) $\text{H}_2\text{O}$*

Взаимодействие между химически контрастными материалами включает несколько процессов. Контрольный эксперимент с осадочной сме-



**Рис. 4.** Изображения в отраженных электронах продуктов экспериментов. Поверхность графита в этих опытах была покрыта порошком Re с целью контроля растворения и роста графита. (а) Контакт графита с перидотитовым материалом (опыт M818, 10 ГПа, 1500°C, 1/4 ч). Развитие магнезита между графитом и Re указывает на растворение графита. (б) Контакт графита с метасадочным материалом (опыт M819, 10 ГПа, 1500°C, 5 ч). Карбонатно-силикатный расплав в этом опыте сегрегировался под графитом. Re порошок во многих местах остается в контакте с графитовым диском, что указывает на отсутствие растворения графита. В то же время, кристаллизация новообразованного графита наблюдается в карбонатно-силикатном расплаве.

стью и графитом (без форстеритового слоя) и один субсолидусный эксперимент с форстеритом и максимально упрощенной эклогитовой смесью ( $\text{SiO}_2 + \text{MgCO}_3$ ) показали, что карбонатные минералы не взаимодействуют с графитом или алмазом при условиях и продолжительности экспериментов (квазиравновесное состояние). Необходимым условием для химических и окислительно-восстановительных взаимодействий является присутствие расплава или флюидной фазы. Количество расплава в наших экспериментах было обычно очень небольшим, закаленный карбонатный расплав на-



**Рис. 5.** Изображение в отраженных электронах, показывающее детали метасоматической зональности в перидотитовом слое (опыт M817, 10 ГПа, 1300°C, 72 ч). Метасоматические зоны различаются минеральными ассоциациями и содержанием CaO в пироксене и магнезите (мас. %, в скобках). Границы между зонами резкие, и содержания CaO в минералах скачкообразно изменяются на границах зон.

блюдался только в одном опыте (M-819). Присутствие расплава в других опытах косвенно доказывается быстрой перекристаллизацией минералов и образованием метасоматических зон в перидотитовом материале. Карбонатный расплав быстро проникает вдоль контактов минеральных зерен и формирует сеть сообщающихся каналов (Hammouda, Laporte, 2000; Gardes et al., 2020). После формирования сети каналов дальнейшее взаимодействие происходит в основном за счет диффузии в расплаве главных оксидов и кислорода вследствие градиентов химических потенциалов. Это проявляется в развитии метасоматической зональности в перидотитовом материале. Фронтальная метасоматическая зона характеризуется присутствием магнезита и низкокальциевого пироксена, образующихся в результате реакции карбонатизации оливина (3) при незначительном переносе компонентов, исключая C и O. Это доказывается низким содержанием CaO в новообразованных низкокальциевом пироксене и магнезите (рис. 5). Вблизи графитового диска наблюдалось более интенсивное взаимодействие благодаря инфильтрации расплава из метасадоч-

ной смеси. В этой зоне формировались обогащенные СаО низкокальциевый пироксен и магнезит (рис. 5). Одновременный перенос MgO в осадочный материал приводит к образованию граната со значительным содержанием пиропового компонента (исходная метаосадочная смесь не содержала MgO).

Реакция карбонатизации форстерита сопровождается постепенной резорбцией карбонатов в осадочном слое. Карбонатизация и декарбонатизация могут происходить одновременно при постоянной фугитивности кислорода благодаря только переносу CO<sub>2</sub>. Но в нашем случае контрастное распределение потенциале кислорода, связанное с буферующим влиянием минеральных ассоциаций, приводит к участию графита в реакциях. Это проявляется в растворении графита на контакте с перидотитом и осаждении графита или алмаза на границе графит–метаосадок (рис. 4). Образование алмаза на стенках и дне платиновой капсулы было очевидно связано с восстановлением карбоната. Формирование непрерывного мономинерального слоя алмаза в основании графитового диска было связано, по крайней мере, частично с перекристаллизацией графита. На это указывает образование слоя алмаза в экспериментах с минимальной степенью карбонатизации (опыт M810 с эклогитовой смесью). Важно, что алмаз не был обнаружен на контакте графита с метасоматизированным перидотитом. Это значит, что в этой области образца происходит только растворение графита. Растворение графита и кристаллизация алмаза происходит на контакте с метаосадочным материалом. Причиной этого является более высокая растворимость метастабильного графита в расплаве по сравнению с растворимостью стабильного алмаза.

Таким образом, взаимодействие между карбонатным расплавом, образующимся в метаосадке, и оливином приводит к образованию зоны карбонатизации оливина без существенного переноса Si, Ca и Mg. Фронт начальной карбонатизации оливина (область *Ol* + следы *Mst* + *Lpx* на рис. 5) опережает продвижение обогащенной СаО зоны в перидотитовом материале (области *Mst* + *Lpx* и *Mst* + *Hpx* на рис. 5). Карбонатизация оливина связана с переносом CO<sub>2</sub>, но растворение графита в основании перидотитовой зоны возможно только при переносе свободного кислорода по межзерновым каналам, заполненным расплавом, поскольку наша система не содержит железа и других элементов переменной валентности (за исключением С).

Перенос кислорода может быть связан в наших опытах с присутствием небольшого количества H<sub>2</sub>O в опытах, что может быть связано с вероятным присутствием следов воды в исходных материалах и проникновением водорода через

стенки Pt капсулы. Диффузия воды в силикатных расплавах во много раз быстрее, чем самодиффузия кислорода (Behrens et al., 2007). Вотсон (Watson, 1991) наблюдал очень быструю диффузию Fe в дуните, содержащем ~5% Na-карбонатного расплава. Эффективный коэффициент диффузии Fe был не менее 10<sup>-6</sup>–10<sup>-7</sup> см<sup>2</sup>/с при 1300°C. Диффузия молекулярного O<sub>2</sub> в силикатных расплавах на 5–9 порядков быстрее, чем самодиффузия кислорода (Zhang, Ni, 2010). Но поскольку содержание молекулярного O<sub>2</sub> в расплавах (включая карбонат-силикатные расплавы) очень низка, вклад свободного O<sub>2</sub> в перенос кислорода должен быть незначительным и меньше переноса с H<sub>2</sub>O или оксидами Fe (Zhang, Ni, 2010). Другой возможный механизм окисления/восстановления в наших экспериментах связан с реакцией



и переносом растворенного СО. Вклад этого механизма нельзя оценить, поскольку отсутствуют данные о содержании и диффузии СО в карбонатно-силикатных расплавах.

#### *Влияние состава минералов на окислительно-восстановительные равновесия*

Фугитивность кислорода в природных перидотитах, эклогитах или метаосадках может существенно отличаться от значений  $f_{\text{O}_2}$  в наших смесях без железа. Минеральные реакции, буферующие фугитивность O<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub> могут смещаться благодаря изменениям активностей минералов твердых растворов. Стагно и Фрост (Stagno, Frost, 2010) и Стагно и др. (Stagno et al., 2015) экспериментально определили  $f_{\text{O}_2}$  в перидотитовой и эклогитовой ассоциациях в равновесии с графитом или алмазом и карбонатом при 3–11 ГПа. Они установили, что равновесные значения  $f_{\text{O}_2}$  в обеих ассоциациях сходны и лежат на или немного ниже (менее одного порядка) равновесия EMOG(D). В наших экспериментах упрощенная эклогитовая ассоциация более окислена, чем EMOD, что устанавливается расчетами с использованием термодинамической базы данных (Holland, Powell, 2011) (рис. 2). Сравнения с природными системами требует учета сложных составов природных фаз.

Для природных мантийных равновесий коррекция на дополнительные компоненты не значительная, что можно показать, используя составы природных минералов и условие термодинамического равновесия

$$\Delta G_{P,T} = 0 = \Delta G_{P,T}^0 + RT \ln K_r, \quad (6)$$

где  $\Delta G_{P,T}$  – изменение энергии Гиббса для реальных минеральных составов,  $\Delta G_{P,T}^0$  – изменение

энергии Гиббса для чистых мишалов,  $K_r$  – константа равновесия реакции. Для реакции (3)

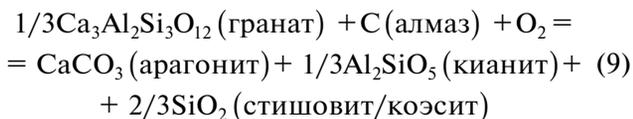
$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_{P,T}^0 + RT \ln(a_{\text{MgCO}_3} * a_{\text{MgSiO}_3} / a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}) \quad (7)$$

и

$$\lg f_{\text{O}_2} = \lg f_{\text{O}_2}(\text{EMOD/G}) + \lg(a_{\text{MgCO}_3} * a_{\text{MgSiO}_3} / a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}), \quad (8)$$

где  $a_i$  – активность компонента  $i$ . Составы Fe–Mg минералов из мантийных перидотитов характеризуются небольшими вариациями значений  $\text{Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}) \sim 0.9$ . Активности магнезиальных мишалов приблизительно равны  $\text{Mg\#}$  для  $\text{MgCO}_3$  (Dalton, Wood, 1993) и  $\text{MgSiO}_3$  (von Seckendorf, O'Neill, 1993) и  $(\text{Mg\#})^2$  для  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Wiser, Wood, 1991). Значение  $a_{\text{MgCO}_3} a_{\text{MgSiO}_3} / a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$  очень близко к единице, а его логарифм и, соответственно, поправка к значению  $\lg f_{\text{O}_2}$  близка к 0. Более точные вычисления с использованием реальных составов минералов и моделей смешения для силикатов и карбонатов показывают, что величина  $a_{\text{MgCO}_3} a_{\text{MgSiO}_3} / a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$  для природной ассоциации оливин–пироксен–магнезит составляет 0.9–1.0. Таким образом, величина коррекции  $\lg f_{\text{O}_2}$  для природных составов не превышает 0.05, и ей можно пренебречь.

Влияние состава граната на равновесную  $f_{\text{O}_2}$  для реакции в метаосадке



более заметно. Большинство минералов, принимающих участие в реакции, представлены почти чистыми мишалами, и поправка связана только с отклонением активности гроссуляра в гранате от 1:

$$\lg f_{\text{O}_2} = \lg f_{\text{O}_2} | a_{\text{Gros}} = 1 - 1/3 \lg(a_{\text{Gros}}), \quad (10)$$

где  $a_{\text{Gros}}$  – активность гроссулярового компонента в гранате. Используя составы гранатов из экспериментов Брая и др. (Brey et al., 2015) по плавлению метаосадков, сходных с GLOSS (Plank, Langmuir, 1998), при 7.5–12 ГПа и 900–1600°C и модель Бермана (Berman, 1990) для гранатовых твердых растворов,  $a_{\text{Gros}}$  можно аппроксимировать уравнением

$$\lg(a_{\text{Gros}}) = -3.78(0.2) + P(\text{ГПа}) \times 0.0794(0.009) + 3403.1(165)/(T + 273) \quad (1\sigma = 0.08), \quad (11)$$

где числа в скобках – стандартное отклонение. Величина  $\lg(a_{\text{Gros}})$  варьирует в пределах 0–1.2. Это определяет величину коррекции  $\lg f_{\text{O}_2}$  для расчетов с природным гранатом от 0 до +0.4, причем значение возрастает с увеличением температуры. При плавлении карбонатизированного осадка, арагонит присутствует в узком температурном

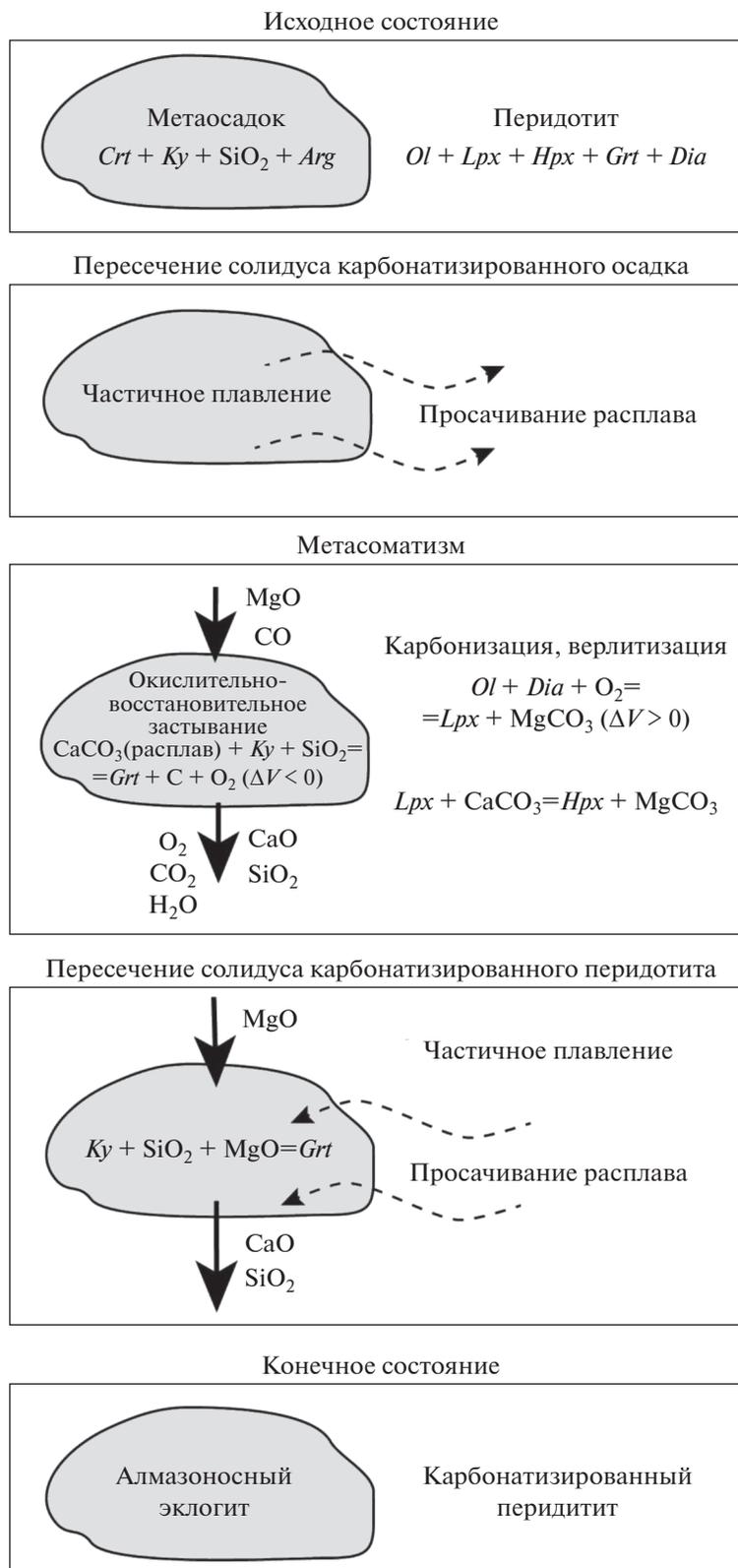
интервале ниже 1000°C. При более высоких температурах он полностью растворяется в карбонатно-силикатном расплаве, что означает, что активность  $\text{CaCO}_3$  меньше 1. Это будет уменьшать  $f_{\text{O}_2}$  и влияние состава граната окажется до некоторой степени компенсировано. При 900°C коррекция значения  $\lg f_{\text{O}_2}$  с учетом состава природного граната не превышает 0.1. Следует заметить, что отклонение состава граната от чистого гроссуляра в метаосадке увеличивает равновесное значение  $\lg f_{\text{O}_2}$  реакции карбонатизации гроссуляра, и отличие от  $\lg f_{\text{O}_2}$  реакции EMOD будет даже больше, чем для чистых мишалов (рис. 2).

#### *Возможный сценарий взаимодействия метаосадка с перидотитом*

Наиболее важным результатом наших экспериментов является установление одновременного протекания карбонатизации перидотита и декарбонатизации метаосадка или метабазита. Алмаз или графит (если первоначально присутствует) резорбируется в перидотите в процессе карбонатизации и кристаллизуется в метаосадке. Важно, что зоны карбонатизации и декарбонатизации в опытах существенно больше, чем зоны химического взаимодействия, связанные с переносом нелетучих компонентов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) карбонатно-силикатным расплавом. Основываясь на этих наблюдениях, мы предполагаем следующий сценарий взаимодействия перидотита с карбонатизированным метаосадком или перидотита с карбонатизированным эклогитом (рис. 6).

В процессе субдукции метаморфизованные осадки и базиты дегидратируются при относительно низких давлениях (Kerrick, Connolly, 1998), а карбонаты могут сохраняться до значительно более высоких давлений, вплоть до условий нижней мантии (Canil, Scarfe, 1990; Biellmann et al., 1993; Yaxley, Green, 1994; Isshiki et al., 2004; Drewitt et al., 2019; Santos et al., 2019). Даже в присутствии воды, которая способствует распаду карбонатов, значительные количества карбонатов в эклогитах могут быть транспортированы на большие глубины (Gorce et al., 2019). Поэтому мы рассматриваем безводные карбонатсодержащие материалы.

Развитие субдукционных каналов включает образование зон меланжа (Bebout, Barton, 1993; Bebout, 2007), где перидотиты захватывают блоки коровых пород размером от километров до сантиметров. Рассмотрим для примера включение карбонатизированного метаосадка в перидотитовой матрице (рис. 6). При высоких давлениях и температурах, перидотитовая ассоциация представлена оливином, пироксеном и гранатом. Графит или алмаз являются главными углеродсодержащими фазами в верхней мантии по крайней мере



**Рис. 6.** Предполагаемая последовательность процессов метасоматического взаимодействия между алмазоносными перидотитами и карбонатизированными осадками.

до 6 ГПа, после чего роль метана может также быть значительной (Frost, McCammon, 2008). Повышение давления смещает реакцию (3) в сторону образования элементарного углерода. Поэтому в мантийном перидотите магнезит стабилен только при низких давлениях или в локальных окисленных зонах. Метаосадочная ассоциация включает  $\text{SiO}_2$ , гранат, кианит и арагонит (Poli, 2015). Термодинамические данные (Holland, Powell, 2011) указывают на сильное влияние температуры на давление перехода кальцит—арAGONит при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$ . Согласно модели кальцит стабилен при 8 ГПа и температуре выше  $1600^\circ\text{C}$ . Экспериментально установлено (Zhao et al., 2019), что кальцит—арAGONитовый переход практически линейен до кривой плавления, и кальцит не может быть стабилен при давлении более 4.5 ГПа. Фазовая ассоциация карбонатизированного габбро при давлениях 4–5 ГПа и температурах выше стабильности лавсонита представлена преимущественно арагонитом, кианитом, клинопироксеном, гранатом и  $\text{SiO}_2$  (Poli, 2015).

Интенсивное взаимодействие начинается после достижения солидуса карбонатизированного метаосадка и появления расплава. Первоначальный существенно карбонатный расплав быстро просачивается в перидотит. Недавно опубликованные эксперименты (Gardes et al., 2020) показали, что связанная межзерновая система каналов с расплавом формируется в перидотите при степени плавления много ниже 1%. Высокий градиент химических потенциалов между метаосадком и перидотитом вызывает диффузионный поток компонентов по межзерновым каналам. Летучие компоненты ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  и др.) диффундируют наиболее быстро, что приводит к реакциям карбонатизации и резорбции алмаза в перидотите и декарбонатизации и кристаллизации алмаза в метаосадке без значительного переноса главных нелетучих компонентов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и др.). Декарбонатизация повышает температуру солидуса и может приводить к исчезновению расплава. С другой стороны, карбонатизация перидотита понижает его солидус, и плавление может начаться в перидотите. Эти процессы ограничивают перенос главных элементов из осадка в перидотит. Снижению интенсивности инфильтрации расплава из метаосадка в перидотит способствуют также положительный объемный эффект карбонатизации и отрицательный объемный эффект восстановления углерода с образованием алмаза (рис. 6). Возникающий градиент давления благоприятен для инфильтрации расплава из перидотита в метаосадок.

Взаимодействие контрастных материалов за счет инфильтрации расплава и диффузии компонентов приводит к развитию зон с градиентами концентраций главных и редких элементов. Эти процессы были нами изучены в изотермических

условиях (Bulatov et al., 2014) и при наличии температурного градиента (Woodland et al., 2018). Метаосадок обогащается при этом  $\text{MgO}$  и  $\text{FeO}$ , и его состав приближается к богатому  $\text{MgO}$  эклогиту (Bulatov et al., 2014). Одновременно образуется карбонатизированный перидотит, обогащенный низко-Са пироксеном.

Таким образом, ассоциации алмазосодержащих эклогитов и эклогитоподобных пород с карбонатизированными перидотитами, не содержащими алмазов, являются стабильными в субдукционном меланже. Количество алмаза в метаосадочном и метабазитовом материале зависит от исходного содержания карбоната, поэтому существование обогащенных алмазом метаосадков и эклогитов не является неожиданным. Содержание алмаза, образующегося в перидотите по механизму ROF (Rohrbach, Schmidt, 2011) контролируется восстановительной емкостью перидотита. Прimitивная мантия содержит 6.3 мас. % Fe (Palme, O'Neill, 2014). Даже если все железо изначально содержится в металлической форме и полностью переходит в  $\text{FeO}$  за счет реакции восстановления  $\text{CO}_2$ , образуется не более 0.7 мас. % алмаза. Очевидно, эта оценка сильно завышена, поскольку только небольшая доля мантийного железа может находиться в металлическом состоянии.

Вполне вероятно, что описанные выше процессы могут происходить в природе. С другой стороны, нет прямых свидетельств окислительно-восстановительного взаимодействия метаосадок—перидотит в глубинных субдукционных зонах. Но имеются природные наблюдения, косвенно указывающие на то, что миграция расплава, сопровождающаяся окислительно-восстановительными реакциями между перидотитовыми и метаосадочными (эклогитовыми) материалами, имеет место в мантии.

*А. Карбонаты эпизодически присутствуют в мантийных перидотитах и коровых породах, погруженных на мантийные глубины*

(1) Субдуцированные осадки содержат переменные и иногда очень высокие содержания  $\text{CaCO}_3$  (Plank, Langmuir, 1998; Li, Schoonmaker, 2003; Plank, Manning, 2019). Карбонаты – распространенный продукт низкотемпературных изменений океанических базальтов (Staudigel et al., 1989; Alt, Teagle, 1999).

(2) Карбонатизация серпентинизированных перидотитов, сопровождающаяся декарбонатизацией метаосадочных пород при относительно низких давлениях и температурах ( $\sim 1$  ГПа и  $320\text{--}390^\circ\text{C}$ ), наблюдалась в субдукционных комплексах Западных Альп и Гималаев (Debret et al., 2018). Этот процесс ограничивает транспортировку

карбонатов на большие глубины с метаосадочными породами в субдукционных системах. Однако оцененные для этих комплексов  $P$ – $T$  условия соответствуют максимуму температуры на поверхности плиты (Sugruse et al., 2010). В более холодных зонах карбонатизированные метаосадки могут погружаться на большие глубины.

(3) Кальцит является обычным минералом субдуцированных метаосадков и сохраняется до давлений  $>2.5$  ГПа (Busigny et al., 2003). Имеются природные наблюдения сохранения карбонатов в серпентинитах при давлениях  $\sim 1.7$  ГПа (Menzel et al., 2019).  $\text{CaCO}_3$  присутствует в алмаз- и/или коэзит-содержащих породах, интерпретируемых как коровый материал, погруженный на мантийные глубины (напр., Korsakov, Hermann, 2006; Mukherjee et al., 2003). Карбонаты эпизодически встречаются в эклогитах (Messiga et al., 1999; Zhang et al., 2002; Zhu et al., 2020). Доломит и магнезит были описаны в мантийных перидотитах из Западного Гнейсового Региона (Норвегия), которые были предположительно метасоматизированы  $\text{C}$ – $\text{O}$ – $\text{H}$  флюидом при давлении до 7 ГПа (Scambelluri et al., 2010). Карбонатсодержащие метAPERИДОТИТЫ были также обнаружены в других метаморфических комплексах, содержащих алмазонасные метаосадки (Mroskos et al., 2010). Известны находки вторичных гранатовых перидотитов с магнезитом (Campaño et al., 2020). Изотопный состав  $\text{C}$  и  $\text{N}$  в этих породах свидетельствует о том, что источником флюида были, вероятно, метаосадки.

#### *Б. Существуют значительные вариаций летучести кислорода в мантии*

(4) Имеются свидетельства о значительных вариациях окислительного состояния верхней мантии в результате взаимодействия расплав–порода и флюид–порода (Ali et al., 2020; Brounce et al., 2014).

(5) Окисленная океаническая кора (с высокими отношениями  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  в осадках и измененных базальтах) погружается в субдукционной зоне без заметного восстановления, несмотря на образование окисленных магм (Brounce et al., 2019). Этот процесс может быть главным фактором, определяющим высокую степень окисления магм океанических островов, связанных с мантийными плюмами (Moussalam et al., 2019).

(6) Восстановление субдуцированного мафического материала в результате потери летучих установлено на основе химической и изотопной зональности в гранате из комплекса Сифнос в Греции (Gerrits et al., 2019). Гальвес и др. (Galvez et al., 2013) описали образование графита в метаосадке на контакте с серпентинизированным перидотитом в результате реакции восстановления  $\text{CaCO}_3$ .

#### *В. Вариации окислительно-восстановительных условий в мантии могут быть связаны с мантийным метосоматозом*

(7) Окисление мантийных перидотитов в результате скрытого метасоматоза, предположительно связанного с карбонатитовым или карбонатно-силикатными расплавами, было описано в ряде природных образцов (Uenver-Thiele et al., 2014, 2017; Yaxley et al., 2017).

#### *Г. Природные наблюдения указывают на связь образования и растворения алмазов с перемещением карбонатно-силикатных расплавов и флюидов*

(8) Резорбция алмазов в мантии является распространенным явлением, и ее характерные признаки соответствуют экспериментально установленным формам растворения алмазов в карбонатно-силикатных расплавах (Fedortchouk et al., 2019). Многие из этих форм характерны для растворения алмаза в кимберлитовой магме, но некоторые из них интерпретируются как индикаторы мантийного метасоматоза под действием флюида или расплава (Fedortchouk, Zhang, 2011; Zhang, Fedortchouk, 2012; Fedortchouk, 2019).

(9) Сублитосферные алмазы с легким изотопным составом углерода были описаны в трубке Ягерсфонтейн (Южная Африка) (Tappert et al., 2005). Предполагается, что источником углерода для этих алмазов являлся органический материал субдуцированных осадков.

(10) Изотопная систематика и распределение  $\text{N}$  в алмазах из эклогитов Зимми (Zimmi, Западно-Африканский кратон) указывают на то, что алмазы могли образоваться при окислении мантийных  $\text{C}$ – $\text{O}$ – $\text{H}$  флюидов в эклогитах (Smit et al., 2019).

(11) Изотопные свидетельства участия флюидов, связанных с субдукционным материалом, были получены для древних (3.2–3.8 млрд лет) алмазов из россыпей Витватерсранда (Smart et al., 2016), Орапы (Chinn et al., 2018) и Аргайла (Timmerman et al. 2019). Предполагается, что алмазы кристаллизовались при восстановлении окисленных флюидов или расплавов.

(12) Алмазы с очень низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ , указывающими на осадочный источник углерода, были обнаружены во Французской Гвиане (Smith et al., 2016). Авторы пришли к выводу, что эти алмазы кристаллизовались из флюидов, ремобилизованных из серпентинитов на поверхности мантийного клина на глубине 200–250 км.

(13) Известны многочисленные находки карбонатных флюидных и расплавных включений в волокнистых и монокристаллических алмазах, свидетельствующие об образовании алмазов из богатых карбонатом расплавов или высокоплотных флюидов (Navon et al., 1988; Kopylova et al., 2010;

Petts et al., 2016; Skuzovatov, Zedgenizov, 2019; и др.) Кристаллизация алмазов из карбонатных расплавов, образующихся при плавлении осадков, обосновывалась Логвиновой и др. (Logvinova et al., 2019) на основе анализа карбонатных включений в ювелирных алмазах из Сытыканской кимберлитовой трубки в Якутии.

(14) Богатые алмазом породы (алмазиты) были описаны в кимберлитах Орапы (Ботсвана) (Mikhail et al., 2019). Составы сосуществующих гранатов и изотопный состав алмазов указывают на коровый (осадочный) источник алмазообразующих флюидов.

(15) Смарт и др. (Smart et al., 2009) исследовали уникальный эклогит с алмазом из кимберлитов трубки Иерихон (Канада). Они предположили, что необычные геохимические и изотопные характеристики и чрезвычайно высокое содержание алмазов (до 20%) являются результатом метасоматоза между эклогитом и мантийным перидотитом.

Эти наблюдения не доказывают протекание сопряженных окислительных и восстановительных реакций на контакте перидотитов с метабазами и метаосадками, но они показывают, что возможные геохимические и минералогические предпосылки и следствия таких процессов широко распространены в мантийных породах.

## ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Важной особенностью экспериментов, описанных в данной статье, является то, что окислительно-восстановительные реакции проходили в системах, содержащих только один элемент с переменной валентностью – углерод. Предыдущие исследования окислительно-восстановительным взаимодействием при мантийных условиях проводились в железосодержащих системах (Palyanov et al., 2013; Martirosyan et al., 2019) или при участии восстановленных флюидов (Pal'yanov et al., 2005). Наши результаты показывают, что концепция ROF (Rohrbach, Schmidt, 2011) может быть распространена на системы без железа.

Механизм ROF и окислительно-восстановительного плавления может реализоваться за счет разницы в величинах фугитивности кислорода, буферизуемых минеральными ассоциациями карбонатизированных метаосадков (или эклогитов) и перидотитов. Это согласуется с аргументами Лута и Штахеля (Luth, Stachel, 2014) о том, что окисление железа в природном перидотите является недостаточно эффективным механизмом образования алмазов. Наши исследования предполагают существование дополнительных возможностей образования алмазов, не связанных с вариациями значений  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в минералах и расплавах.

Количество алмазов, образующихся при восстановлении метаосадков ограничено только исходным содержанием карбонатов, которое существенно варьирует и может быть очень высоким. Это может быть причиной образования эклогитов с очень высоким содержанием алмазов. Вероятность образования богатых алмазом перидотитов мала, поскольку их образование ограничено небольшим содержанием углерода: 16–30 ppm C в источнике MORB (Dasgupta, Hirschmann, 2010), 100 ppm в примитивной мантии Земли (Palme, O'Neill, 2014), и ~260 ppm в источнике базальтов океанических островов (Anderson, Poland, 2017). Алмаз мог образоваться в перидотите в результате восстановления метасоматизирующего карбонатного расплава (флюида) в присутствии локального восстановителя (металлическое железо или бедный  $Fe^{3+}$  гранат) (Matjuschkin et al., 2020). Но количество такого алмаза не может быть высоким, поскольку содержания восстановителей и карбонатного расплава в перидотите небольшое (Gardes et al., 2020).

Систематика стабильных изотопов (C, N, O) в алмазах и включениях в них противоречива (Cartigny et al., 2014). Несмотря на широкий интервал значений  $\delta^{13}C$  в алмазах из эклогитов, эклогитовые и перидотитовые алмазы имеют сходные значения  $\delta^{13}C$ , близкие к значениям астеносферной мантии (–5‰). За исключением некоторых случаев (эклогитовые алмазы Аргайла и Ягерсфонтейна), изотопы C не указывают на коровое происхождение. Напротив, признаки корового происхождения установлены в силикатных включениях из эклогитовых алмазов. Наиболее благоприятная среда для формирования богатых алмазами эклогитов – перидотитовая матрица с относительно небольшими включениями карбонатизированных коровых пород. В таких системах расплав появляется первоначально в метабазите или метаосадке, но, благодаря окислительно-восстановительным реакциям, зона плавления перемещается в перидотит. Противоположные объемные эффекты реакций декарбонатизации метаосадка или метабазита и карбонатизации перидотита препятствуют инфильтрации расплава в перидотит. Наоборот, частичный расплав из карбонатизированного перидотита будет легко мигрировать в восстановленный метаосадок или метабазит. Возможно достижение изотопного равновесия между доминирующим перидотитом и включением метаосадка или метабазита. Это может быть объяснением мантийных значений  $\delta^{13}C$  в эклогитовых алмазах.

Проявление механизмов окислительно-восстановительной эволюции, описанных в этой статье, не исключает протекания ROF за счет окисления металлической фазы в мантийном перидотите (Rohrbach, Schmidt, 2011) или FeO в силикатных минералах. Мы только подчеркиваем,

что оба механизма должны рассматриваться при анализе окислительно-восстановительных процессов и круговорота углерода в мантии.

*Авторы признательны Томасу Каутцу за помощь в проведении экспериментов, а также А.Л. Перчуку (МГУ) и О.Г. Сафонову (ИЭМ РАН) за внимательный анализ рукописи и ценные замечания и предложения.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Немецкого научного общества (Deutsche Forschungsgemeinschaft) и в рамках тем Государственного задания ИГЕМ РАН и ГЕОХИ РАН (0137-2019-0014).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ali R.A.M., Maurice A.E., Pitcairn I.K., Ahmed A.H., Azzer M.K., Boskabadi A., Bakht B.R., Shahien M.G. (2020) Neoproterozoic and Cretaceous mantle oxidation states: Controls and heterogeneity through time. *Lithos.* **356–357**, 105375.
- Alt J.C., Teagle D.A.H. (1999) The uptake of carbon during alteration of ocean crust. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **63**, 1527–1535.
- Anderson K.R., Poland M.P. (2017) Abundant carbon in the mantle beneath Hawai'i. *Nature Geosci.* **10**, 704–708.
- Arima M., Kozai Y., Akaishi M. (2002) Diamond nucleation and growth by reduction of carbonate melts under high-pressure and high-temperature conditions. *Geology.* **30**, 691–694.
- Ballhaus C. (1995) Is the upper mantle metal-saturated? *Earth Planet. Sci. Lett.* **132**, 75–86.
- Bebout G.E. (2007) Metamorphic chemical geodynamics of subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **260**, 373–393.
- Bebout G.E., Barton M.D. (1993) Metasomatism during subduction: products and possible paths in the Catalina Schist, California. *Chem. Geol.* **108**, 61–92.
- Behrens H., Zhang Y., Leschik M., Wiedenbeck M., Heide G., Frischat G.H. (2007) Molecular H<sub>2</sub>O as carrier for oxygen diffusion in hydrous silicate melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **254**, 69–76.
- Berman R.G. (1990) Mixing properties of Ca–Mg–Fe–Mn garnets. *Am. Mineral.* **75**, 328–344.
- Biellmann C., Gillet P., Peyronneau J. (1993) Experimental evidence for carbonate stability in the Earth's lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **118**, 31–41.
- Brey G.P., Bulatov V.K., Girmis A.V., Lahaye Y. (2008) Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa. *J. Petrol.* **49**, 797–821.
- Brey G.P., Girmis A.V., Bulatov V.K., Hofer H.E., Gerdes A., Woodland A.B. (2015) Reduced sediment melting at 7.5–12 GPa: phase relations, geochemical signals and diamond nucleation. *Contrib. Mineral. Petrol.* **170**, 18.
- Brounce M.N., Kelley K.A., Cottrell E. (2014) Variations in Fe<sup>3+</sup>/ΣFe of Mariana Arc Basalts and Mantle Wedge fO<sub>2</sub>. *J. Petrol.* **55**, 2513–2536.
- Brounce M., Cottrell E., Kelley K.A. (2019) The redox budget of the Mariana subduction zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* **528**, 115859.
- Bulatov V.K., Brey G.P., Girmis A.V., Gerdes A., Höfer H.E. (2014) Carbonated sediment–peridotite interaction and melting at 7.5–12 GPa. *Lithos.* **200–201**, 368–385.
- Burnham A.D., Bulanova G.P., Smith C.B., Whitehead S.C., Kohn S.C., Gobbo L., Walter M.J. (2016) Diamonds from the Machado River alluvial deposit, Rondônia, Brazil, derived from both lithospheric and sublithospheric mantle. *Lithos.* **265**, 199–213.
- Busigny V., Cartigny P., Philippot P., Ader M., Javoy M. (2003) Massive recycling of nitrogen and other fluid-mobile elements (K, Rb, Cs, H) in a cold slab environment: evidence from HP to UHP oceanic metasediments of the Schistes Lustres nappe (western Alps, Europe). *Earth Planet. Sci. Lett.* **215**, 27–42.
- Canil D., Scarfe C.M. (1990) Phase relations in peridotite + CO<sub>2</sub> systems to 12 GPa: implications for the origin of kimberlite and carbonate stability in the Earth's upper mantle. *J. Geophys. Res. Solid Earth.* **95**, 15805–15816.
- Cannao E., Tiepolo M., Bebout G.E., Scambelluri M. (2020) Into the deep and beyond: Carbon and nitrogen subduction recycling in secondary peridotites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **543**, 116328.
- Cartigny P., Palot M., Thomassot E., Harris J.W. (2014) Diamond formation: A stable isotope perspective. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **42**, 699–732.
- Chinn I.L., Perritt S.H., Stiefenhofer J., Stern R.A. (2018) Diamonds from Orapa Mine show a clear subduction signature in SIMS stable isotope data. *Mineral. Petrol.* **112** (Suppl. 1): S197–S207.
- Dalton J.A., Wood B.J. (1993) The partitioning of Fe and Mg between olivine and carbonate and the stability of carbonate under mantle conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **114**, 501–509.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M. (2010) The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* **298**, 1–13.
- Debret B., Bouilhol P., Pons M.L., Williams H. (2018) Carbonate transfer during the onset of slab devolatilization: new insights from Fe and Zn stable isotopes. *J. Petrol.* **59**, 1145–1166.
- Drewitt J.W.E., Walter M.J., Zhang H., McMahon S.C., Edwards D., Heinen B.J., Lord O.T., Anzellini S., Klepe A.K. (2019) The fate of carbonate in oceanic crust subducted into Earth's lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **511**, 213–222.
- Eggler D.H., Baker D.R. (1982) Reduced volatiles in the system C–O–H: implications to mantle melting, fluid formation, and diamond genesis. In *High-Pressure Research in Geophysics* (Eds. Akimoto S., Manghnani M.H.). Tokyo, 237–250.
- Eguchi J., Dasgupta R. (2017) CO<sub>2</sub> content of andesitic melts at graphite-saturated upper mantle conditions with implications for redox state of oceanic basalt source regions and remobilization of reduced carbon from subducted eclogite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **172**, 12.
- Fedortchouk Y. (2019) A new approach to understanding diamond surface features based on a review of experimental and natural diamond studies. *Earth-Sci. Rev.* **193**, 45–65.
- Fedortchouk Y., Zhang Z. (2011) Diamond resorption: link to metasomatic events in the mantle or record of magmatic fluid in kimberlitic magma? *Can. Mineral.* **49**, 707–719.
- Fedortchouk Y., Liebske C., McCammon C. (2019) Diamond destruction and growth during mantle metasoma-

- tism: An experimental study of diamond resorption features. *Earth Planet. Sci. Lett.* **506**, 493-506.
- Förster M.W., Bussweiler Y., Prelevic D., Daczko N.R., Buhre S., Mertz-Kraus R., Foley S.F. (2021) Sediment-peridotite reaction controls fore-arc metasomatism and arc magma geochemical signatures. *Geosci.*, **11**, 372.
- Frost D.J., McCammon C.A. (2008) The redox state of Earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **36**, 389-420.
- Frost D.J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C.A., Trønnes R.G., Rubie D.C. (2004) Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature* **428**, 409-412.
- Galvez M.E., Beyssac O., Martinez I., Benzerara K., Chaduteau K., Malvoisin B., Malavieille J. (2013) Graphite formation by carbonate reduction during subduction. *Nature Geosci.* **6**, 473-477.
- Gardes E., Laumonier M., Massuyeau M., Gaillard F. (2020) Unravelling partial melt distribution in the oceanic low velocity zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* **540**, 116242.
- Gerrits A.R., Inglis E.C., Dragovic B., Starr P.G., Baxter E.F., Burton K.W. (2019) Release of oxidizing fluids in subduction zones recorded by iron isotope zonation in garnet. *Nature Geosci.* **12**, 1029-1033.
- Girnis A.V., Brey G.P., Bulatov V.K., Höfer H.E., Woodland A.B. (2018) Graphite to diamond transformation during sediment-peridotite interaction at 7.5 and 10.5 GPa. *Lithos.* **310-311**, 302-313.
- Gorce J.S., Caddick M.J., Bodnar R.J. (2019) Thermodynamic constraints on carbonate stability and carbon volatility during subduction. *Earth Planet. Sci. Lett.* **519**, 213-222.
- Hammouda T., Laporte D. (2000) Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts. *Geology.* **28**, 283-285.
- Holland T.J.B., Powell R. (2011) An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *J. Metamor. Geol.* **29**, 333-383.
- Isshiki M., Irifune T., Hirose K., Ono S., Ohishi Y., Watanuki T., Nishibori E., Takata M., Sakata M. (2004) Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature.* **427**, 60-63.
- Jacob D.E., Piazzolo S., Schreiber A., Trimby P. (2016) Redox-freezing and nucleation of diamond via magnetite formation in the Earth's mantle. *Nature Commun.* **7**, 11891.
- Kerrick D.M., Connolly J. (1998) Subduction of ophiicarbonates and recycling of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Geology.* **26**, 375-378.
- Kopylova M., Navon O., Dubrovinsky L., Khachatryan G. (2010) Carbonatitic mineralogy of natural diamond-forming fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **291**, 126-137.
- Korsakov A.V., Hermann J. (2006) Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **241**, 104-118.
- Li Y.-H., Schoonmaker J.E. (2003) Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In *Treatise on Geochemistry* **7**, 1-35.
- Logvinova A.M., Shatskiy A., Wirth R., Tomilenko A.A., Ugap'eva S.S., Sobolev N.V. (2019) Carbonatite melt in type Ia gem diamond. *Lithos.* **342-343**, 463-467.
- Luth R.W. (1993) Diamonds eclogites, and the oxidation state of the Earth's mantle. *Science.* **261**, 66-68.
- Luth R.W. (1999) Carbon and carbonates in the mantle. In *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd* (Eds. Fei Y., Bertka C.M., Mysen, B.O.). The Geochemical Society. 297-316
- Luth R.W., Stachel T. (2014) The buffering capacity of lithospheric mantle: implications for diamond formation. *Contrib. Mineral. Petrol.* **168**, 1083.
- Martin A.M., Hammouda T. (2011) Role of iron and reducing conditions on the stability of dolomite + coesite between 4.25 and 6 GPa – a potential mechanism for diamond formation during subduction. *Eur. J. Mineral.* **23**, 5-16.
- Martirosyan N.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E. (2015) Reactions of iron with calcium carbonate at 6 GPa and 1273–1873 K: implications for carbonate reduction in the deep mantle. *Russ. Geol. Geophys.* **56**, 1322-1331.
- Martirosyan N.S., Yoshino T., Shatskiy A., Chanyshv A., Litasov K. (2016) The CaCO<sub>3</sub>-Fe interaction: Kinetic approach for carbonate subduction to the deep Earth's mantle. *Phys. Earth Planet. Int.* **259**, 1-9.
- Martirosyan N.S., Shatskiy A., Chanyshv A.D., Litasov K.D., Podborodnikov I.V., Yoshino T. (2019) Effect of water on the magnesite-iron interaction, with implications for the fate of carbonates in the deep mantle. *Lithos.* **326-327**, 435-445.
- Matjuschkin V., Woodland A.B., Frost D., Yaxley G.M. (2020) Reduced methane-bearing fluids as a source for diamond. *Sci. Rep.* **10**, 6961.
- Menzel M.D., Garrido C.J., Sanchez-Vizcaino V.L., Hidas K., Marchesi C. (2019) Subduction metamorphism of serpentinite-hosted carbonates beyond antigorite-serpentinite dehydration (Nevado-Filabride Complex, Spain). *J. Metamorph. Geol.* **37**, 681-715.
- Messiga B., Kienast J.R., Rebay G., Riccardi M.P., Tribuzio R. (1999) Cr-rich magnesiochloritoid eclogites from the Monviso ophiolites (Western Alps, Italy). *J. Metamorph. Geol.* **17**, 287-299.
- Mikhail S., McCubbin F.M., Jenner F.E., Shirey S.B., Rumble D., Bowden R. (2019) Diamondites: evidence for a distinct tectono-thermal diamond-forming event beneath the Kaapvaal craton. *Contrib. Mineral. Petrol.* **174**, 71.
- Morishima H., Kato T., Suto M., Ohtani E., Urakawa S., Utsumi W., Shimomura O., Kikegawa T. (1994) The phase boundary between  $\alpha$ - and  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> determined by in situ X-ray observation. *Science.* **265**, 1202-1203.
- Moussallam Y., Longpré M.-A., McCammon C., Gomez-Ulla A., Rose-Koga E.F., Scaillet B., Peters N., Gennaro E., Paris R., Oppenheimer C. (2019) Mantle plumes are oxidised. *Earth Planet. Sci. Lett.* **527**, 115798.
- Mposkos E., Baziotis I., Proyer A. (2010) Metamorphic reprocessing of a serpentinized carbonate-bearing peridotite after detachment from the mantle wedge: A P-T path constrained from textures and phase diagrams in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Lithos.* **118**, 349-364.
- Mukherjee B.K., Sachan H.K., Ogasawara Y., Muko A., Yoshioka N. (2003) Carbonate-bearing UHPM rocks from the Tso-Morari region, Ladakh, India: petrological implications. *Int. Geol. Rev.* **45**, 49-69.
- Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. (1988) Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions. *Nature* **335**, 784-789.
- Palme H., O'Neill H.St.C. (2014) Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise on Geochemistry*. 2nd Ed. Elsevier. **3**, 1-39.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F. (2002) Fluid-bearing alkaline-carbonate melts as the me-

- dium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study. *Lithos*. **60**, 145-159.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Tomilenko A.A., Sobolev N.V. (2005) Conditions of diamond formation through carbonate-silicate interaction. *Eur. J. Mineral.* **17**, 207-214.
- Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. (2013) Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **11**, 20408-20413.
- Perchuk A.L., Yapaskurt V.O., Griffin W.L., Shur M.Y., Gain S.E.M. (2018) Three types of element fluxes from metabasite into peridotite in analogue experiments: Insights into subduction-zone processes. *Lithos*, **302**, 203-223.
- Perchuk A.L., Serdyuk A.A., Zinovieva N.G. (2019) Subduction sediment-lherzolite interaction at 2.9 GPa: Effects of metasomatism and partial melting. *Petrology*, **27**, 467-488.
- Petts D.C., Stachel T., Stern R.A., Hunt L., Fomradas G. (2016) Multiple carbon and nitrogen sources associated with the parental mantle fluids of fibrous diamonds from Diavik, Canada, revealed by SIMS microanalysis. *Contrib. Mineral. Petrol.* **171**, 17.
- Plank T., Langmuir C.H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.* **145**, 325-394.
- Plank T., Manning C.E. (2019) Subducting carbon. *Nature*. **574**, 343-352.
- Poli S. (2015) Carbon mobilized at shallow depths in subduction zones by carbonatitic liquids. *Nature Geosci.* **8**, 633-636.
- Rohrbach A., Schmidt M.W. (2011) Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature*. **472**, 209-212.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V. (2007) Metal saturation in the upper mantle. *Nature*. **449**, 456-458.
- Rosenthal A., Yaxley G.M., Green D.H., Hermann J., Kovács I., Spandler C. (2014) Continuous eclogite melting and variable refertilisation in upwelling heterogeneous mantle. *Sci. Rep.* **4**, 6099.
- Ross N.L., Akaogi M., Navrotsky A., Susaki J., McMillan P. (1986) Phase transitions among the CaGeO<sub>3</sub> polymorphs (wollastonite, garnet, and perovskite structures): studies by high-pressure synthesis, high-temperature calorimetry, and vibrational spectroscopy and calculation. *J. Geophys. Res.* **91**, 4685-4696.
- Ryabchikov I.D., Green D.H., Wall V.J., Brey G. (1981) The oxidation state of carbon in the environment of the reduced-velocity zone. *Geochem. Int.* **18**, 148-158.
- Santos S.S.M., Marcondes M.L., Justo J.F., Assali L.V.C. (2019) Stability of calcium and magnesium carbonates at Earth's lower mantle thermodynamic conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **506**, 1-7.
- Scambelluri M., Van Roermund H.L.M., Pettke T. (2010) Mantle wedge peridotites: Fossil reservoirs of deep subduction zone processes Inferences from high and ultrahigh-pressure rocks from Bardane (Western Norway) and Ulten (Italian Alps). *Lithos*. **120**, 186-201.
- Sharygin I.S., Shatskiy A., Litasov K.D., Golovin A.D., Ohtani E., Pokhilenko N.P. (2018) Interaction of peridotite with Ca-rich carbonatite melt at 3.1 and 6.5 GPa: Implication for merwinite formation in upper mantle, and for the metasomatic origin of sublithospheric diamonds with Ca-rich suite of inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **173**, 22.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.G., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. (2013) Diamonds and the geology of mantle carbon. *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 355-421.
- Skuzovatov S.Y., Zedgenizov D.A. (2019) Protracted fluid-metasomatism of the Siberian diamondiferous subcontinental lithospheric mantle as recorded in coated, cloudy and monocrystalline diamonds. *Mineral. Petrol.* **113**, 285-306.
- Smart K.A., Heaman L.M., Chacko T., Simonetti A., Kopylova M., Mah D., Daniels D. (2009) The origin of high-MgO diamond eclogites from the Jericho Kimberlite, Canada. *Earth Planet. Sci. Lett.* **284**, 527-537.
- Smart K.A., Tappe S., Stern R.A., Webb S.J., Ashwal L.D. (2016) Early Archaean tectonics and mantle redox recorded in Witwatersrand diamonds. *Nature Geosci.* **9**, 255-259.
- Smith C.B., Walter M.J., Bulanova G.P., Mikhail S., Burnham A.D., Gobbo L., Kohn S.C. (2016) Diamonds from Dachine, French Guiana: a unique record of early Proterozoic subduction. *Lithos*. **265**, 82-95.
- Smit K.V., Stachel T., Luth R.W., Stern R.A. (2019) Evaluating mechanisms for eclogitic diamond growth: An example from Zimmi Neoproterozoic diamonds (West African craton). *Chem. Geol.* **520**, 21-32.
- Stachel T., Luth R.W. (2015) Diamond formation – Where, when and how? *Lithos*. **220–223**, 200-220.
- Stagno V., Frost D.J. (2010) Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages. *Earth Planet. Sci. Lett.* **300**, 72-84.
- Stagno V., Frost D.J., McCammon C.A., Mohseni H., Fei Y. (2015) The oxygen fugacity at which graphite or diamond forms from carbonate-bearing melts in eclogitic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **169**, 16.
- Staudigel H., Hart S.R., Schmincke H.-U., Smith B.M. (1989) Cretaceous ocean crust at DSDP Sites 417 and 418: Carbon uptake from weathering versus loss by magmatic outgassing. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**, 3091-3094.
- Sun C., Dasgupta R. (2019) Slab-mantle interaction, carbon transport, and kimberlite generation in the deep upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **506**, 38-52.
- Syracuse E.M., van Keken P.E., Abers G.A. (2010) The global range of subduction zone thermal models. *Phys. Earth. Planet. Int.* **183**, 73-90.
- Tappert R., Stachel T., Harris J.W., Muehlenbachs K., Ludwig T., Brey G.P. (2005) Diamonds from Jagersfontein (South Africa): messengers from the sublithospheric mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **150**, 505-522.
- Timmerman S., Honda M., Zhang X., Jaques A.L., Bulanova G., Smith C.B., Burnham A.D. (2019) Contrasting noble gas compositions of peridotitic and eclogitic monocrystalline diamonds from the Argyle lamproite, Western Australia. *Lithos*. **344–345**, 193-206.
- Uenver-Thiele L., Woodland A.B., Downes H., Altherr R. (2014) Oxidation state of the lithospheric mantle below the Massif Central, France. *J. Petrol.* **55**, 2457-2479.
- Uenver-Thiele L., Woodland A.B., Seitz H.-M., Downes H., Altherr R. (2017) Metasomatic processes revealed by trace element and redox signatures of the lithospheric mantle beneath the Massif Central, France. *J. Petrol.* **58**, 395-422.
- von Seckendorff V., O'Neill H.St.C. (1993) An experimental study of Fe-Mg partitioning between olivine and ortho-

- pyroxene at 1173, 1273 and 1423 K and 1.6 GPa. *Contrib. Mineral. Petrol.* **113**, 196-207.
- Watson E.B. (1991) Diffusion in fluid-bearing and slightly-melted rocks: experimental and numerical approaches illustrated by iron transport in dunite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **107**, 417-434.
- Wiser N.M., Wood B.J. (1991) Experimental determination of activities in Fe-Mg olivine at 1400 K. *Contrib. Mineral. Petrol.* **108**, 146-153.
- Wood B.J., Bryndzia L.T., Johnson K.E. (1990) Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. *Science*. **248**, 337-345.
- Woodland A.B., Bulatov V.K., Brey G.P., Girnits A.V., Höfer H.E., Gerdes A. (2018) Subduction factory in an ampoule: Experiments on sediment-peridotite interaction under temperature gradient conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **223**, 319-349.
- Yaxley G.M., Green D.H. (1994) Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogite and siliceous melt in the subduction regime. *Earth Planet. Sci. Lett.* **128**, 313-325.
- Yaxley G.M., Berry A.J., Rosenthal A., Woodland A.B., Paterson D., (2017) Redox preconditioning deep cratonic lithosphere for kimberlite genesis – evidence from the central Slave Craton. *Nature Sci. Rep.* **7**, 30.
- Zhang J., Li B., Utsumi W., Liebermann R.C. (1996) In situ X-ray observations of the coesite-stishovite transition: reversed phase boundary and kinetics. *Phys. Chem. Miner.* **23**, 1-10.
- Zhang L., Ellis D.J., Williams S., Jiang W. (2002) Ultra-high pressure metamorphism in western Tianshan, China: Part II. Evidence from magnesite in eclogite. *Am. Mineral.* **87**, 861-866.
- Zhang Y., Ni H. (2010) Diffusion of H, C, and O components in silicate melts. *Rev. Mineral. Geoch.* **72**, 171-255.
- Zhang Z., Fedortchouk Y. (2012) Records of mantle metasomatism in the morphology of diamonds from the Slave craton. *Eur. J. Mineral.* **24**, 619-632.
- Zhao S., Schettino E., Merlini M., Poli S. (2019) The stability and melting of aragonite: An experimental and thermodynamic model for carbonated eclogites in the mantle. *Lithos*. **324-325**, 105-114.
- Zhu F., Li J., Liu J., Lai X., Chen B., Meng Y. (2019) Kinetic control on the depth distribution of superdeep diamonds. *Geophys. Res. Lett.* **46**, 1984-1992.
- Zhu J., Zhang L., Tao R., Fei Y. (2020) The formation of graphite-rich eclogite vein in S.W. Tianshan (China) and its implication for deep carbon cycling in subduction zone. *Chem. Geol.* **533**, 119430.

## ЭКЛОГИТЫ БЕЛОМОРСКОГО ПОДВИЖНОГО ПОЯСА: ГЕОЛОГО-ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВОЗРАСТА

© 2022 г. С. Г. Скублов<sup>a, b, \*</sup>, А. В. Березин<sup>a</sup>, Л. И. Салимгараева<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>b</sup>Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

\*e-mail: skublov@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 08.12.2021 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Эклогиты Беломорского подвижного пояса (БПП) являются ключевым объектом для геодинамических реконструкций не только БПП, но и Фенноскандинавского щита в целом. Одним из главных вопросов для эклогитов БПП является установление времени их формирования. Интерпретация возраста эклогитов БПП как архейского позволила ряду исследователей распространить на этот сегмент архейской коры геодинамические механизмы тектоники плит современного типа. В настоящее время геохронологические данные, полученные по эклогитам БПП в целом, интерпретируются по-разному. Несмотря на множество публикаций по проблеме возраста эклогитов Беломорского пояса (количество статей превышает 70) до сих пор отсутствует обобщающая обзорная работа, где был бы проведен объективный критический анализ всех точек зрения на проблему времени эклогитового метаморфизма и аргументов, лежащих в их основе. Авторская трактовка возраста эклогитового метаморфизма в пределах БПП основана на комплексе независимых изотопно-геохимических методов датирования – локальном U-Pb методе по гетерогенным цирконам с магматическими ядрами и эклогитовыми каймами, Lu-Hf и Sm-Nd методам по породообразующим минералам эклогитового парагенезиса – гранату и омфациту. Все три метода независимо друг от друга определяют возраст эклогитового метаморфизма как свекофеннский, с одним и тем же значением – около 1900 млн лет. Поэтому вопрос правомочности распространения механизмов плейт-тектоники на ранний докембрий по-прежнему остается открытым.

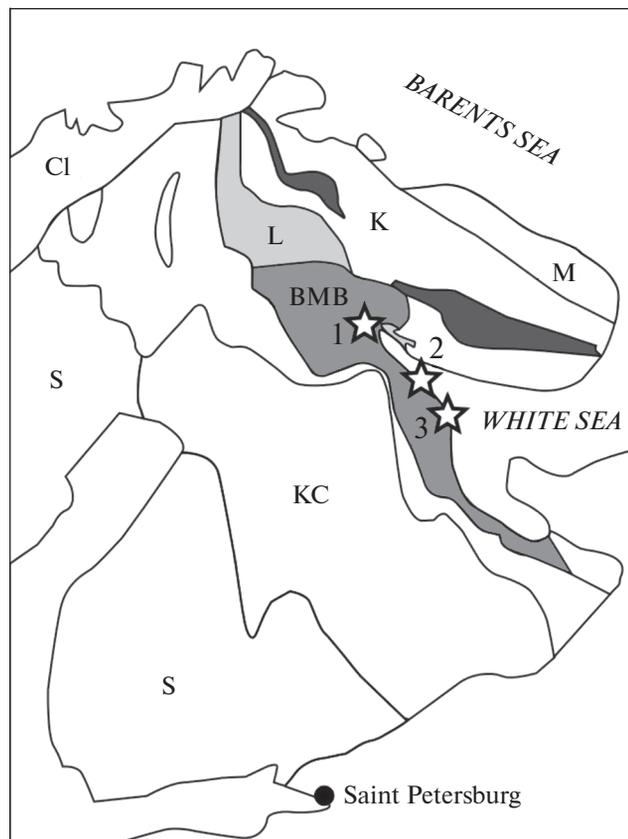
**Ключевые слова:** эклогиты, докембрий, Беломорский подвижный пояс, петрохронология, изотопный возраст, циркон, U-Pb метод, Sm-Nd метод, Lu-Hf метод

**DOI:** 10.31857/S0016752522070044

### ВВЕДЕНИЕ

Вопрос “Когда на нашей планете начали действовать механизмы тектоники плит?” является одной из самых важных геологических проблем на протяжении уже нескольких десятков лет (Rollinson, 2007; Stern, 2007, 2018; Condie, Kröner, 2008; Holder et al., 2019; Palin et al., 2020). Среди прочих аргументов наличие эклогитов того или иного возраста считается достаточно серьезным доказательством протекания субдукционных процессов (как составной части плейт-тектоники) в соответствующее время. Беломорская провинция Фенноскандинавского щита – ключевой пункт в исследованиях ранней тектоники, поскольку с ней связаны многочисленные находки докембрийских эклогитов. Проблема возраста эклогитового метаморфизма габброидов Беломорского подвижного пояса (БПП) неожиданно

оказалась крайне актуальной не только для данного региона, а для докембрийской геологии в целом, потому что при датировании эклогитизированных габброидов Беломорья U-Pb методом по циркону некоторые исследователи пришли к выводу о том, что возраст метаморфизма эклогитов находится в интервале 2700–2800 млн лет (Dokukina et al., 2010, 2014; Dokukina, Konilov, 2011; Докукина и др., 2012; Shchipansky et al., 2012; Dokukina, Mints, 2019). До сих пор ни в одном регионе мира архейские эклогиты не были обнаружены – как считается, вследствие небольшой мощности земной коры в архее – и потому определения возраста 2.7–2.8 млрд лет делают БПП единственным в мире примером архейского эклогитового метаморфизма, и, следовательно, единственным продатированным свидетельством в пользу плейт-тектонической модели эволюции земной коры на самом раннем этапе ее становле-



**Рис. 1.** Схема тектонического строения Кольского п-ва (по (Володичев и др., 2004) с изменениями). (М) Мурманский кратон, (К) Центральнo-Кольский домен, (L) Лапландский гранулитовый пояс, (ВМВ) Беломорский подвижный пояс, (КС) Карельский кратон, (S) свекофенниты, (Сl) каледониды. Звездочками обозначены местонахождения эклогитов: 1 – района Салмы, 2 – Керетского архипелага, 3 – района Гридино.

ния (Condie, Kröner, 2008; Holder et al., 2019). К сожалению, выводы об архейском возрасте эклогитов ВМВ не были подкреплены должным образом исследованием геохимии циркона, а результаты U-Pb датирования циркона зачастую весьма вольно интерпретируются. Вышесказанное прежде всего имеет отношение к проявлениям эклогитов на двух опорных участках в пределах БПП – районах Салмы и Гридино.

Несмотря на множество публикаций по проблеме возраста эклогитов Беломорского пояса (количество публикаций по этой тематике только в англоязычных журналах превышает 70) до сих пор отсутствует обобщающая обзорная работа, где был бы проведен объективный критический анализ всех точек зрения на проблему времени эклогитового метаморфизма и аргументов, лежащих в их основе. Среди множества публикаций, затрагивающих проблемы возраста и условий образования беломорских эклогитов, полноценный обзор которых потребовал бы масштабного монографического труда, особого внимания заслужи-

вают две повторяющие друг друга обзорные статьи М.В. Минца и К.А. Докукиной (Минц, Докукина, 2020; Mints, Dokukina, 2020), в которых проведено критическое обсуждение конкурирующих моделей и возраста (мезонеоархей или поздний палеопротерозой) для эклогитов опорного района Салмы в БПП. Специальный акцент в этих работах сделан на изотопно-геохронологических и геохимических особенности состава циркона из эклогитов, а также на особенности фазового и химического состава и характера распределения минеральных включений. Поэтому в основе настоящей обзорной статьи лежит критический анализ спорных или некорректных на наш взгляд положений в статье М.В. Минца и К.А. Докукиной (Минц, Докукина, 2020; Mints, Dokukina, 2020), а также изложение аргументов авторов по поводу возраста беломорских эклогитов.

## ГЕОЛОГО-ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВОЗРАСТА

### *Главные геологические особенности проявления эклогитовых ассоциаций*

Первое упоминание об эклогитах в Беломорье встречается в работах начала 20-го века (Федоров, 1904). Далее при проведении геолого-съемочных работ они были отмечены в работах Л.А. Косога (1938), Н.Г. Судовикова (1939), Г.М. Саранчиной (1946) и других исследователей. Обратим внимание на главные геологические особенности проявления эклогитовых ассоциаций в наиболее известных местонахождениях (рис. 1).

**Эклогиты района Салмы.** К ним относятся широко известные проявления Широкой и Узкой Салмы, а также карьера Кура-Ваара, описанные во множестве публикаций (Скублов и др., 2010а, б, 2011б, 2016, 2018; Мельник и др., 2013, 2014; Konilov et al., 2013; Li et al., 2013, 2017, 2018, 2021; Imayama et al., 2017; Yu et al., 2019a; Melnik et al., 2021) и вошедшие в опорные объекты в путеводители геологических экскурсий (Минц, Конилов, 2011; Balagansky et al., 2014; Shchipansky et al., 2019).

Эклогитизированные ультрабазиты и базиты конформно залегают в серых гнейсах. Размеры тел эклогитов варьируют от первых метров до десятков метров. Как правило, отношение малой оси к большой в будинированных телах эклогитов составляет не менее 1 : 7. Тела метаультрабазитов линзовидные и в краевой зоне обычно включены в зону интенсивной амфиболитизации мощностью до 20 см, с неявными переходами в гнейсы. По контакту метаультрабазитов с гнейсами развивается метасоматическая колонка “гнейс–амфибол–тремолит–метаультрабазит” мощностью до 10–15 см. В телах ультрабазитов часто выявляются линзовидные участки, обогащенные апатитом, размером до 4 × 20 см.

Лейкократовые обособления на карьере Куру-Ваара представлены изометричными телами крупнозернистых полевошпат-кварцевых метасоматитов, в которых наблюдаются структуры замещения. На контакте лейкократовых обособлений с базитами часто наблюдается мелкозернистая кайма эклогитизации мощностью до 1–2 см. В целом, тела базитов-ультрабазитов на карьере Куру-Ваара подвержены интенсивной тектонической переработке, особенно в краевых частях, вплоть до превращения в амфиболиты.

В районе Узкой Салмы тела эклогитизированных базитов-ультрабазитов представляют собой согласно залегающие с гнейсами линзы размером до  $0.3 \times 1.5$  м. Здесь же в эклогитизированных породах обнаруживаются обособления лейкократового материала мощностью от  $40 \times 3$  см, представляющие собой продукты частичного плавления (мигматизации).

Таким образом, в местонахождении Салма эклогитизации подвергаются тела базитов и ультрабазитов на контакте с гнейсами при непосредственном воздействии тел пегматитов, на которых и специализирован карьер Куру-Ваара.

**Эклогиты района Гридино.** Гридинское местонахождение эклогитов достаточно хорошо освещено в литературе (Володичев и др., 2004; Скублов и др., 2011а, в, 2012; Березин и др., 2012; Володичев и др., 2012; Perchuk, Morgunova, 2014; Li et al., 2015; Yu et al., 2017, 2019b; Skublov et al., 2020). Поэтому ограничимся наиболее важными его характеристиками. Наиболее интенсивно подверженные эклогитизации породы приурочены к интенсивно дислоцированным разностям (т.н. “меланж”). Эти зоны (при протяженности от 10 м и мощности от 1 м) маркируют наиболее тектонизированные участки, в которых породы основного и ультраосновного состава подвергаются эклогитизации (Травин, Козлова, 2005). Кроме этого, эклогитизации часто подвержены тела даек, возраст которых определен как ~2.4 млрд лет (Березин и др., 2012).

На контакте с гнейсами тела основных пород подвержены амфиболитизации и частично – мигматизации с проникновением лейкократового материала внутрь тел до полуметра. В некоторых случаях тела базитов рассечены телами пегматитов мощностью до 0.5 м.

В данном местонахождении эклогитизация, вероятнее всего, связана с проникновением флюида вдоль линейных зон деформации. Соответственно, реологические свойства пород явно могли определять вероятность формирования зон деформации, которые в свою очередь являлись контролирующими для проникновения флюида и, соответственно, эклогитизации.

**Эклогиты Керетского архипелага.** Эклогиты на островах Керетского архипелага (о-ва Сидоров, Илейки, Кишкин, Виченная Луда, Пижостров)

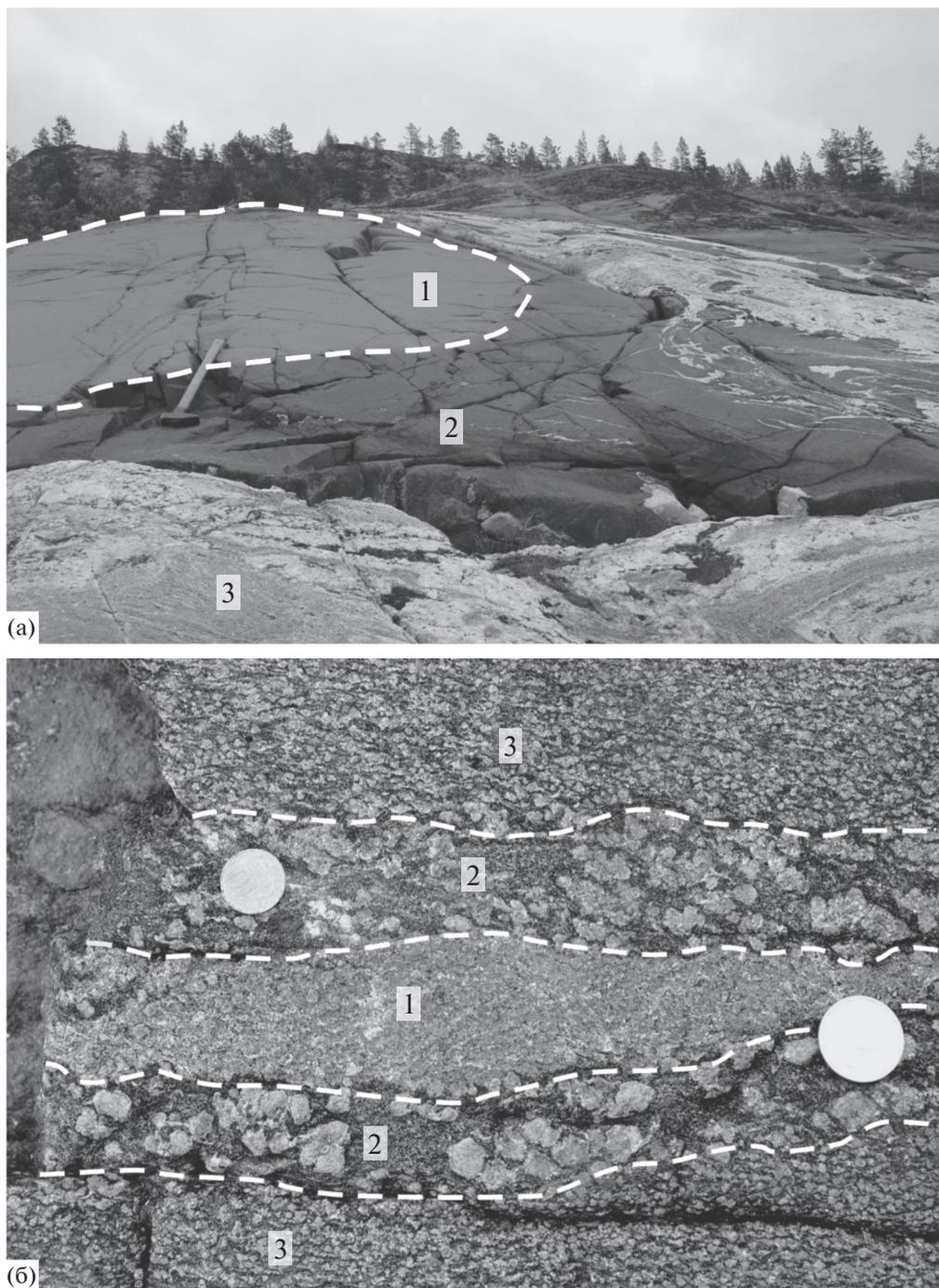
были обнаружены сравнительно недавно (Березин и др., 2013, 2014, 2020; Скублов и др., 2016). Расположенные к северу от них эклогиты в районе Красной губы и на Кемлудских о-вах исследовались более активно (Козловский, Аранович, 2008, 2010; Скублов и др., 2013в; Козловский и др., 2015, 2016, 2020).

**Эклогиты о-вов Сидоров и Илейки.** Зоны эклогитизации в мощных телах базитов представляют собой ритмичное чередование гранат-клинопироксеновых и амфибол-гранатовых прослоев мощностью до 2 см, как правило, ориентированных согласно направлению деформации. По морфологии данных образований можно предполагать их формирование в условиях, соответствующих субсолидусу (что для данного состава пород составляет примерно  $700\text{--}750^\circ\text{C}$ ). Достаточно часто в жилах эклогитов наблюдается директивность, что, вероятно, связано с формированием их в условиях сдвига. В отдельных случаях в центральной части тел базитов встречаются линзовидные обособления гранатитов до 30–40 см по мощности и до 1.5–2 м по простиранию.

На о-вах Илейки зоны развития эклогитов представлены жильными образованиями в телах базитов мощностью до 5 см и протяженностью до 2–3 м. Они часто срезаны наложенными деформациями. Эти зоны эклогитизации, как правило, субсогласны контакту будин и вмещающих гнейсов. В некоторых случаях встречается сетчатая, заполняющая матрикс породы, эклогитизация, в этом случае мощность прожилков не превышает 1 см. Эклогитизированные тела, как правило, интенсивно деформированы с образованием гранат-амфиболовых прослоев мощностью до 2–5 см.

Развитие эклогитов здесь контролируется степенью трещиноватости и проницаемости пород. В случае существенного преобладания пластических деформаций над жесткими породы подвергались преимущественно объемной эклогитизации. В случае пониженной температуры, которая предопределяла жесткий характер деформаций, эклогитизация протекала преимущественно в виде формирования жильных тел небольшой мощности, без образования субсинхронных амфибол-гранатовых кайм.

**Эклогиты о-вов Кишкин и Виченная Луда.** Зоны эклогитизации приурочены преимущественно к центральным частям разбуриваемых основных тел и по мощности могут быть редуцированы до 10–20 см (рис. 2а). Вмещающие породы представлены, как и везде в рассматриваемых местонахождениях, амфибол-биотитовыми гнейсами, часто микроклинизированными. Нередко тела базитов (мощностью до 20–30 м) рассечены телами микроклиновых пегматитов с интенсивной каймой амфиболитизации мощностью до 40 см. Часто в непосредственной близости от тел базитов



**Рис. 2.** Фотографии обнажений на о-вах Керетского архипелага: а) будина эклогитов на о-ве Виченная Луда: 1 – эклогиты, 2 – кайма амфиболизации, 3 – вмещающие гнейсы; б) детализированное фото эклогитов на о-вах Илейки: 1 – эклогитовый прожилок, 2 – крупнозернистый гранатовый амфиболит, 3 – гранатовый амфиболит. Кружки на фото 2б – монеты для масштаба (диаметр около 2 см).

во вмещающих гнейсах встречаются линзы цоизититов размером до  $0.5 \times 2$  м лейкократового облика.

Таким образом, в данном местонахождении эклогиты представляют собой реликтовые образования небольшой мощности, преимущественно

приуроченные к центральным частям тел. Протолит эклогитов, вероятно, представляет собой интенсивно дислоцированный комплекс первично расслоенных интрузий (габбро-анортозитов), которые впоследствии были эклогитизированы, амфиболизированы и рассечены пегматитовыми жилами.

**Эклогиты Пезжострова.** Тела основных пород включены в интенсивно микроклинизированные гнейсы. Размер тел эклогитизированных пород составляет до 20–30 м и более. На контакте с вмещающими гнейсами прослеживается не явно проявленная зона амфиболизации мощностью до 20 см. В матрице микроклиновых гранитогнейсов отмечаются линзы амфиболитов размером до  $0.5 \times 5$  м, а также реликтовые тела ультрабазитов размером до 30 см. Таким образом, на Пезжострове эклогиты в основном представлены редуцированными участками до первых метров в телах основного состава, существенно затронутых процессами наложенной амфиболизации.

**Эклогиты района Красной губы.** Зоны эклогитизации в базитах чаще всего маркируют линейные участки деформаций. Мощность тел эклогитов составляет 5–15 см. Обычно они соседствуют с зонами интенсивной гранатизации мощностью до 30 см. Тела эклогитов рассечены наложенными кварц-полевошпатовыми прожилками мощностью до 5 см с каймой амфиболизации мощностью до 10 см, которые преимущественно маркируют зоны жестких наложенных деформаций (трещин). Таким образом, здесь эти образования являются наиболее поздними относительно как эклогитов, так и субсинхронных им гранатитов.

**Эклогиты Кемлудских о-вов.** Тела базитов интенсивно разбудинированы и рассланцованы с интенсивной амфиболизацией в краевых частях. В центральных частях тел базитов прослеживаются линейные зоны эклогитизации, перемежающиеся с согласными зонами *Amp-Grt-Pl* материала. В большинстве случаев морфология этих образований конформна контактам основного тела и вмещающих гнейсов. Следует отметить, что зоны эклогитизации и синхронной амфиболизации часто формируют внутри рассланцованных тел базитов изоклиальные пологие складки с погружением шарнира практически согласно контакту будины и вмещающих гнейсов. В краевой части тел породы интенсивно амфиболизированы с проявлением линейной мигматизации (мощность кварц-полевошпатовых обособлений до 1.5–3 см), конформной контактам.

Таким образом, можно заключить, что в данном месте изначальная эклогитизация будин основных пород происходила преимущественно в центральных частях тел в зонах интенсивных деформаций при непосредственном проникновении водосодержащего флюида из гранито-гнейсового матрикса, что подтверждается согласным сонахождением участков эклогитов и гранатовых амфиболитов. На заключительном этапе остывания пород формировалась интенсивная безгранатовая кайма амфиболизации вокруг эклогитизированных тел, при небольшом их размере приводящая к преобразованию в амфиболиты.

На основании проведенных наблюдений можно выявить **главные особенности проявления эклогитовых минеральных ассоциаций:**

1. Эклогитизированные тела пород основного и реже – ультраосновного состава могут быть разделены на два основных типа по морфологии. В первом из них эклогитизация породы происходит нацело (далее – “площадная”), во втором же выполняет линейные зоны (далее – “линейная”), которые могут достигать значительной мощности. Линейный тип эклогитизации также хорошо известен, например, в районе Гридино (т.н. Гридинский меланж). В редуцированном случае линейный тип эклогитов выполняет лишь зоны дислокаций (*shear-zone*) и носит локальный характер с сохранением в окружающем матриксе первично магматических (реже – метаморфических) ассоциаций минералов.

2. Размер тел эклогитов существенно различен и определяется несколькими факторами: 1) способом эклогитизации (площадной/линейной); 2) степенью вторичной переработки пород, заключающейся в дезинтеграции и амфиболизации блоков пород. Процесс амфиболизации начинается в приконтактных частях тел с образованием каймы на границе с гнейсовым матриксом, постепенно замещая магматические и/или эклогитовые ассоциации в телах. Именно по этой причине в телах малого размера (будинах) эклогитовые ассоциации не проявлены или наблюдаются в виде реликтов. Особняком стоит неоднократно описанный, например, в районе Гридино, случай эклогитизации даек основного состава, имеющих небольшую мощность. В этом случае сохранность эклогитов может быть даже лучше из-за мелкозернистой структуры и повышенной плотности даек, препятствующей проникновению внутрь тел флюида.

3. Еще одна особенность заключается в том, что в пределах небольших по геологическим меркам участков наблюдается крайне неравномерное проявление эклогитизации пород. Это может быть связано как с отличием по составу протолита, так и степени наложенных деформаций (пластические, жесткие и интегральные). Эта комбинация факторов, включающих варьирующие по составу блоки основных (реже ультраосновных) пород вкуче с наложенными в различной степени деформациями, предопределяет возможность проникновения в породы флюида, преимущественно щелочного состава (Na-содержащего), источником которого, скорее всего, могли служить вмещающие плагиогнейсы.

**О гранатитах и амфиболитах.** Как было указано выше, совместно с эклогитами встречаются гранатиты и амфиболиты (гранатовые). Все они составляют единую в структурном отношении ассоциацию и, соответственно, синхронны по обра-

зованию. Особенно отчетливо это наблюдается в линейном (жильном) типе, поэтому рассмотрим его подробнее. Формирование данного типа эклогитов происходит в условиях субсолидуса пород. Линейная форма образований, приуроченность к зонам деформаций вкуче с наложением деформаций жесткого типа являются их признаками. Условно можно выделить два подтипа, различающихся по масштабу проявления: непосредственно жилы эклогитов и эклогитизация в линейных зонах расщепления. В последнем случае мощность проявления зон амфиболитов и гранатитов существенно меньше, чем в первой. Мощность жил эклогитов составляет до 10 см, по простиранию они прослеживаются до 5 и более метров. Внутренняя структура жил часто имеет элементы директивности (рис. 2б), свидетельствующих о формировании при непосредственном участии сдвиговой тектоники. Внешняя зона жил эклогитов представляет собой зону амфиболитизации с неявными переходами во вмещающую породу. Особенностью является то, что диаметр порфиробласт гранатов в зоне, близкой к эклогитам, в 3–10 раз больше, чем во вмещающих породах. Наблюдениями было установлено, что жилы эклогитов не выходят за пределы будин и находятся внутри них. При проявлении поздних наложенных деформаций жилы эклогитов нередко могут быть деформированы.

Генезис данных образований, как и всего процесса эклогитизации будин основных/ультраосновных пород, связан с реомобилизацией флюида (вероятно, при частичном его притоке из гнейсов) в объеме пород, находящихся в условиях субсолидуса и при непосредственном участии деформаций. На основании наблюдений можно предположить следующую модель формирования жильных эклогитов:

1. проникновение в трещину флюида, вероятно,  $H_2O$ –Na-состава и формирование на фронте замещения амфиболовой зоны;
2. при дальнейших деформациях и раскрытии трещин формируется центральная – эклогитовая часть жилы.

В некоторых случаях к приведенной выше модели могут добавляться незначительные зоны гранатизации и реже – плагиоклазитизации. Из минералогических особенностей эклогитовых жил можно отметить частое присутствие обогащенного хлором скаполита. Однако мощность данных образований крайне незначительна.

Таким образом, формирование тел и зон эклогитов можно рассматривать как процесс, включающий метасоматическое замещение пород при участии флюида и деформаций.

### Минеральные включения в эклогитах

Ниже приводится критический анализ результатов по исследованию минеральных включений, поскольку во многом именно на основе минеральных включений рядом авторов были сделаны выводы о последовательности и параметрах метаморфических событий при образовании эклогитов БПП (Минц, Докукина, 2020; Mints, Dokukina, 2020).

Авторы (Минц, Докукина, 2020, рис. 5 и 9, текст на стр. 160; Mints, Dokukina, 2020, page 7, Fig. 5 c–d) рассматривают “пиллоу-лавы” как свидетельство доэклогитовой истории пород, однако не рассматривается вариант их позднего формирования в зоне дробления габброидов с синхронной переработкой флюидами. Здесь же говорится, что “...В эклогитах – меланократовых метагабброноритах в нескольких позициях внутри хромистой шпинели обнаружены включения Cr-содержащего диаспора... Присутствие диаспора свидетельствует, что породы, вовлеченные в погружение, могли начинать этот путь непосредственно с поверхности океанского острова. В том же образце был обнаружен сапонит (смектит) (рис. 9). Сапонит также обычен в породах морского дна...”. Описанное присутствие диаспора внутри хромистой шпинели весьма примечательно, однако вызывает некоторое недоумение. Во-первых, речь идет о габброноритах, т.е. полнокристаллических породах, которые никак не могли быть на “...поверхности океанского острова...”. Во-вторых, диаспор – это водосодержащий минерал, типичный для глиноземистых пород. Его присутствие в виде включений в хромистой шпинели требует, как минимум, смены “водной” обстановки на “сухую” в течение крайне малого промежутка времени с повышением температуры от примерно 500°C (для 15 кбар) до более 800°C, через область стабильности корунда, что при данном составе габброноритов и незначительной величине активности воды крайне маловероятно.

Этими же авторами (Минц, Докукина, 2020, стр. 162, рис. 8; Mints, Dokukina, 2020, page 8, Fig. 6b) рассмотрено “...Свидетельство последовательных стадий доэклогитового метаморфизма в обстановках спредингового хребта, океанского дна и зоны субдукции. Включения доэклогитовых минералов в лагуне атоллового граната из симплектитового эклогита...”. Ассоциация пумпеллеита (*Pmp*), хлорита (*Chl*), титанита, актинолита и роговой обманки в виде включений в гранате (*Grt*), в случае ее равновесности, стабильна при параметрах не выше 390°C и 8 кбар. При более высоких температурах пумпеллеит распадается по реакции  $Pmp \rightarrow cZo + Grt + Chl + Qz + H_2O$  (Schiffman, Liou, 1980). Как видно на фотографии, клиноцоизит (*cZo*) в ассоциации отсутствует, а высокая железистость граната совместно с

магнезиальной роговой обманкой ставит под сомнение проградный характер реакций. Кроме того, составы граната, плагиоклаза и роговой обманки, приведенные в таблице 19.1 первоисточника (Konilov et al., 2011), не позволяют оценить условия начала захвата “включения” гранатом из-за неравновесности фаз; приближенные оценки методом мультиравновесной термобарометрии TWQ (Berman, 1988) по  $Hbl + Pl$  минеральной паре составляют около 400°C и 3 кбар по давлению, что вполне согласуется с нашими доводами, приведенными выше. Следовательно, “...Свидетельство последовательных стадий доэклогитового метаморфизма...” не подтверждено достаточно убедительно.

Также в работах (Минц, Докукина, 2020, стр. 162, рис. 9; Mints, Dokukina, 2020, page 8, Fig. 6d) изображено “...прорастание сапонита и шпинели в окружении низко-Al роговой обманки...”. На изображении в проходящем свете отчетливо видны зеленые (шпинель – герцинит) и бурые зерна – сапонит (по интерпретации авторов комментируемой статьи – “срастание”). Обращаясь к первоисточнику данных (Konilov et al., 2011) – таблице 19.3, приведенный анализ шпинели действительно вполне соответствует ее петрографическому определению. Однако высокий рельеф и характер спайности у “бурой” фазы идентичен таковому у шпинели. Общеизвестно, что показатель преломления шпинелей такого состава составляет 1.7–1.8, у сапонита (группа смектита) – 1.5–1.6. Твердость (оптически выражающаяся в рельефе) у этих фаз отличается еще больше – 7.5–8 у шпинели и 1.5–2 – у сапонита. Исходя из этих параметров, можно предположить, что срастание “сапонита” со шпинелью есть не что иное, как зерна шпинели с разным составом (ряд герцинит–плеонаст). К сожалению, отсутствие изображений с введенным анализатором и местоположения точек микроанализа не позволяют однозначно убедиться в корректности идентификации вышеописанных фаз. Следует отметить и термодинамически проблематичное сонахождение шпинели и сапонита. Здесь же, на рис. 9б мы видим “...обрастание сапонита керолитом...” как пример “...доэклогитового метаморфизма...”, но гораздо проще интерпретировать данное соотношение как процесс замещения ромбического (магматического) пироксена сапонитом, а затем и керолитом. Такие процессы неоднократно описаны при регрессивных изменениях основных пород. Кроме того, маловероятно, что такие фазы с ОН-группами как диаспор, сапонит и керолит остались “свежими” при последующих эклогитовых и гранулитовых метаморфизмах (интерпретация последовательности событий – по авторам рассматриваемой статьи), хотя их ассоциация с амфиболом говорит об обратном.

### Включения в цирконе

В работах (Минц, Докукина, 2020, стр. 163 и 167; Mints, Dokukina, 2020, page 7) характеристика микровключений в цирконе дана на основе известных публикаций (Каулина и др., 2010; Li et al., 2017, 2018). При этом все приведенные минералы не характеризуют условия эклогитовой фации – они, напротив, свидетельствуют о насыщении системы водой и углекислотой, а также REE (присутствие обогащенного REE минерала группы эпидота – алланита). Последнее находит логическое объяснение, так как палеопротерозойские пегматиты, секущие эклогиты (например, известный карьер Куру-Ваара) весьма насыщены алланитом (кристаллы последнего достигают до 1 м в длину). Таким образом, версия (Li et al., 2017, 2018) о захвате отмеченных минералов в процессе роста циркона при участии флюидов кажется более правдоподобной. Далее (стр. 167), проводя интерпретацию магматических ядер циркона с возрастом около 2.9 млрд лет, авторы указывают на наличие включений, отвечающих параметрам пренит-пумпеллитовой фации метаморфизма, оценивая значения температуры в 850°C. Остается неясной причина стабильности водосодержащих фаз при такой значительной температуре и крайне малой активности воды.

Авторами (Минц, Докукина, 2020, стр. 184; Mints, Dokukina, 2020, page 7) указывается на присутствие в цирконе расплавных включений (по (Li et al., 2017)) с интерпретацией “...Минеральные реакции, предшествовавшие пиковым  $PT$ -параметрам, протекают в субсолидусном состоянии. Петрологическими исследованиями ... установлено, что  $PT$ -траектория погружения пересекает линию “влажного” солидуса уже в поле гранат-амфиболитовой фации.” В качестве доказательства приводится утверждение, что “Участие парциального расплава в минеральных реакциях подтверждается наличием расплавных включений в пористых цирконах.” Таким образом, расплавные включения являются свидетелями эклогитовой фации с частичным плавлением. Обращаясь к первоисточнику (стр. 277, табл. 6 в (Li et al., 2017)) для образца эклогитов UzS-2 включения установлены как в ядре, так и в кайме, а в образце UzS-5 – только в ядре циркона. Как видно из данных анализа, составы включений пересыщены  $SiO_2$  и могут быть представлены как компоненты системы  $Qz-Ab-An$ . В ядре циркона расплавные включения обогащены натрием (около 5–6 мас. %  $Na_2O$ ) относительно включений в каймах зерен (около 1–2 мас. %  $Na_2O$ ). Отличительной характеристикой состава стекла в кайме циркона также является незначительное количество  $K_2O$  (около 3 мас. %). Предварительные оценки по простым системам Na-силикатных стекол (Sanditov, 2016; Zanotto, Cassar, 2017) поз-

воляют ограничить температуру “стеклования” сверху в 810–820°C, а нижний предел “стеклования” расплавов (по (Mills, 2011)) составляет 675–645°C.

Авторами (Минц, Докукина, 2020; Mints, Dokukina, 2020) утверждается, что рассмотренные выше расплавные включения в цирконах – свидетели эклогитовой фации. Этому утверждению противоречит наличие в цирконе включений альбита и кварца наряду с расплавленными включениями похожего на отмеченные минералы состава, при отсутствии включений жадеита. Последнее может означать, что условия их равновесия были в области солидуса системы  $Qz-Ab-An (+H_2O)$ , в поле стабильности альбита, определяемой реакцией  $Ab = Jd + Qz$ . Столь “кислые” составы стекол имеют значительную вязкость ( $\lg \eta \sim 8$  по (Mills, 2011)) и сильно обогащены водой (до 6 мас. % по (Holtz et al., 2001)), что отвечает значениям давления не выше 3–8 кбар (Silver, Stolper, 1985).

Рассматривая изложенные выше особенности расплавных включений в генетическом аспекте, можно предположить, что формировались они в интервале температур 650–800°C и при давлении в пределах 3–8 кбар. Учитывая, что для сохранности расплавных включений необходимо относительно быстрое переохлаждение расплава, можно с большой долей уверенности утверждать, что при проградном сценарии эволюции пород, предполагаемом авторами статьи, это невозможно. Здесь стоит снова обратить внимание на отсутствие реакционных кайм и раскристаллизации у расплавных и минеральных включений, которые непременно должны присутствовать, так как на эклогиты накладывался, согласно авторам рассматриваемой статьи, архейский гранулитовый и палеопротерозойский гранулитовый и амфиболитовый этапы метаморфизма.

По нашему мнению, расплавные включения не являются однозначным свидетельством присутствия расплава на эклогитовом этапе архейского возраста. Одним из наиболее вероятных вариантов их генезиса является (по (Li et al., 2017)) проникновение по микротрещинам щелочного флюида, инициируемого пегматитами, возраст которых определен как палеопротерозойский (около 1840 млн лет (Скублов и др., 2010а, 2011б)).

## ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВОЗРАСТА

**Обоснование возраста эклогитов.** Переходя собственно к обоснованию авторами (Минц, Докукина, 2020; Mints, Dokukina, 2020) архейского возраста эклогитов БПП, следует особенно отметить первую фразу авторов в этом разделе, что “собственно эклогитовые цирконы в эклогитах Салмы не были обнаружены” (Минц, Докукина,

2020, стр. 183; Mints, Dokukina, 2020, page 23). То есть, эклогиты есть, а цирконов, отвечающих высокобарическому метаморфизму, полностью преобразовавшему облик протолита, в них нет (!). Для коровых эклогитов из всех регионов Земли, датированию которых посвящены сотни публикаций, такая ситуация отмечена впервые. Тогда это какая-то уникальная особенность салминских эклогитов, или проблема все-таки заключается в авторской интерпретации результатов датирования эклогитов БПП, которое массово выполнялось как нами (авторами данного обзора), так и нашими оппонентами, поддерживающими точку зрения об архейском возрасте эклогитового метаморфизма в БПП. На основании каких данных авторами комментируемой статьи был сделан вывод об архейском возрасте салминских эклогитов? В следующем предложении авторы дают ответ на этот вопрос – “Результаты U-Pb и Lu-Hf датирования цирконов из эклогитов и из секущей жилы плагиогранитного состава дали основание для заключения, что океаническая кора была субдуцирована и подверглась эклогитовому метаморфизму между 2.87 и 2.82 млрд лет.” (Минц, Докукина, 2020; Mints, Dokukina, 2020).

Прежде чем прокомментировать это утверждение, отметим, что “секущая жила” (в ранних работах авторов она названа “адакитовой жилой” (Розен и др., 2008; Mints et al., 2010)), по нашим полевым наблюдениям, не сечет эклогиты. Это сегрегация лейкократового материала, своего рода “выплавка” – результат частичного плавления эклогитов, не выходящая за пределы тела эклогитов. Время ее образования, в равной степени, могло предшествовать эклогитовому метаморфизму или быть с ним одновременным.

**Hf-изотопная система.** Начнем с того, что Lu-Hf (метода) датирования циркона, на который ссылаются авторы комментируемой статьи (Минц, Докукина, 2020), нет. Есть исследование изотопной системы Hf в цирконах как основном минерале-концентрате этого элемента (т.н. Hf-систематика), которое позволяет рассчитать модельный возраст для магматической популяции циркона – это время отделения от мантийного источника расплава, из которого потом кристаллизовался магматический циркон, и изотопные характеристики этого расплава (известный параметр  $\epsilon_{Hf}$  – степень отклонения изотопного отношения Hf в цирконе от модельного). Эти параметры не дают нам никакой информации о возрасте реальных геологических процессов, за исключением ограничения возраста магматической кристаллизации “снизу” модельным возрастом. При этом полученные изотопно-геохимические характеристики по Hf имеют смысл только в случае ненарушенности изотопной системы.

При метаморфизме в результате флюидного воздействия в породе привносится значительное количество радиогенного Hf и отношение  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  скачкообразно увеличивается. Особенно это заметно на графике в координатах U-Pb возраст –  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ . Такой график для салминских эклогитов был приведен в работе (Mints et al., 2010) и повторен в рассматриваемых статьях (Минц, Докукина, 2020, стр. 190, рис. 34а; Mints, Dokukina, 2020, page 32, Fig. 35a) – практически неизменное с отметки возраста около 2.9 млрд лет  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  отношение демонстрирует всплеск на отметке U-Pb возраста около 1.9 млрд лет. Интерпретация его следующая (в подписи к рис. 34а): “около 1.9 млрд лет зафиксирована “мгновенная” добавка в цирконе радиогенного  $^{176}\text{Hf}$ , который мог высвободиться *только* (курсив наш) в результате перекристаллизации длительное время существовавшего архейского граната”. Эта фраза очень хорошо характеризует стиль авторов “смешивать” очевидный факт (рост в цирконе радиогенного  $^{176}\text{Hf}$ ) с недоказанными предположениями (возраст граната и его потенциальный вклад в бюджет Hf в цирконе). Где же доказательства, что возраст граната архейский? Какими изотопными методами датирования граната пользовались авторы (Минц, Докукина, 2020; Mints, Dokukina, 2020), чтобы так уверенно утверждать про его возраст? Сколько в гранате находилось Hf (как элемента, так и радиогенного изотопа) до момента его “высвобождения”? Почему даже не рассматривается возможность кристаллизации граната именно во время свекофеннского метаморфизма с возрастом 1.9 млрд лет? Почему именно гранат ответственен за резкий скачок содержания радиогенного Hf в цирконе? Почему в качестве источника дополнительного количества радиогенного Hf исключается внешний флюид?

Давайте предположим, совместно с авторами (Минц, Докукина, 2020; Mints, Dokukina, 2020), что гранат все-таки кристаллизовался в архейское время. Измеренное содержание Hf в гранатах из салминских эклогитов не превышает 0.1 ppm (TIMS метод).  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  отношение в нем варьирует от 0.306 до 0.317 (Хервартц и др., 2012). Нестранно рассчитывать, с учетом природного соотношения изотопов гафния (5.3% для  $^{176}\text{Hf}$  и 18.6% для  $^{177}\text{Hf}$ ), что содержание радиогенного изотопа  $^{176}\text{Hf}$  (возникшего путем альфа-распада из  $^{176}\text{Lu}$ ) в гранатах не может превышать на сегодняшний день 0.0006 ppm. 1.9 млрд лет назад содержание радиогенного изотопа  $^{176}\text{Hf}$  в гранатах было еще меньше и составляло не более 0.0002 ppm. Было бы ошибочным упрощением считать, что весь гафний, который присутствует в гранатах – это продукт радиоактивного распада лютеция.

Теперь рассмотрим циркон. В каймах с возрастом около 1.9 млрд лет рост  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  отноше-

ния, по сравнению с ядрами магматического генезиса, достигает 0.001 (Минц, Докукина, 2020, стр. 190, рис. 34а; Mints, Dokukina, 2020, page 32, Fig. 35a). Содержание Hf в магматических ядрах всего лишь около 5000 ppm, а в каймах оно достигает 9000 ppm (Скублов и др., 2010а, 2011б). Если рассматривать каймы циркона как частично перекристаллизованные ядра, то при этом процессе было привнесено не менее 4000 ppm Hf, что в 40000 раз (!) превышает его содержание в гранате. Эта оценка увеличится более чем вдвое, если считать каймы циркона новообразованными, без перекристаллизации ядер. Гипотетически перекристаллизация даже всего существующего в породе граната не в состоянии обеспечить такой скачок содержания гафния во флюиде. Отдельно стоит отметить, что совершенно непонятен механизм, который заставит элемент мигрировать из минерала, где содержание его крайне мало, в минерал-концентратор этого элемента. Обычно при метаморфизме в случае закрытой системы происходит выравнивание как градиентов концентраций, так и изотопных отношений (т.н. переуравновешивание изохроны). Обратный, по сути, процесс, который предлагают авторы (Минц, Докукина, 2020; Mints, Dokukina, 2020), подобен осмотическому и требует серьезного обоснования и подкрепления фактическим материалом.

Также возможно оценить количество привнесенного в палеопротерозойский циркон радиогенного изотопа  $^{176}\text{Hf}$ , которое привело к увеличению  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  отношения на 0.001 (Минц, Докукина, 2020, стр. 190, рис. 34а; Mints, Dokukina, 2020, page 32, Fig. 35a). Ориентировочные расчеты показывают, что в цирконе архейского возраста содержание  $^{176}\text{Hf}$  составляет около 260 ppm при общем содержании Hf около 5000 ppm. В цирконе палеопротерозойского возраста с общим содержанием Hf около 9000 ppm и  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  отношением около 0.282 содержание  $^{176}\text{Hf}$  оценивается уже как 470 ppm. Прирост радиогенного изотопа  $^{176}\text{Hf}$ , даже с учетом всех возможных погрешностей, не меньше 200 ppm. Это количество в  $10^6$  (!) раз больше, чем мог бы обеспечить гранат.

Таким образом, как на элементном, так и на изотопном уровне вклад метаморфического граната в эволюцию Hf-изотопного отношения в цирконе из эклогитов ничтожен. Доказательства архейского возраста граната из салминских эклогитов у авторов комментируемой статьи просто отсутствуют. Возвращаясь к графику в координатах U-Pb возраст –  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  отношение (Минц, Докукина, 2020, стр. 190, рис. 34а; Mints, Dokukina, 2020, page 32, Fig. 35a) дополнительно отметим, что исследователи из лаборатории GEMOC (Австралия), выполнявшие эти аналитические работы, четко выразили свою позицию по поводу как количества и возраста метаморфических со-

бытий для салминских эклогитов, так и причин увеличения  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  отношения в цирконе (O'Reilly et al., 2008). Приведем эту цитату дословно: “However, the Hf-isotope system of zircons is remarkably resistant to change, partly because zircon itself is so robust, and partly because zircon typically controls the Hf budget of the host-rock making it difficult to change the isotopic composition of a pre-existing zircon grain. Thus, zircon grains that have simply lost Pb during post-magmatic events will retain their Hf-isotope composition. Zircons that are newly grown during a metamorphic event will tend to incorporate more radiogenic Hf...” (page 985–986, O'Reilly et al., 2008). В подрисуночной подписи (page 986, Fig. 3) эти же авторы объясняют разброс точек вдоль конкордии от возраста магматического протолита эклогитов до возраста палеопротерозойского метаморфизма не как следствие нескольких метаморфических событий, а как процесс потери радиогенного свинца под воздействием единственного метаморфического события свекофеннского возраста (“However, the uniform Hf-isotope compositions are more consistent with non-zero Pb loss (probably at ca 1.8 Ga) from a ca 2.8 Ga population, leading to spurious  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ages”, O'Reilly et al., 2008). Поэтому данные об изотопном составе Hf в цирконе опровергают предположения авторов (Mints, Dokukina, 2020) об архейском возрасте эклогитового метаморфизма, никак не подкрепленные прямыми изотопно-геохимическими и геохронологическими определениями.

**Геохимия циркона.** Авторы (Минц, Докукина, 2020; Mints, Dokukina, 2020) пытаются “датировать” эклогитовый метаморфизм с помощью спектров REE в цирконе, привязывая появление положительной Eu-аномалии, указывающей, по их мнению (стр. 184; page 26), на “фракционирование плагиоклаза”, к высокобарическому метаморфизму. Авторы предполагают “перекристаллизацию мафитовой магматической породы (плагиоклаз + клинопироксен) с образованием эклогитовой ассоциации “гранат + омфациит”. Пористый циркон в ходе реакций растворения–переосаждения захватывает высвобождающийся Eu”. Во-первых, предложенную метаморфическую реакцию исчезновения плагиоклаза фракционированием назвать никак нельзя. Фракционирование – это процесс удаления минеральной фазы из системы. Поскольку плагиоклаз обогащен Eu ( $\text{Eu}^{2+}$ , имеющий близкий ионный радиус с Sr, легко входит совместно с последним в кристаллическую решетку плагиоклаза по закону камуфлированного изоморфизма, замещая кальций), то после его фракционирования (удаления) в системе, и соответственно в составляющих ее минеральных фазах, будет фиксироваться отрицательная Eu-аномалия, а не положительная (Schaltegger et al., 1999). Точно такой же эффект

отрицательной Eu-аномалии будет наблюдаться в минералах в случае опережающей или одновременной кристаллизации плагиоклаза. Плагиоклаз будет “забирать” значительную часть бюджета Eu в породе, что приведет к появлению в существующих с ним минералах, в том числе и в цирконе, отрицательной Eu-аномалии (Hoskin et al., 2000; Hoskin, Schaltegger, 2003; Bingen et al., 2004). Нельзя исключать и ситуацию дефицита Eu в целом. На появление Eu-аномалии в цирконе также оказывают влияние окислительно-восстановительные условия. Вхождение в кристаллическую решетку циркона более крупного  $\text{Eu}^{2+}$  (ионный радиус 1.25 Å) затруднено по сравнению с меньшим по размерам  $\text{Eu}^{3+}$  (1.066 Å), поэтому величина отрицательной Eu-аномалии зависит от  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  отношения, определяемого редокс-параметрами в процессе кристаллизации (Bingen et al., 2004). Однако  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  отношение в породе в целом, количество  $\text{Eu}^{2+}$  или кристаллизация других фаз не являются единственными факторами, определяющими величину Eu-аномалии в цирконе (Schulz et al., 2006). Величина отрицательной Eu-аномалии находится в сильной положительной корреляции с содержанием Y в цирконе (Belousova et al., 2002). Уменьшение величины отрицательной Eu-аномалии, вплоть до ее исчезновения, является характерной чертой метаморфического циркона с Th/U отношением меньше 0.01 по причине изоморфного вхождения (8) $\text{Eu}^{3+}$  (1.066 Å) в позицию (8)Th $^{4+}$  (1.05 Å) в кристаллической структуре циркона (Rubatto, 2002). И наоборот, отрицательная Eu-аномалия в цирконе лучше проявляется в породах с высоким содержанием Th или в случае с высокотермическим или высокоурановым цирконом из гранитоидов (Belousova et al., 2002).

Положительная Eu-аномалия менее характерна для циркона. В основном она встречается в цирконе т.н. гидротермально-метасоматического типа, кристаллизовавшегося из флюида или, что встречается реже, из флюидонасыщенного расплава. Характерной особенностью состава такого циркона является повышенное содержание LREE, приводящее к выполаживанию всего спектра REE с исчезновением или редуцированием положительной Ce-аномалии, исчезновением отрицательной Eu-аномалии или смена ее знака на положительный, крайне низкое Th/U отношение, значительное количество неформульных элементов-примесей (таких как Ca, Sr, Ba, Ti) (Levkii et al., 2009; Скублов и др., 20136). Внутренняя структура циркона этого типа часто характеризуется пористым строением, темной окраской в CL и BSE изображении, ростовая осцилляционная зональность в нем отсутствует. Геохимические особенности циркона гидротермально-метасоматического типа, по всей видимости, унаследованы от

состава флюида. Аналогичные недифференцированные (обогащенные LREE) спектры распределения REE с положительной Eu-аномалией были установлены для современных морских гидротермальных флюидов (Bau, Dulski, 1999; Craddock et al., 2010), в современных вулканогенных гидротермальных системах (Карпов и др., 2013). Степень положительной Eu-аномалии во многом определяется кислотно-щелочным режимом, доминирующим над окислительно-восстановительными условиями. Пористые зерна циркона, которые лежат в основе построений авторов (Минц, Докукина, 2020; Mints, Dokukina, 2020), по всем признакам – как внутреннему строению, так и особенностям состава, относятся к гидротермально-метасоматическому типу. Положительная Eu-аномалия в них, как показано выше, унаследована от флюида и никак не может служить признаком эклогитизации базитов с исчезновением плагиоклаза.

*Комплексный изотопно-геохимический подход  
к датированию эклогитов*

**Lu-Hf и Sm-Nd системы.** Как было детально рассмотрено в диссертационном исследовании А.Е. Мельника (2015), при решении проблемы возраста эклогитов, наряду с U-Pb локальным датированием циркона в сочетании с изучением его геохимических особенностей в той же точке (Rubatto, 2002; Liu et al., 2012; и др.), как правило, при датировании эклогитовых парагенезисов (гранат + омфациит) используют Sm-Nd и Lu-Hf методы (например, Kylander-Clark et al., 2007; Cheng et al., 2008, 2009). Данный подход, в отличие от датирования акцессорных минералов, зачастую позволяет наиболее точно определить временные рамки непосредственно эклогитового метаморфизма (Cheng et al., 2009). Стоит отметить, что для корректной интерпретации результатов комплексного Sm-Nd и Lu-Hf датирования также необходимо детальное изучение характера распределения как главных, так редких и редкоземельных элементов в кристаллах граната – основополагающего для эклогитов минерала-геохронометра.

Гранат – один из двух главных (наряду с омфациитом) породообразующих минералов эклогитов, который в метаморфических породах средних и высоких ступеней метаморфизма является основным минералом-концентратором Y, HREE (в особенности Lu) (Otamendi et al., 2002; Lapen et al., 2003; и др.). Для метаморфических гранатов зачастую характерна резко выраженная зональность как по главным элементам (Mg, Mn, Fe, Ca) (например, Cheng et al., 2007, 2008, 2009), так и по редким (Otamendi et al., 2002 и ссылки в этой работе). Изучение химической зональности в метаморфических гранатах дает ключ к установлению термодинамического тренда метаморфизма, опре-

делению характера эволюции флюида при метаморфизме и корректной интерпретации результатов Sm-Nd и Lu-Hf датирования (Cheng et al., 2007; Endo et al., 2009).

Как следует из литературного обзора в работе (Мельник, 2015), применительно к проблеме интерпретации результатов комплексного Lu-Hf и Sm-Nd датирования важен тот факт, что проградной ростовой зональности по главным элементам (колоколообразное распределением Mn и чашеобразное – Mg вдоль профиля, проведенного через центр кристалла граната) в метаморфических гранатах соответствует ярко выраженная зональность по Lu, который концентрируется в ядрах граната, в отличие от Hf, Sm и Nd, как правило, обладающих практически плоским профилем распределения от центра к краю проградно-зональных зерен граната (Lapen et al., 2003). В общем случае такое распределение как главных (Mg, Mn), так и редких элементов (Lu, Sm, Nd, Hf) в проградно-зональных гранатах подчиняется модели Релеевского фракционирования (Hollister, 1966; Otamendi et al., 2002; Lapen et al., 2003). Преимущественная концентрация Lu в ядрах граната указывает на то, что результаты Lu-Hf датирования соответствуют возрасту ядерной части граната, т.е. – этапу начального роста этого минерала; равномерное же распределение Sm вдоль профиля или незначительная концентрация Sm в краевой части граната (Skora et al., 2006; Schmidt et al., 2008) означает, что результаты Sm-Nd датирования отражают время более позднего роста граната, по сравнению с результатами Lu-Hf датирования (Lapen et al., 2003).

В работе (Мельник, 2015) отмечается, что важным вопросом, решение которого позволит более точно и однозначно интерпретировать результаты комплексного Sm-Nd и Lu-Hf датирования эклогитов, является вопрос температуры закрытия Sm-Nd и Lu-Hf систем, преимущественно, в гранатах. Большинство авторов полагают, что температура закрытия Sm-Nd системы отвечает значению <700°C (Mezger et al., 1992; Dutch, Hand, 2010). Для мантийных ксенолитов (эклогитов и гранатовых пироксенитов) было установлено значение температуры закрытия Sm-Nd системы ~850°C (Shu et al., 2014).

Преимуществом Lu-Hf системы, в сравнении с Sm-Nd, что делает ее более привлекательной для датирования эклогитов, является более высокая температура закрытия (Scherer et al., 2000). По современным данным, температура закрытия Lu-Hf системы оценивается как >850°C (Schmidt et al., 2011). Для мантийных эклогитов и гранатовых пироксенитов значение температуры закрытия Lu-Hf системы оценивается в 920°C (Shu et al., 2014).

Для проверки правильности вывода о свекофенском времени эклогитового метаморфизма в БПП, установленного по цирконам с учетом их геохимических особенностей (Скублов и др., 2010а, 2011б, 2012), нами было проведено Lu–Hf датирование для эклогитов северо-западной части БПП (месторождение Куру-Ваара) и района Гридино по гранату, клинопироксену и породе в целом, результаты которого также показали возраст около 1.9 млрд лет (Хервартц и др., 2012). Близкие значения возраста 1.96–1.92 млрд лет были получены независимыми исследованиями Lu–Hf методом для проградной стадии эклогитового метаморфизма в районе Гридино (Yu et al., 2019).

Для салминских эклогитов было показано, что гранаты обладают проградной зональностью с пиком содержания Lu в центре зерен (Мельник, 2015; Melnik et al., 2021). Соответственно, Lu–Hf возраст гранатов отражает время кристаллизации прежде всего центральной части зерен. При этом, Sm–Nd изохронный возраст ( $Grt + Cpx + WR$ ) эклогитов северо-западной части БПП также имеет значение около 1.9 млрд лет (Мельник и др., 2013). Значение возраста гранатов по Sm–Nd изотопной системе отражает скорее возраст основного объема зерен (включая краевые части), учитывая характер зональности гранатов по Sm и Nd (Мельник, 2015; Melnik et al., 2021). Эти данные свидетельствуют об одноактности кристаллизации гранатов и относительной кратковременности данного события. В случае гипотетической перекристаллизации гранатов проградная зональность по главным элементам и HREE, включая Lu, была бы “затерта” наложенным метаморфизмом с температурами не ниже верхов амфиболитовой фации. В случае длительного протекания свекофенского метаморфизма с возрастом около 1.9 млрд лет, который мы рассматриваем как эклогитовый, значения возрастов гранатосодержащих парагенезисов по Lu–Hf и Sm–Nd изотопным системам не совпадали бы по причине разных температур закрытия для этих систем.

Сторонники гипотезы архейского возраста беломорских эклогитов (Mints et al., 2010, 2014; Shchipansky et al., 2012; Balagansky et al., 2015) отвергают интерпретацию полученных Sm–Nd и Lu–Hf методами по  $Grt$  и  $Cpx$  свекофенских значений возраста (около 1.9 млрд лет) как возраст эклогитового метаморфизма. Значения возраста около 1.9 млрд лет, полученные этими методами, интерпретируются ими как время “перезагрузки” Sm–Nd и Lu–Hf изотопных систем при инфильтрации флюида при амфиболитовом метаморфизме на завершающем этапе Лапландско-Кольской орогении (Balagansky et al., 2015). При этом минералы, по которым проводилось комплексное Sm–Nd и Lu–Hf датирование ( $Grt$  и  $Cpx$ ) считаются полностью перекристаллизованными и по

своим Sm–Nd и Lu–Hf характеристикам не отвечающими этапу эклогитового метаморфизма. Устойчивость же Lu–Hf системы подвергается сомнению из-за “неясной” температуры закрытия системы в гранате (Mints et al., 2014; Mints, Dokukina, 2020).

**Изотопно-геохимическая характеристика циркона.** В результате обобщения (Скублов и др., 2012) всех доступных данных (около 900 индивидуальных прецизионных локальных анализа) по составу циркона из эклогитовых комплексов мира выявлены общие закономерности, заключающиеся в аномально пониженном содержании Th (в среднем не больше 3 ppm) и величины Th/U отношения (в среднем 0.03), значительно пониженном содержании всего спектра REE (до 22 ppm) и, особенно, LREE (менее 2 ppm), пониженном содержании Y (в среднем 34 ppm), U (100 ppm), P (41 ppm) и повышенным – Hf (в среднем 11 400 ppm). Спектр распределения REE в цирконе из эклогитов отличается четко выраженным пологим распределением HREE; отсутствием или слабо выраженной отрицательной Eu-аномалией; сильно редуцированной положительной Ce-аномалией (Ce/Ce\* в среднем 11); “корытообразным” провалом в легкой части спектра REE, достигающим до появления отрицательной Nd-аномалии.

Вышеперечисленные закономерности позволяют уверенно отличать циркон, образованный в процессе эклогитового метаморфизма, от циркона магматического генезиса и циркона других (амфиболитовой и гранулитовой) фаций метаморфизма с меньшей величиной давления. Причина появления геохимических особенностей состава циркона из эклогитов традиционно увязывается с совместной кристаллизацией с гранатом – минералом-концентратором HREE и Y (Rubatto, 2002; Rubatto, Hermann, 2007; и др.). Однако только присутствие граната не объясняет резкой обедненности циркона LREE и другими редкими элементами. К тому же, циркон, ассоциирующий с гранатом в породах амфиболитовой фации, обеднен Y и HREE в меньшей степени, чем циркон из эклогитов (Скублов и др., 2009). Отсутствие отрицательной Eu-аномалии обычно объясняется безплагиоклазовым парагенезисом эклогитов, поскольку плагиоклаз забирает в себя значительную часть Eu в породе по “камуфлированной” схеме изоморфизма совместно с Sr. Но сопоставление циркона из эклогитов-метабазитов (в отсутствие плагиоклаза) и из гнейсов, испытавших метаморфизм эклогитовой фации, не устанавливает значимых различий по величине Eu-аномалии (Eu/Eu\*). Для циркона из эклогитов обеих групп наблюдается отсутствие или слабо выраженная отрицательная Eu-аномалия (Скублов и др., 2012). В качестве причины обедненности циркона из эклогитов Th и LREE и аномальности их спек-

Таблица 1. Основные этапы эволюции эклогитов БПП

Опорный участок	Возраст протолита, млн лет (U-Pb, Zrn)	Возраст эклогитов, млн лет (метод датирования)	Возраст наложенных процессов, млн лет (метод датирования)	Источники
Куру-Ваара	2880 2440	1880–1910 U-Pb, Zrn 1900 Sm-Nd, Lu-Hf, Grt	1870 U-Pb, Tin 1840 U-Pb, Zrn 1840 Sm-Nd, Grt	Скублов и др., 2010а, б, 2011б, 2013а, 2014; Skublov et al., 2011; Хервартц и др., 2012; Мельник и др., 2013, 2014; Melnik et al., 2021
Гридино	>2700 ~2400 ~2120	1880–1900 U-Pb, Zrn 1890–1910 Sm-Nd, Lu-Hf, Grt	1875 U-Pb, Zrn	Скублов и др., 2011а, 2013а, 2014; Березин и др., 2012; Хервартц и др., 2012; Skublov et al., 2020
Керетский архипелаг	2480 2390	1890 U-Pb, Zrn 1890–1900 Sm-Nd, Lu-Hf, Grt	1870 U-Pb, Zrn	Хервартц и др., 2012; Березин, Скублов, 2014
Красная Губа	2180	1880–1890 Sm-Nd, Lu-Hf, Grt	1840–1850 U-Pb, Zrn, Tin	Хервартц и др., 2012; Скублов и др., 2013б
Пежостров	2210	1945 Sm-Nd, Grt	–	Скублов и др., 2016

тров REE в части Pг и Nd, иногда выдвигается одновременность кристаллизации с клиноцоизитом в ходе метаморфизма эклогитовой фации (Bingen et al., 2004; и др.). Рядом авторов обстановка кристаллизации “нового” метаморфического циркона, или перекристаллизации ранее образованного магматического циркона в условиях эклогитовой фации метаморфизма рассматривается в качестве совершенно закрытой системы с лимитированным содержанием редких элементов (Rubatto, 2002; и др.). Минеральный парагенезис эклогитов (гранат, клиноцоизит, отсутствие плагиоклаза) при этом считается определяющим фактором специфичности состава циркона из эклогитов по редким и редкоземельным элементам.

Представляется, что повсеместно проявленные особенности состава циркона из эклогитов (в которых клиноцоизит может и отсутствовать, а плагиоклаз при давлении 11–12 кбар – присутствовать) сложно объяснить только спецификой минерального парагенезиса эклогитов. Особое внимание следует уделить учету флюидного режима эклогитового метаморфизма, его возможного влияния на транспортировку (вынос) высокозарядных элементов, которыми обеднен циркон эклогитов, и которые немобильны при “обычном” метаморфизме.

Установленные в работе (Скублов и др., 2012) закономерности распределения редких и редкоземельных элементов в цирконе из эклогитов универсальны, они не зависят от типа породы (метабазиты, метаультрабазиты, гнейсы) и величины давления (эклогиты высокого и сверхвысокого давления). Комплексное использование этих признаков позволяет уверенно отличать эклогитовый

циркон от циркона магматического генезиса и метаморфического циркона, не связанного с высокотемпературным метаморфизмом.

Для эклогитов БПП (на примере районов Салмы, Гридино и Керетского архипелага) установлено, что центральные части (ядра) циркона из эклогитов-метагаббро с варьирующим возрастом от 2.2 до 2.8–2.9 млрд лет являются магматическими, а их внешние метаморфические каймы с возрастом около 1.9 млрд лет по редкоэлементному составу соответствуют типовым эклогитовым цирконам. Как показано в сводной таблице по всем изученным проявлениям эклогитов в БПП (табл. 1), эклогитовый метаморфизм с возрастом около 1.9 млрд лет ограничен самым молодым возрастом магматического протолита эклогитов около 2.2 млрд лет и возрастом наложенных процессов 1.84–1.87 млрд лет (пегматитообразование, гранатитизация эклогитов, ретроградный амфиболитовый метаморфизм) (Скублов и др., 2010а, 2011б, 2012, 2013а, 2016; Березин и др., 2012, 2013; Хервартц и др., 2012; Мельник и др., 2013; Березин, Скублов, 2014; Мельник, 2015).

**Изотопная система кислорода.** Современными исследованиями установлено, что для циркона и граната значение  $\delta^{18}\text{O}$  является одним из самых надежных критериев, отражающих условия их генезиса, к тому же, наиболее точно соответствующая изотопному составу кислорода в породе в целом (Page et al., 2014; Rubatto, Angiboust, 2015). Для проверки равновесия зерен и оторочек циркона с возрастом ~ 1.9 млрд лет и граната эклогитов было проведено локальное определение изотопного состава кислорода методом SIMS (Melnik et al., 2021). Результаты исследования в минералах из будин эклогитов Куру-Ваары (с магматическим

протолитом архейского возраста) показали, что изотопный состав кислорода в гранате ( $\delta^{18}\text{O} = 4.0\text{--}5.0\text{‰}$ ) находится в равновесии с составом палеопротерозойского (около 1.9 млрд лет) циркона ( $\delta^{18}\text{O} = 4.5\text{--}5.4\text{‰}$ ); значения же  $\delta^{18}\text{O}$  в магматических доменах циркона архейского возраста (примерно 2.88 млрд лет) значительно выше (5.1–5.9‰) и неравновесны с таковыми в гранате.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наша трактовка возраста эклогитового метаморфизма, приведшего к образованию эклогитов БПП, основанная на комплексе независимых изотопно-геохимических методов датирования — локальном U–Pb методе по гетерогенным цирконам с магматическими ядрами и эклогитовыми каймами, Lu–Hf и Sm–Nd методам по минералам эклогитового парагенезиса — гранату и омфациту, принципиально другая, чем в рассматриваемых работах М.В. Минца и К.А. Докукиной (2020 и др.): все три метода независимо друг от друга определяют эклогитовый метаморфизм как свекофеннский, с одним и тем же значением возраста — около 1.9 млрд лет.

Таким образом, по нашим данным, эклогиты Беломорского подвижного пояса являются одними из самых древних высокобарических пород с достоверно установленным возрастом метаморфизма около 1.9 млрд лет при различном возрасте магматического протолита в интервале от 2.2 до 2.9 млрд лет. Подчеркнем, что вопрос правомочности распространения механизмов плит-тектоники на ранний докембрий по-прежнему остается открытым.

*Авторы признательны А.Е. Мельнику за активное участие в исследовании эклогитов Беломорья и обсуждение ряда аспектов данной работы. Полевые работы на о-вах Керетского архипелага выполнялись при всесторонней помощи коллектива ББС ЗИН РАН “Картеш”.*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-15-50006. Публикация является вкладом в выполнение темы НИР ИГГД РАН (FMUW-2022-0005).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Березин А.В., Салимгараева Л.И., Скублов С.Г. (2020) Эволюция состава минералов при эклогитовом метаморфизме в Беломорском подвижном поясе (на примере о-ва Виченная Луда). *Петрология* **28**(1), 85–107.

Березин А.В., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Мельник А.Е., Богомолов Е.С. (2013) Новое проявление эклогитов в Беломорском подвижном поясе: геология, условия метаморфизма и изотопный возраст. *ДАН* **448**(1), 64–75.

Березин А.В., Скублов С.Г. (2014) Эклогитоподобные апогаббровые породы Керетского архипелага (о-ва Сидоров и Большая Илейка, Белое море): особенности

состава, условия и возраст метаморфизма. *Петрология* **22**(3), 265–286.

Березин А.В., Травин В.В., Марин Ю.Б., Скублов С.Г., Богомолов Е.С. (2012) Новые данные о возрасте (U–Pb, Sm–Nd) и P–T-параметрах эклогитизации даек Fe-габбро района с. Гридино, Беломорский подвижный пояс. *ДАН* **444**(6), 644–649.

Володичев О.И., Слабунов А.И., Бибикова Е.В., Конилов А.Н., Кузенко Т.И. (2004) Архейские эклогиты Беломорского подвижного пояса (Балтийский щит). *Петрология* **12**(6), 609–631.

Володичев О.И., Слабунов А.И., Сибелев О.С., Скублов С.Г., Кузенко Т.И. (2012) Геохронология, минеральные включения и геохимия цирконов из эклогитизированных габброноритов Беломорской провинции (с. Гридино). *Геохимия* (8), 734–748.

Volodichev O.I., Slabunov A.I., Sibelev O.S., Kuzenko T.I., Skublov S.G. (2012) Geochronology, mineral inclusions, and geochemistry of zircons in eclogitized gabbronorites in the Gridino area, Belomorian province. *Geochem. Int.* **50**(8), 657–670.

Докукина К.А., Баянова Т.Б., Каулина Т.В., Травин А.В., Минц М.В., Конилов А.Н., Серов П.А. (2012) Беломорская эклогитовая провинция: последовательность событий и возраст формирования магматических и метаморфических пород ассоциации Гридино. *Геология и геофизика* **53**(10), 1335–1373.

Карпов Г.А., Николаева А.Г., Алехин Ю.В. (2013) Содержание и источники редкоземельных элементов в современных вулканогенных гидротермальных системах Камчатки. *Петрология* **21**(2), 163–176.

Каулина Т.В., Япаскерт В.О., Пресняков С.Л., Савченко Е.Э., Симакин С.Г. (2010) Метаморфическая эволюция архейских эклогитоподобных пород района Широкой и Узкой Салмы (Кольский полуостров): геохимические особенности циркона, состав включений и возраст. *Геохимия* (9), 926–945.

Kaulina T.V., Yapaskurt V.O., Presnyakov S.L., Savchenko E.E., Simakin S.G. (2010) Metamorphic evolution of the Archean eclogite-like rocks of the Shirokaya and Uzkaaya Salma area (Kola Peninsula): Geochemical features of zircon, composition of inclusions, and age. *Geochem. Int.* **48**(9), 871–890.

Козловский В.М., Аранович Л.Я. (2008) Геологические условия эклогитизации палеопротерозойских базитовых даек восточной части Беломорского подвижного пояса. *Геотектоника* (4), 70–84.

Козловский В.М., Аранович Л.Я. (2010) Петрология и термобарометрия эклогитовых пород Красногубского дайкового поля, Беломорский подвижный пояс. *Петрология* **18**(1), 29–52.

Козловский В.М., Аранович Л.Я., Фришман Н.И. (2015) Програнные преобразования амфиболитов в эклогиты и эклогитоподобные породы в низкобарической части эклогитовой фации (на примере Беломорского подвижного пояса). *Геология и геофизика* **56**(5), 906–931.

Козловский В.М., Травин В.В., Корпечков Д.И., Зайцева М.Н., Курдюков Е.Б., Травин А.В., Терентьева Л.Б., Саватенков В.М. (2016) Геологическое строение, возраст и P–T-условия формирования зон пологого рас-

- сланцевания Беломорского подвижного пояса. *Геотектоника* (6), 52–74.
- Козловский В.М., Травин В.В., Саватенков В.М., Терентьева Л.Б., Сальникова Е.Б., Курдюков Е.Б. (2020) Термобарометрия палеопротерозойских метаморфических событий центральной части Беломорского подвижного пояса, северная Карелия. *Петрология* **28**(2), 184–209.
- Косой Л.А. (1938) Геолого-петрографический очерк Керетьского района Северной Карелии. *Уч. зап. ЛГУ* (26), 65–100.
- Мельник А.Е. (2015) Эклогиты северо-западной части Беломорского подвижного пояса: геохимическая характеристика и время метаморфизма. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: ИГГД РАН, 196 с.
- Мельник А.Е., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Березин А.В., Богомолов Е.С. (2013) Новые данные о возрасте (U–Pb, Sm–Nd) гранатитов в салминских эклогитах, Беломорский подвижный пояс. *ДАН* **448**(2), 197–205.
- Мельник А.Е., Березин А.В., Скублов С.Г. (2014) Возраст (U–Pb, Sm–Nd) и геохимические особенности гранатитов в салминских эклогитах, Беломорский подвижный пояс. *Записки РМО* (6), 17–33.
- Минц М.В., Докукина К.А. (2020) Субдукционные эклогиты Беломорской эклогитовой провинции (восток Фенноскандинавского щита, россия): мезоархей, неоархей или поздний палеопротерозой? *Геодинамика и тектонофизика* **11**(1), 151–200.
- Минц М.В., Конилов А.Н. (2011) Беломорская эклогитовая провинция, местонахождения Узкая и Широкая Салма (ассоциация Салма, Кольский полуостров). *Гранулитовые и эклогитовые комплексы в истории Земли. Путеводитель научных экскурсий*. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 47–81.
- Розен О.М., Шипанский А.А., Туркина О.М. (2008) *Геодинамика ранней Земли: эволюция и устойчивость геологических процессов (офиолиты, островные дуги, кратоны, осадочные бассейны)*. М.: Научный Мир, 184.
- Саранчина Г.М. (1946) *Об амфиболитовых и эклогитовых породах губы Кив и губы Кузокоцкой Белого моря. Сб. статей к 70-летию акад. ДС Белянкина*. М.: Издательство АН СССР, 273–281.
- Скублов С.Г., Астафьев Б.Ю., Марин Ю.Б., Березин А.В., Мельник А.Е., Пресняков С.Л. (2011а) Новые данные о возрасте эклогитов Беломорского подвижного пояса в районе с. Гридино. *ДАН* **439**(6), 795–802.
- Скублов С.Г., Балашов Ю.А., Марин Ю.Б., Березин А.В., Мельник А.Е., Падерин И.П. (2010а) U–Pb возраст и геохимия цирконов из салминских эклогитов (месторождение Куру-Ваара, Беломорский пояс). *ДАН* **432**(5), 668–675.
- Скублов С.Г., Березин А.В., Бережная Н.Г. (2012) Общие закономерности состава цирконов из эклогитов по редким элементам применительно к проблеме возраста эклогитов Беломорского подвижного пояса. *Петрология* **20**(5), 470–494.
- Скублов С.Г., Березин А.В., Марин Ю.Б., Ризванова Н.Г., Богомолов Е.С., Сергеева Н.А., Васильева И.М. (2010б) Комплексное изотопно-геохимическое (Sm–Nd, U–Pb) исследование салминских эклогитов. *ДАН* **434**(6), 802–806.
- Скублов С.Г., Березин А.В., Мельник А.Е. (2011б) Палеопротерозойские эклогиты северо-западной части Беломорского подвижного пояса, район Салмы: состав и изотопно-геохимическая характеристика минералов, возраст метаморфизма. *Петрология* **19**(5), 493–519.
- Скублов С.Г., Березин А.В., Мельник А.Е., Астафьев Б.Ю., Воинова О.А., Алексеев В.И. (2016) Возраст протолита эклогитов южной части Пезжострова, Беломорский пояс: протолит метабазитов как индикатор времени эклогитизации. *Петрология* **24**(6), 640–653.
- Скублов С.Г., Березин А.В., Мельник А.Е. (2018) Проблема датирования эклогитов северо-западной части Беломорского подвижного пояса. *Эволюция вещественного и изотопного состава докембрийской литосферы*. (Под ред. Глебовицкого В.А., Балтыбаева Ш.К.). СПб.: Издательско-полиграфическая ассоциация высших учебных заведений, 236–278.
- Скублов С.Г., Березин А.В., Ризванова Н.Г., Мельник А.Е., Мысцова Т.А. (2014) Многоэтапность свекофеннского метаморфизма по данным состава и U–Pb возраста титанита из эклогитов Беломорского подвижного пояса. *Петрология* (4), 405–413.
- Скублов С.Г., Зак Т., Березин А.В., Мельник А.Е., Ризванова Н.Г. (2013а) Результаты локального исследования (LA-ICP-MS) геохимии и U–Pb возраста рутилов из пород Беломорского подвижного пояса. *Геохимия* (2), 180–187.
- Skublov S.G., Berezin A.V., Mel'nik A.E., Rizvanova N.G., Zack T. (2013а) In situ LA-ICP-MS investigation of the geochemistry and U–Pb age of rutile from the rocks of the Belomorian mobile belt. *Geochem. Int.* **51**(2), 164–171.
- Скублов С.Г., Левский Л.К., Марин Ю.Б., Гембицкая И.М., Азимов П.Я., Ларионов А.Н. (2009) Возраст, геохимия минералов и условия образования Шуерецкого месторождения гранатов (Беломорский пояс). *ДАН* **429**(5), 661–667.
- Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л., Симакин С.Г., Мысцова Т.А., Астафьев Б.Ю. (2011в) Первая находка аномально (Y+REE)-обогащенных цирконов в породах Балтийского щита. *ДАН* **441**(6), 792–799.
- Скублов С.Г., Мельник А.Е., Марин Ю.Б., Березин А.В., Богомолов Е.С., Ишмурздиин Ф.И. (2013б) Новые данные о возрасте (U–Pb, Sm–Nd) метаморфизма и протолита эклогитоподобных пород района Красной губы, Беломорский пояс. *ДАН* **453**(3), 319–325.
- Скублов С.Г., Мысцова Т.А., Марин Ю.Б., Астафьев Б.Ю., Богомолов Е.С., Львов П.А. (2013в) Геохимия разновозрастных кайм циркона в гнейсах кольской серии (SIMS, SHRIMP-II) и проблема раннекаледонской термальной активизации Кольского кратона. *ДАН* **453**(5), 544–550.
- Судовиков Н.Г. (1939) Материалы по петрологии Западного Беломорья (гранитизация пород Беломорья). *Тр. Лен. геол. упр.* (19), 86.
- Травин В.В., Козлова Н.Е. (2005) Локальные сдвиговые деформации как причина эклогитизации (на примере структур Гридинской зоны меланжа, Беломорский подвижный пояс). *ДАН* **405**(3), 376–380.
- Федоров Е.С. (1904) Минералогическое и петрографическое описание берегов Белого моря. *Горный журнал* **2**(4–6), 98.

- Хервартц Д., Скублов С.Г., Березин А.В., Мельник А.Е. (2012) Первые определения Lu-Hf возраста гранатов из эклогитов Беломорского подвижного пояса (Балтийский щит, Россия). *ДАН* **443**(2), 221-224.
- Balagansky V.V., Shchipansky A.A., Slabunov A.I., Gorbunov I.A., Mudruk S.V., Sidorov M.Yu., Azimov P.Y., Egorova S.V., Stepanova A.V., Voloshin A.V. (2014) *Kuru-Vaara Archean eclogites, the Belomorian province. Precambrian High-Grade Mobile Belts. Field Guidebook*. Petrozavodsk: KRC RAS, 64-85.
- Balagansky V.V., Shchipansky A.A., Slabunov A.I., Gorbunov I.A., Mudruk S.V., Sidorov M.Yu., Azimov P.Y., Egorova S.V., Stepanova A.V., Voloshin A.V. (2015) Archean Kuru-Vaara eclogites in the northern Belomorian Province, Fennoscandian Shield: crustal architecture, timing and tectonic implications. *Intern. Geol. Rev.* **57**(11-12), 1543-1565.
- Bau M., Dulski P. (1999) Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chem. Geol.* **155**(1-2), 77-90.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.L. (2002) Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. *Contrib. Mineral. Petrol.* **143**(5), 602-622.
- Berman R.G. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. *J. Petrol.* **29**(2), 445-522.
- Bingen B., Austrheim H., Whitehouse M.J., Davis W.J. (2004) Trace element signature and U-Pb geochronology of eclogite-facies zircon, Bergen Arcs, Caledonides of W Norway. *Contrib. Mineral. Petrol.* **147**(6), 671-683.
- Cheng H., King R.L., Nakamura E., Vervoort J.D., Zhou Z. (2008) Coupled Lu-Hf and Sm-Nd geochronology constrains garnet growth in ultra-high-pressure eclogites from the Dabie orogen. *J. Metam. Geol.* **26**(7), 741-758.
- Cheng H., King R.L., Nakamura E., Vervoort J.D., Zheng Y.F., Ota T., Wu Y.B., Kobayashi K., Zhou Z.Y. (2009) Transitional time of oceanic to continental subduction in the Dabie orogen: constraints from U-Pb, Lu-Hf, Sm-Nd and Ar-Ar multichronometric dating. *Lithos* **110**(1-4), 327-342.
- Cheng H., Nakamura E., Kobayashi K., Zhou Z. (2007) Origin of atoll garnets in eclogites and implications for the redistribution of trace elements during slab exhumation in a continental subduction zone. *Amer. Mineral.* **92**, 1119-1129.
- Condie K.C., Kröner A. (2008) When did plate tectonics begin? Evidence from the geologic record. In *When did plate tectonics begin on planet Earth? Geological Society of America Special Papers* **440**, 281-294.
- Craddock P.R., Bach W., Seewald J.S., Rouxel O.J., Reeves E., Tivey M.K. (2010) Rare earth element abundances in hydrothermal fluids from the Manus Basin, Papua New Guinea: Indicators of sub-seafloor hydrothermal processes in back-arc basins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**(19), 5494-5513.
- Dokukina K.A., Kaulina T.V., Konilov A.N., Mints M.V., Wan K.V., Natapov L.M., Belousova E.A., Simakin S.G., Lepekhina E.N. (2014) Archean to Palaeoproterozoic high-grade evolution of the Belomorian eclogite province in the Gridino area, Fennoscandian Shield: Geochronological evidence. *Gondwana Res.* **25**(2), 585-613.
- Dokukina K.A., Konilov A.N. (2011) Metamorphic evolution of the Gridino mafic dyke swarm (Belomorian eclogite province, Russia). In *Ultrahigh-pressure metamorphism. 25 years after the discovery of coesite and diamond* (Eds Dobrzhinetskaya L., Cuthbert S., Faryad W., Wallis S.). Amsterdam: Elsevier, 579-621.
- Dokukina K.A., Konilov A.N., Bayanova T.B., Kaulina T.V., Travin A.V. (2010) New geochronological data on metamorphic and igneous rocks from the Gridino village area (Belomorian Eclogitic Province). *Doklady Earth Sci.* **432**(1), 255-258.
- Dokukina K.A., Mints M.V. (2019) Subduction of the Mesoproterozoic spreading ridge and related metamorphism, magmatism and deformation by the example of the Gridino eclogitized mafic dyke swarm, the Belomorian Eclogite Province, eastern Fennoscandian Shield. *J. Geodyn.* **123**, 1-37.
- Dutch R. and Hand M. (2010) Retention of Sm-Nd isotopic ages in garnets subjected to high-grade thermal reworking: implications for diffusion rates of major and rare earth elements and the Sm-Nd closure temperature in garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.* **159**(1), 93-112.
- Endo S., Wallis S., Hirata T., Anczkiewicz R., Platt J., Thirlwall M., Asahara Y. (2009) Age and early metamorphic history of the Sanbagawa belt: Lu-Hf and P-T constraints from the Western Iratsu eclogite. *J. Metam. Geol.* **27**(5), 371-384.
- Holder R. M., Viete D. R., Brown M., Johnson T. E. (2019) Metamorphism and the evolution of plate tectonics. *Nature* **572**(7769), 378-381.
- Hollister L.S. (1966) Garnet zoning: an interpretation based on the Rayleigh fractionation model. *Science* **154**(3757), 1647-1651.
- Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H. (2001) Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications. *Lithos* **56**(1), 1-14.
- Hoskin P.W., Kinny P.D., Wyborn D., Chappell B.W. (2000) Identifying accessory mineral saturation during differentiation in granitoid magmas: an integrated approach. *J. Petrol.* **41**(9), 1365-1396.
- Hoskin P.W.O., Schaltegger U. (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Mineral. Geochem.* **53**(1), 27-62.
- Imayama T., Oh C.W., Baltybaev S.K., Park C.S., Yi K., Jung H. (2017) Paleoproterozoic high-pressure metamorphic history of the Salma eclogite on the Kola Peninsula, Russia. *Lithosphere* **9**(6), 855-873.
- Konilov A.N., Shchipansky A.A., Mints M.V., Dokukina K.A., Kaulina T.V., Bayanova T.B., Natapov L.M., Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. (2011) The Salma eclogites of the Belomorian Province, Russia: HP/UHP metamorphism through the subduction of Mesoproterozoic oceanic crust. In *Ultrahigh-pressure metamorphism. 25 years after the discovery of coesite and diamond* (Eds Dobrzhinetskaya L., Cuthbert S., Faryad W., Wallis S.). Amsterdam: Elsevier, 623-670.
- Kylander-Clark A.R., Hacker B.R., Johnson C.M., Beard B.L., Mahlen N.J., Lapen T.J. (2007) Coupled Lu-Hf and Sm-Nd

- geochronology constrains prograde and exhumation histories of high- and ultrahigh-pressure eclogites from western Norway. *Chem. Geol.* **242**(1–2), 137–154.
- Lapen T.J., Johnson C.M., Baumgartner L.P., Mahlen N.J., Beard B.L., Amato J.M. (2003) Burial rates during prograde metamorphism of an ultra-high-pressure terrane: an example from Lago di Cignana, western Alps, Italy. *Earth Planet. Sci. Lett.* **215**(1–2), 57–72.
- Levkii L.K., Skublov S.G., Gembitskaya I.M. (2009) Isotopic–geochemical study of zircons from metabasites of the Kontokki dike complex: age of regional metamorphism in the Kostomuksha structure. *Petrology* **17**(7), 669–683.
- Li X., Zhang L., Bader T. (2021) The metamorphic PT history of Precambrian Belomorian eclogites (Shirokaya Salma), Russia. *J. Metam. Geol.* **39**(3), 363–389.
- Li X., Zhang L., Wei C., Slabunov A.I. (2013) Petrology of Archaean Eclogite Complex Salma from Belomorian Province, Russia. *Acta Geol. Sinica (English Edition)* **87** (supplement), 480–481.
- Li X., Zhang L., Wei C., Slabunov A.I. (2015) Metamorphic PT path and zircon U–Pb dating of Archean eclogite association in Gridino complex, Belomorian province, Russia. *Precam. Res.* **268**, 74–96.
- Li X., Zhang L., Wei C., Slabunov A.I., Bader T. (2017) Neoproterozoic–Paleoproterozoic granulite-facies metamorphism in Uzkaya Salma eclogite-bearing mélange, Belomorian Province (Russia). *Precam. Res.* **294**, 257–283.
- Li X., Zhang L., Wei C., Slabunov A.I., Bader T. (2018) Quartz and orthopyroxene exsolution lamellae in clinopyroxene and the metamorphic P–T path of Belomorian eclogites. *J. Metam. Geol.* **36**(1), 1–22.
- Liu F., Gerdes A., Liu P. (2012) U–Pb, trace element and Lu–Hf properties of unique dissolution-precipitation zircon from UHP eclogite in SW Sulu terrane, eastern China. *Gondwana Res.* **22**(1), 169–183.
- Melnik A.E., Skublov S.G., Rubatto D., Müller D., Li X.H., Li Q.L., Berezin A.V., Herwartz D., Machevariani M.M. (2021) Garnet and zircon geochronology of the Paleoproterozoic Kuru-Vaara eclogites, northern Belomorian Province, Fennoscandian Shield. *Precam. Res.* **353**, 106–114.
- Mezger K., Essene E.J., Halliday A.N. (1992) Closure temperatures of the Sm–Nd system in metamorphic garnets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **113**(3), 397–409.
- Mills K. (2011) The estimation of slag properties. *Short course presented as part of Southern African Pyrometallurgy* **7**, 52.
- Mints M.V., Belousova E.A., Konilov A.N., Natapov L.M., Shchipansky A.A., Griffin W.L., O’Reilly S.Y., Dokukina K.A., Kaulina T.V. (2010) Mesoarchean subduction processes: 2.87 Ga eclogites from the Kola Peninsula, Russia. *Geology* **38**(8), 739–742.
- Mints M.V. and Dokukina K.A. (2020) Age of eclogites formed by the subduction of the Mesoarchean oceanic crust (Salma, Belomorian Eclogite Province, eastern Fennoscandian Shield, Russia): A synthesis. *Precam. Res.* **350**, 105–114.
- Mints M.V., Dokukina K.A., Konilov A.N. (2014) The Meso–Neoproterozoic Belomorian eclogite province: Tectonic position and geodynamic evolution. *Gondwana Res.* **25**(2), 561–584.
- O’Reilly S.Y., Griffin W.L., Pearson N.J., Jackson S.E., Belousova E.A., Alard O., Saeed A. (2008) Taking the pulse of the Earth: linking crustal and mantle events. *Australian J. Earth Sci.* **55**(6–7), 983–995.
- Otamendi J.E., Rosa J.D., Douce A.E.P., Castro A. (2002) Rayleigh fractionation of heavy rare earths and yttrium during metamorphic garnet growth. *Geology* **30**(2), 159–162.
- Page F.Z., Essene E.J., Mukasa S.B., Valley J.W. (2014) A garnet–zircon oxygen isotope record of subduction and exhumation fluids from the Franciscan Complex, California. *J. Petrol.* **55**(1), 103–131.
- Palin R.M., Santosh M., Cao W., Li S.S., Hernández-Uribe D., Parsons A. (2020) Secular change and the onset of plate tectonics on Earth. *Earth-Science Rev.* **207**.
- Perchuk A.L., Morgunova A.A. (2014) Variable P–T paths and HP–UHP metamorphism in a Precambrian terrane, Gridino, Russia: Petrological evidence and geodynamic implication. *Gondwana Res.* **25**(2), 614–629.
- Rollinson H. (2007) When did plate tectonics begin? *Geology Today*, **23**(5), 186–191.
- Rubatto D. (2002) Zircon trace element geochemistry: partitioning with garnet and the link between U–Pb ages and metamorphism. *Chem. Geol.* **184**(1–2), 123–138.
- Rubatto D., Angiboust S. (2015) Oxygen isotope record of oceanic and high-pressure metasomatism: a P–T–time–fluid path for the Monviso eclogites (Italy). *Contrib. Mineral. Petrol.* **170**(5–6), 44.
- Sanditov D.S. (2016) On the nature of the liquid-to-glass transition equation. *J. Experim. Theor. Physics* **123**(3), 429–442.
- Schaltegger U., Fanning C.M., Günther D., Maurin J.C., Schulmann K., Gebauer D. (1999) Growth, annealing and recrystallization of zircon and preservation of monazite in high-grade metamorphism: conventional and in-situ U–Pb isotope, cathodoluminescence and microchemical evidence. *Contrib. Mineral. Petrol.* **134**(2–3), 186–201.
- Scherer E.E., Cameron K.L., Blichert-Toft J. (2000) Lu–Hf garnet geochronology: closure temperature relative to the Sm–Nd system and the effects of trace mineral inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**(19), 3413–3432.
- Schiffman P., Liou J.G. (1980) Synthesis and stability relations of Mg–Al pumpellyite,  $\text{Ca}_4\text{Al}_5\text{MgSi}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_7$ . *J. Petrol.* **21**(3), 441–474.
- Schmidt A., Weyer S., Mezger K., Scherer E.E., Xiao Y., Hoefs J., Brey G.P. (2008) Rapid eclogitisation of the Dabie–Sulu UHP terrane: Constraints from Lu–Hf garnet geochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**(1–2), 203–213.
- Schmidt A., Mezger K., O’Brien P.J. (2011) The time of eclogite formation in the ultrahigh pressure rocks of the Sulu terrane. Constraints from Lu–Hf garnet geochronology. *Lithos* **125**(1–2), 743–756.
- Schulz B., Klemd R., Brätz, H. (2006) Host rock compositional controls on zircon trace element signatures in metabasites from the Austroalpine basement. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**(3), 697–710.
- Shchipansky A.A., Khodorevskaya L.I., Slabunov A.I. (2012) The geochemistry and isotopic age of eclogites from the Belomorian Belt (Kola Peninsula): evidence for subducted Archean oceanic crust. *Russian Geol. Geophys.* **53**(3), 262–280.

- Shu Q., Brey G.P., Gerdes A., Hofer H.E. (2014) Mantle eclogites and garnet pyroxenites - the meaning of two-point isochrons, Sm-Nd and Lu-Hf closure temperatures and the cooling of the subcratonic mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **389**, 143-154.
- Silver L., Stolper E. (1985) A thermodynamic model for hydrous silicate melts. *J. Geol.* **93**(2), 161-177.
- Skora S., Baumgartner L.P., Mahlen N.J., Johnson C.M., Pilet S., Hellebrand E. (2006) Diffusion-limited REE uptake by eclogite garnets and its consequences for Lu-Hf and Sm-Nd geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.* **152**(6), 703-720.
- Skublov S.G., Berezin A.V., Li X.-H., Li Q.-L., Salimgar-aeva L.I., Travin, V.V., Rezvukhin D.I. (2020) Zircons from a pegmatite cutting eclogite (Gridino, Belomorian Mobile Belt): U-Pb-O and trace element constraints on eclogite metamorphism and fluid activity. *Geosciences* **10**(5), 197-218.
- Shchipansky A.A., Balagansky V.V., Sidorov M.Yu. (2019) Eclogite and related rock in the Kola part of the Belomorian province, Fennoscandian shield, Russia: when and how did they form? In *Early Precambrian Eclogites of the Belomorian Province, Fennoscandian Shield. Field Guidebook* (Eds. Slabunov A.I., Balagansky V.V., Shchipansky A.A.). Petrozavodsk: KRC RAS, 81.
- Stern R.J. (2007) When and how did plate tectonics begin? Theoretical and empirical considerations. *Chinese Sci. Bull.* **52**(5), 578-591.
- Stern R.J. (2018) The evolution of plate tectonics. *Phil. Trans. Royal Soc. A: Math., Phys. and Engin. Sci.* **376**(2132), 1-21.
- Zanotto E.D., Cassar D.R., (2017) The microscopic origin of the extreme glass-forming ability of Albite and B2O3. *Sci. Rep.* **7**(1), 1-13.
- Yu H., Zhang L., Zhang L., Wei C., Li X., Guo J., Bader T., Qi Y. (2019a). The metamorphic evolution of Salma-type eclogite in Russia: Constraints from zircon/titanite dating and phase equilibria modeling. *Precam. Res.* **326**, 363-384.
- Yu H., Zhang L., Lanari P., Rubatto D., Li X. (2019b) Garnet Lu-Hf geochronology and PT path of the Gridino-type eclogite in the Belomorian Province, Russia. *Lithos*, **326**, 313-326.
- Yu H.L., Zhang L.F., Wei C.J., Li X. L., Guo J. H. (2017) Age and P-T conditions of the Gridino-type eclogite in the Belomorian Province, Russia. *J. Metam. Geol.* **35**(8), 855-869.

## РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ Au–Ag–Cu В БОГАТОЙ ЗОЛОТОМ ОБЛАСТИ

© 2022 г. С. А. Онищенко<sup>a</sup>, \*, С. К. Кузнецов<sup>a</sup>, \*\*

<sup>a</sup>Институт геологии Федерального Исследовательского центра Коми Научного Центра Уральского отделения  
Российской Академии наук, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

\*e-mail: mine222@ya.ru

\*\*e-mail: kuznetsov@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 29.01.2021 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Изучение структур распада твердых растворов в самородном золоте месторождения Чудное позволило уточнить фазовые соотношения в системе Au–Ag–Cu при низкой (около 100°C) температуре. Диапазон изученных составов твердых растворов охватывает богатую золотом область системы Au–Ag–Cu, для которой приведена фазовая диаграмма. Самородное золото, являвшееся при высокой температуре гомогенным твердым раствором Au, Ag и Cu (с примесями Pd и Hg), при понижении температуры, в зависимости от его состава, остается гомогенным или распадается на две или три фазы. Равновесными фазами при распаде на две фазы являются Au<sub>3</sub>Cu и Au–Ag-твердый раствор или AuCu и Au–Ag-твердый раствор, при распаде на три фазы – Au<sub>3</sub>Cu, AuCu и Au–Ag-твердый раствор. Наиболее детально изучена фаза Au<sub>3</sub>Cu, имеющая переменный состав (варьируют соотношения между Au и Cu), определяемый составом исходного Au–Ag–Cu-твердого раствора и температурой отжига (низкотемпературного равновесия). Содержание меди в фазе Au<sub>3</sub>Cu составляет 23.9–29.6 ат. %. При содержании меди в фазе Au<sub>3</sub>Cu более 30 ат. % она распадается с выделением избыточной меди в виде фазы AuCu. При температуре отжига выше 100°C, реализуемой на других месторождениях, фаза Au<sub>3</sub>Cu может содержать более 30 ат. % Cu.

**Ключевые слова:** самородное золото, структура распада твердого раствора, фаза Au<sub>3</sub>Cu, фаза AuCu, фазовая диаграмма Au–Ag–Cu, золоторудное месторождение Чудное (Приполярный Урал, Россия)

DOI: 10.31857/S0016752522060061

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение искусственных сплавов золота, серебра и меди показало, что в бинарных системах поведение этих компонентов существенно различается. В системе Au–Ag ниже солидуса существует непрерывный ряд твердых растворов. Система Ag–Cu характеризуется эвтектическими соотношениями между компонентами с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии. Система Au–Cu интенсивно изучается, начиная с работ Курнакова Н. С. с соавторами (1915), в которых было выявлено образование фаз AuCu<sub>3</sub> и AuCu при температуре ниже 370.8 и 367.3°C с широкими полями состава. Впоследствии было установлено, что в результате упорядочения твердого раствора (Au,Cu) образуются три соединения AuCu<sub>3</sub>, AuCu и Au<sub>3</sub>Cu (при температуре ниже 390, 410 и 240°C соответственно), каждое с довольно широкими полями состава (Okamoto et al., 1987). В трехкомпонентной системе Au–Ag–Cu тройных соединений в сплавах не образуется (Дриц и др., 1979), важную роль в ней

имеют соотношения фаз, характерные для системы Au–Cu.

подавляющая часть самородного золота представлена твердыми растворами системы Au–Ag. При наличии меди в твердом растворе понижение температуры приводит к его распаду с образованием минералов, соответствующим соединениям AuCu<sub>3</sub>, AuCu и Au<sub>3</sub>Cu. Важным компонентом самородного золота в ряде случаев является палладий. В системе Au–Pd металлы неограниченно растворимы в твердом состоянии (Диаграммы ..., 1996), в системах Ag–Pd и Cu–Pd существуют упорядоченные фазы, в частности Cu<sub>3</sub>Pd и CuPd (Мальшев, Румянцев, 1987; Subramanian, Laughlin, 1991), отвечающие минералам нильсениту и скаергаардиту (Рудашевский и др., 2015).

Минералы системы Au–Cu, чаще всего связанные с породами основного и ультраосновного состава, представлены аурикупритом AuCu<sub>3</sub>, минералом Au<sub>3</sub>Cu и метастабильным купроауридом AuCu. Последний в результате твердофазовых превращений преобразуется в тетрагональный

тетрааурикуприд AuCu и ромбический “рожковит” AuCu (Спиридонов, 2010). На сегодняшний день в качестве самостоятельных минеральных видов КНМ ММА утверждены ромбический аурикуприд AuCu<sub>3</sub> и тетрагональный тетрааурикуприд AuCu.

Встречающиеся в природных условиях частицы медистого золота обычно многофазны, представлены закономерными сростаниями продуктов распада твердого раствора, зернистыми сростаниями гомогенных фаз, либо их сочетаниями (Ложечкин, 1939; Новгородова и др., 1977; Покровский и др., 1979; Мурзин, Сустанов, 1989; Knight, Leitch, 2001; Некрасов и др., 2001; Спиридонов, Плетнев, 2002). В медистом золоте часто отмечается неоднократный распад твердого раствора, обусловленный снижением температуры и полиморфными переходами из одной фазы в другую (Спиридонов, Плетнев, 2002). В зернистых сростаниях нередко отмечается разновременность образования минералов медистого золота (Спиридонов, Плетнев 2002; Knipe, Fleet, 1997).

Наиболее изучены фазы состава AuCu (тетрааурикуприд и купроаурид) и фаза AuCu<sub>3</sub> (аурикуприд) (Новгородова и др., 1977; Knipe, Fleet, 1997; Покровский и др., 1979; Мурзин, Сустанов, 1989; Knight, Leitch, 2001; Некрасов и др., 2001; Спиридонов, Плетнев, 2002; Спиридонов и др., 2004; Пальянова и др., 2018). Неполными и отчасти противоречивыми являются данные о фазе Au<sub>3</sub>Cu, индивидуальность которой хорошо проявляется в зернистых агрегатах (Спиридонов, Плетнев 2002; Knipe, Fleet, 1997; Рудашевский и др., 2014), реже в структурах распада твердого раствора (Мурзин, Сустанов, 1989; Некрасов и др., 2001; Спиридонов и др., 2005; Рудашевский и др., 2014; Murzin et al., 2018), но в связи с отклонениями от стехиометрии ее состав иногда трактуется как Au<sub>2</sub>Cu (Knight, Leitch, 2001) или как сплав (Au,Cu,Pd) (Рудашевский и др., 2014).

Изучение природных минеральных сростаний в самородном золоте позволяет построить фазовую диаграмму системы Au–Ag–Cu для низких температур, учитывая большой период времени, необходимый для достижения равновесия между фазами, невозможный для экспериментальных условий (Knight, Leitch, 2001; Федоров, Волков, 2016). Следует отметить, что для изучения фазовых соотношений в системе Au–Ag–Cu наиболее представительными являются структуры распада твердых растворов, минеральные фазы в которых находятся в химическом равновесии. В то же время возможность изучения продуктов распада твердых растворов в значительной степени зависит от размеров минеральных выделений и локальности применяемого электронного зонда (Knight, Leitch, 2001; Спиридонов, Плетнев, 2002).

Целью исследований являлось уточнение фазовых соотношений в системе Au–Ag–Cu в богатой Au области с определением состава исходного твердого раствора и образовавшихся равновесных фаз, а также определение пределов колебаний состава фазы Au<sub>3</sub>Cu. Объектом изучения являлось самородное золото месторождения Чудное, которое характеризуется различными количественными соотношениями между Au, Cu и Ag в исходном твердом растворе и наличием хорошо образованных структур его распада.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проведены в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 LMN (операторы Е.М. Тропников и А.С. Шуйский) с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 Oxford Instruments (напряжение 20 кВ, аналитические линии: Au Mα, Ag Lα, Cu Kα, Pd Lα, Hg Mα, эталоны – чистые металлы для Au, Ag, Cu, Pd и HgTe для Hg). Время набора спектров составляло 60–80 с (600 тыс. импульсов). Погрешность определения Au не превышала 1 отн. %, Ag и Cu – 2–3 отн. % при содержании около 10 мас. % и 6–8 отн. % при содержании 1–2 мас. %. Порог обнаружения Cu 0.3 мас. %, Ag 0.4 мас. %, Pd 0.5 мас. %, Hg 1 мас. %. Определение малых содержаний ртути на электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром вызвало затруднения, в связи с этим в результатах наших исследований ее содержание не приводится. По данным Тарбаева М.Б. и др. (1996) содержание ртути в Au–Ag-матрице составляет 0.7–1.3 мас. %, в пластинках медистого золота – 0.1–0.4 мас. %. Те же закономерности выявлены нами при изучении золота на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с волновым спектрометром Microspec WDS-3 PC (оператор В.Н. Филиппов) – небольшие содержания ртути фиксируются в Au–Ag-матрице при практически полном ее отсутствии в медистом золоте. Рентгеновские исследования двухфазного агрегата золота проведены Б.А. Макеевым (камера Дебая–Шеррера, D = 57.3 мм).

Состав первичного гомогенного Au–Ag–Cu-твердого раствора определялся путем анализа по площади участков размером от 10 × 10 до 50 × 50 мкм с однородным распределением продуктов распада. Состав зерен гомогенного строения и гомогенных продуктов распада определялся в точках с номинальным диаметром зонда 0.2 мкм, фактически – около 1 мкм.

## САМОРОДНОЕ ЗОЛОТО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧУДНОЕ

Золоторудное месторождение Чудное находится на западном склоне Приполярного Урала в бассей-

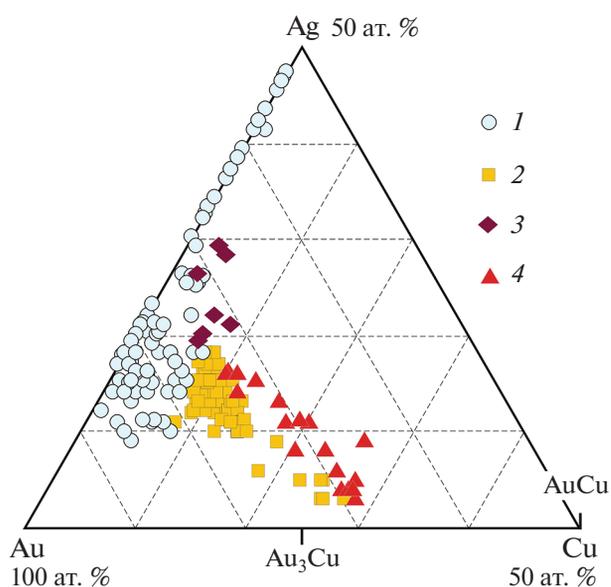
не верхнего течения р. Кожим (Тарбаев и др., 1996; Palyanova et al., 2021). Площадь месторождения сложена риолитами позднего рифея – венда, метаморфизованными в условиях зеленосланцевой фации.

Самородное золото заключено главным образом в прожилках Cr-содержащей слюды (фуксита) в трещиноватых и брекчированных риолитах. Толщина фукситовых прожилков колеблется от долей миллиметра до 1–1.5 см, фуксит представлен тонкошуйчатыми агрегатами изумрудно-зеленого цвета, содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 1–7 мас. %. В сростании с золотом находятся арсеноантимониды, теллуrowисмутиды и селеновисмутиды палладия, а также сперрилит (PtAs<sub>2</sub>) при практически полном отсутствии сульфидов. Вместе с фукситом и золотом в прожилках присутствуют алланит, в том числе Cr-содержащий, кварц, альбит, отмечаются кальцит, титанит, апатит, цинкохромит и другие минералы. Золото присутствует также в пятнах осветления – зонах локального (5–10 см) изменения риолитов, в которых отсутствует пигментирующий породу гематит (Кузнецов, Онищенко, 2018). В пятнах осветления золото находится в сростании с породообразующими минералами риолитов, титанитом, алланитом, кайсикхитом-(Y), изредка с минералами урана, пиритом и халькопиритом, но Cr-содержащие минералы не обнаружены. Формирование золоторудной минерализации, вероятнее всего, связано с проявлением гидротермальных процессов в позднепалеозойское время.

Самородное золото образует выделения уплощенной, изометричной и неправильной формы, размер их варьирует от 1–2 мкм до 2 мм, изредка до 8 мм. Содержание Au заключено в интервале 65.8–92.7 мас. %, в качестве второстепенных элементов и элементов-примесей присутствуют Ag, Cu, Pd и Hg. При наличии меди в самородном золоте проявляется фазово-неоднородное строение, обусловленное распадом первичного Au–Ag–Cu-твердого раствора. Состав золота по месторождению изменчив, но в отдельно взятых участках рудных тел, содержащих фукситовые прожилки, колебания его состава незначительны. В пятнах осветления риолитов состав золота заметно варьирует даже в пределах одного образца.

Первичное самородное золото частично замещено вторичным высокопробным золотом (Au 94.6–100 мас. %) в виде пятен, коротких прожилков и прерывистых каемок. Нередко в золоте фазово-неоднородного строения отмечается избирательное замещение пластинок медистого золота высокопробным золотом с образованием вторичной структуры, наследующей структуру распада твердого раствора (Онищенко и др., 2020).

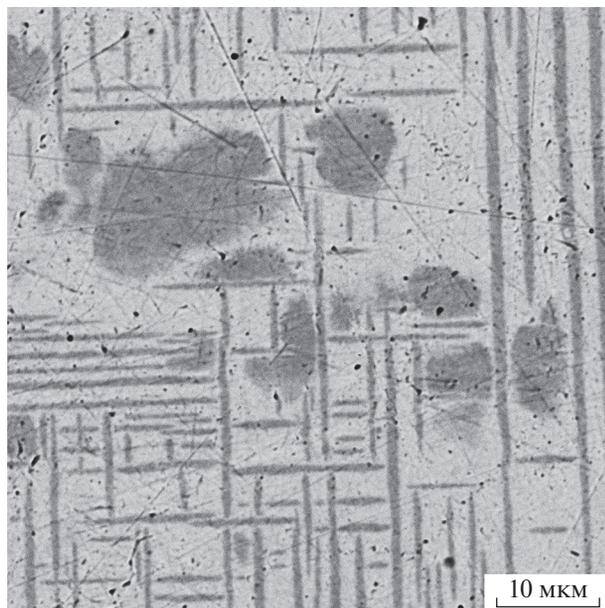
Характер распада Au–Ag–Cu-твердого раствора и образовавшихся фаз определяется соотношением



**Рис. 1.** Химический состав (исходный Au–Ag–Cu-твердый раствор) и фазовый состав самородного золота месторождения Чудное ( $n = 348$ ): 1 – однофазный твердый раствор Au–Ag с примесью Cu, 2 – две фазы (Au<sub>3</sub>Cu + Au–Ag), 3 – две фазы (AuCu + Au–Ag), 4 – три фазы (Au<sub>3</sub>Cu + AuCu + Au–Ag).

ношением элементов в первичном гомогенном твердом растворе (рис. 1). При содержании Cu до 2.5 мас. % (7 ат. %) золота, как правило, сохраняет гомогенное строение, но в области с относительно высокими содержаниями Ag дополнительная фаза AuCu образуется уже при содержании Cu 1.2 мас. % (3 ат. %). В области, ограниченной содержаниями Cu 2.5–10 мас. % и Ag 2.3–12.7 мас. % (Cu 6.5–25 ат. % и Ag 3.4–20 ат. %), золото имеет двухфазное строение (Au<sub>3</sub>Cu и Au–Ag-твердый раствор). При более высоком содержании меди наблюдается 2–3-кратный распад твердого раствора с образованием в конечном итоге трех фаз (Au<sub>3</sub>Cu, AuCu и Au–Ag-твердый раствор).

Наблюдаемые решетчатые сростания фаз интерпретируются как продукты распада твердого раствора на основании изменения их рисунка и фазового состава в зависимости от общего состава зерен золота, а также взаимосвязанного изменения состава сосуществующих фаз. Кроме того, свидетельством распада твердого раствора является ланцетовидная форма пластинок медистого золота, ориентированных закономерным образом в матрице. Выклинивание пластинок различной ориентировки при взаимном сближении вызвано их формированием в закрытой системе путем диффузионного перераспределения элементов. Ниже рассматриваются закономерности распада Au–Ag–Cu-твердого раствора при различном его исходном составе.



**Рис. 2.** Три взаимно перпендикулярные системы пластинок  $\text{Au}_3\text{Cu}$  в  $\text{Ag-Au}$ -матрице. Одна из систем пластинок расположена в плоскости полированного шлифа. Снимок в отраженных электронах.

#### РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ФАЗЫ $\text{Au}_3\text{Cu}$ И $\text{Au-Ag}$

Распад  $\text{Au-Ag-Cu}$ -твердого раствора с образованием  $\text{Au}_3\text{Cu}$  и  $\text{Au-Ag}$ -твердого раствора осуществляется в широкой области составов, примыкающей к области однофазного золота (рис. 1).

Для самородного золота с содержанием  $\text{Cu}$  в твердом растворе от 2.5 до 6–7 мас. % характерно пластинчато-решетчатое строение, образованное системой тонких пластинок  $\text{Au}_3\text{Cu}$  в  $\text{Au-Ag}$ -матрице. Пластины имеют индивидуальную ориентировку в пределах каждого зерна или сдвоенных его частей, ориентированы по направлению  $\{100\}$  матрицы (рис. 2). По форме пластины фазы  $\text{Au}_3\text{Cu}$  представляют уплощенные линзы, их толщина обычно составляет 1–3 мкм, длина 20–30 мкм, изредка до 80 мкм, при сближении с пластинками другой ориентировки происходит их выклинивание.

При относительно низком содержании меди (2.5–3.2 мас. %) в исходном твердом растворе пластинчато-решетчатая структура распада имеет весьма тонкое строение, не позволяющее провести анализ сосуществующих фаз. При содержании меди 3.5–4 мас. % толщина пластинок распада достигает 1–1.5 мкм, что позволяет в отдельных случаях определить их состав (табл. 1). Матрица золота имеет  $\text{Ag-Au}$  состав с примесью  $\text{Cu}$  и  $\text{Pd}$  (мас. %):  $\text{Au} - 86.2$ ,  $\text{Ag} - 10.2$ ,  $\text{Cu} - 2.3$ ,  $\text{Pd} - 0.8$  мас. % ( $n = 3$ ), формула  $\text{Au}_{0.77}\text{Ag}_{0.16}\text{Cu}_{0.06}\text{Pd}_{0.01}$ . Состав пластинок  $\text{Au}_3\text{Cu}$

(мас. %):  $\text{Au} - 87.3$ ,  $\text{Cu} - 10.2$ ,  $\text{Pd} - 1.8$ ,  $\text{Ag} - 1.2$  ( $n = 3$ ), формула  $\text{Au}_{2.81}\text{Cu}_{1.02}\text{Pd}_{0.10}\text{Ag}_{0.07}$ .

Наиболее детально изучено самородное золото с содержанием  $\text{Cu}$  4.2–5.6 мас. % (11–15 ат. %), для которого пластинчато-решетчатая структура распада твердого раствора является типичной (рис. 3а), а размер продуктов распада позволяет надежно определить их состав (рис. 3б, представительные анализы в табл. 1). Состав пластинок  $\text{Au}_3\text{Cu}$  (мас. %):  $\text{Au} - 87.2$ ,  $\text{Cu} - 10.3$ ,  $\text{Pd} - 1.6$ ,  $\text{Ag} - 1.1$  мас. % ( $n = 38$ ), формула  $\text{Au}_{2.81}\text{Cu}_{1.03}\text{Pd}_{0.09}\text{Ag}_{0.07}$ . Матрица золота имеет  $\text{Ag-Au}$  состав с примесью  $\text{Cu}$  и  $\text{Pd}$  (мас. %):  $\text{Au} - 85.9$ ,  $\text{Ag} - 10.2$ ,  $\text{Cu} - 2.3$ ,  $\text{Pd} - 1.3$  ( $n = 38$ ), формула  $\text{Au}_{0.76}\text{Ag}_{0.16}\text{Cu}_{0.06}\text{Pd}_{0.02}$ . Изредка в матрице отмечаются более высокие содержания  $\text{Cu}$  (2.8–3.3 мас. %), при этом в ней наблюдается сеть очень мелких и тонких пластинок медистого золота, свидетельствующих о повторном распаде твердого раствора.

На фоне золота с однородным пластинчато-решетчатым строением выделяются участки с относительно крупными (20–30 мкм) обособлениями  $\text{Au}_3\text{Cu}$ , заключенными в  $\text{Au-Ag}$ -матрице. Матрица в зоне шириной 5–10 мкм имеет однородное строение, далее постепенно или достаточно резко сменяется тонкорешетчатым строением, отличающимся от решетчатого строения, присущего данному зерну (рис. 3в). Повторная шлифовка препаратов с контролируемой толщиной срезанного слоя, определенной по уменьшению отпечатка микротвердомера, показала, что толщина обособлений  $\text{Au}_3\text{Cu}$  превышает 3 мкм и они, следовательно, не могут быть пластинками распада, ориентированными по базису в плоскости среза. Обособления  $\text{Au}_3\text{Cu}$  имеют состав (мас. %):  $\text{Au} - 85.5$ ,  $\text{Cu} - 11.3$ ,  $\text{Pd} - 2.1$ ,  $\text{Ag} - 1.3$  ( $n = 25$ ), формула  $\text{Au}_{2.70}\text{Cu}_{1.11}\text{Pd}_{0.12}\text{Ag}_{0.07}$ . Обособления  $\text{Au}_3\text{Cu}$  отличаются от пластинок более высоким содержанием меди. Состав  $\text{Au-Ag}$  матрицы, окружающей обособления  $\text{Au}_3\text{Cu}$  (мас. %):  $\text{Au} - 85.2$ ,  $\text{Ag} - 11.8$ ,  $\text{Cu} - 2.2$ ,  $\text{Pd} - 0.9$  ( $n = 17$ ), формула  $\text{Au}_{0.74}\text{Ag}_{0.19}\text{Cu}_{0.06}\text{Pd}_{0.01}$ . Матрица, примыкающая к обособлениям  $\text{Au}_3\text{Cu}$ , отличается от матрицы между пластинками несколько более высоким содержанием серебра (рис. 3г).

Обособления  $\text{Au}_3\text{Cu}$  не имеют явно выраженных кристаллографических ограничений или закономерной взаимной ориентировки и являются результатом локально проявленной собирательной перекристаллизации пластинчато-решетчатой структуры распада твердого раствора. После перекристаллизации на фоне понижающейся температуры происходил дополнительный распад  $\text{Cu}$ -содержащей  $\text{Au-Ag}$ -матрицы с образованием в ней тонкой решетки  $\text{Au}_3\text{Cu}$ .

Таким образом, в зернах с пластинчато-решетчатой структурой распада равновесными являются

ся 2 фазы: пластинки Au<sub>3</sub>Cu и Au–Ag-матрица. В участках перекристаллизации между обособлениями Au<sub>3</sub>Cu и окружающей Au–Ag матрицей устанавливается локальное равновесие с отличающимся составом равновесных фаз.

При высоком содержании меди в первичном твердом растворе (Cu 9–10 мас. %, 22–25 ат. %) и, соответственно, низком содержании серебра (Ag 2.5–4 мас. %, 3–6 ат. %), структура распада приобретает таблитчатое строение, при котором широкие (5–15 мкм) таблички Au<sub>3</sub>Cu разделяются узкими промежутками Au–Ag-матрицы (рис. 4, представительные анализы в табл. 1). Состав Au<sub>3</sub>Cu табличек (мас. %): Au – 85.3, Cu – 11.3, Pd – 2.2, Ag – 1.1 (*n* = 8), формула Au<sub>2.70</sub>Cu<sub>1.11</sub>Pd<sub>0.13</sub>Ag<sub>0.06</sub>. Состав матрицы (мас. %): Au – 85.4, Ag – 11.4, Cu – 2.7, Pd – 0.5 (*n* = 8), формула Au<sub>0.74</sub>Ag<sub>0.18</sub>Cu<sub>0.07</sub>Pd<sub>0.01</sub>. Равновесные составы табличек и матрицы заметно отличаются от составов пластинок и матрицы в решетчатой структуре распада, содержание Cu в табличках заметно выше, чем в пластинках распада.

В отдельных участках рудных тел отмечены сростания крупных (50–60 мкм) гомогенных выделений Au<sub>3</sub>Cu с зернами серебристого золота, имеющими структуру распада таблитчатого, реже решетчатого строения. Состав выделений Au<sub>3</sub>Cu (мас. %): Au – 85.8, Cu – 11.0, Pd – 2.7, Ag – 1.2 (*n* = 12), формула Au<sub>2.70</sub>Cu<sub>1.07</sub>Pd<sub>0.16</sub>Ag<sub>0.07</sub>. Вероятнее всего, такие сростания образуются в результате собирательной перекристаллизации первичной структуры распада твердого раствора с образованием зерен Au<sub>3</sub>Cu и Cu-содержащего Au–Ag-твердого раствора, распавшегося при дальнейшем понижении температуры.

РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ФАЗЫ AuCu и Au–Ag

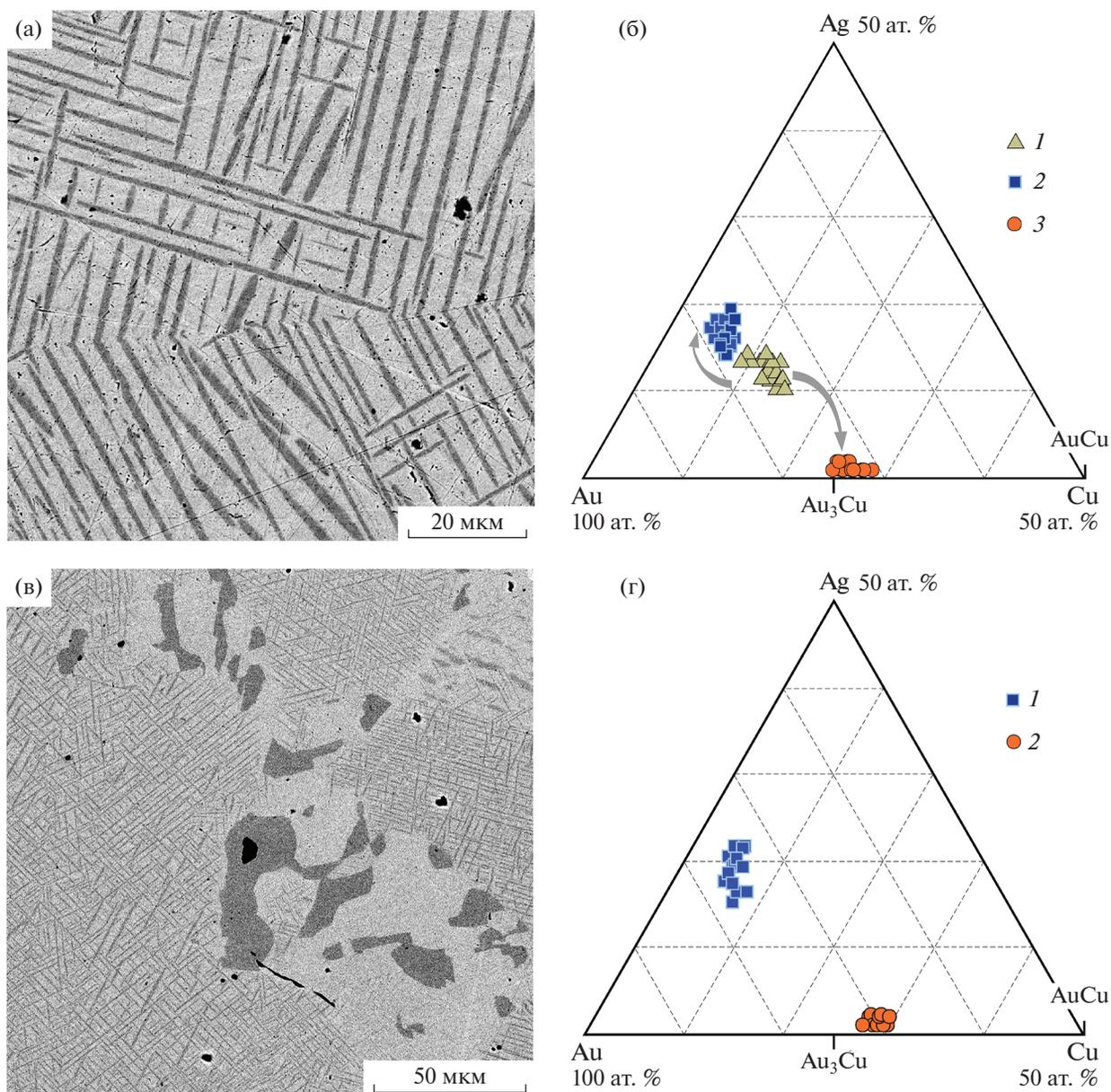
Распад Au–Ag–Cu-твердого раствора с образованием фаз AuCu и Au–Ag происходит в обширной области составов, при этом в зависимости от содержания элементов в исходном твердом растворе количественные соотношения фаз варьируют (Мурзин, Суставов, 1989; Knight, Leitch, 2001; Некрасов, 2001).

На месторождении Чудное распад Au–Ag–Cu-твердого раствора с образованием табличек и тонких пластинок фазы AuCu, заключенных в Au–Ag-матрице (рис. 5), отмечается в области относительно низких содержаний меди при высоком содержании серебра (рис. 1). Состав Au–Ag-матрицы зависит от состава исходного твердого раствора и изменяется в следующих пределах (мас. %): Au – 78.7–83.9, Ag – 13.1–18.6, Cu – 1.2–1.7, Pd – 0.8–1.4 (*n* = 5), формула Au<sub>0.66–0.73</sub>Ag<sub>0.21–0.29</sub>Cu<sub>0.03–0.05</sub>Pd<sub>0.01–0.02</sub>. Состав табличек AuCu практически постоянен (мас. %): Au – 76.4, Cu – 21.9, Pd – 1.3, Ag – не обн. (*n* = 5),

Таблица 1. Состав Au–Ag–Cu-твердого раствора и продуктов его распада на две фазы (мас. %)

Зерно	Au	Ag	Cu	Pd	Сумма
Au–Ag–Cu-твердый раствор					
26_5	85.90	8.44	3.93	1.00	99.27
5384_1	86.42	9.20	3.67	1.03	100.32
135_17	86.66	8.26	3.60	1.24	99.76
23_10	86.97	7.10	4.93	0.88	99.88
23_13	87.54	7.51	5.19	–	100.24
23_30	86.61	7.19	4.77	1.00	99.57
24_2	86.21	8.03	4.56	1.56	100.36
24_4	85.80	8.03	4.84	1.60	100.27
24_5	85.91	8.70	4.52	1.39	100.52
31_2	86.52	6.97	5.42	0.98	99.89
31_10	86.08	3.82	9.75	1.13	100.78
31_11	87.17	2.32	10.08	1.15	100.72
31_22	85.81	3.89	8.88	1.53	100.11
Au–Ag-матрица					
26_5	85.90	9.65	2.29	1.17	99.01
5384_1	85.87	11.38	2.20	1.22	100.67
135_17	86.86	9.41	2.26	–	98.53
23_10	84.83	10.61	1.76	1.10	98.3
23_13	85.99	10.89	2.15	1.26	100.29
23_30	86.58	10.57	1.96	1.13	100.24
24_2	85.29	10.26	2.16	1.55	99.26
24_4	86.06	9.91	2.45	1.56	99.98
24_5	85.32	10.99	2.16	1.24	99.71
31_2	86.15	10.19	2.65	0.95	99.94
31_10	84.60	12.33	2.37	0.57	99.87
31_11	86.36	11.03	2.82	–	100.21
31_22	85.95	10.72	2.68	0.67	100.02
Пластинки и таблички Au <sub>3</sub> Cu					
26_5	87.45	0.86	10.44	1.38	100.13
5384_1	87.98	1.57	9.67	1.28	100.5
135_17	86.54	1.11	10.41	2.63	100.69
23_10	86.94	0.89	10.30	1.54	99.67
23_13	87.82	1.08	10.59	1.57	101.06
23_30	87.92	0.75	9.99	1.08	99.74
24_2	86.81	1.11	10.40	1.94	100.26
24_4	86.77	1.49	9.64	1.85	99.75
24_5	87.26	1.11	10.46	2.07	100.9
31_2	87.54	1.45	10.06	1.20	100.25
31_10	85.48	1.31	11.78	1.30	99.87
31_11	85.91	1.14	11.76	1.53	100.34
31_22	86.03	1.05	11.10	2.00	100.18

Примечание. Прочерк – содержание элемента ниже порога обнаружения.



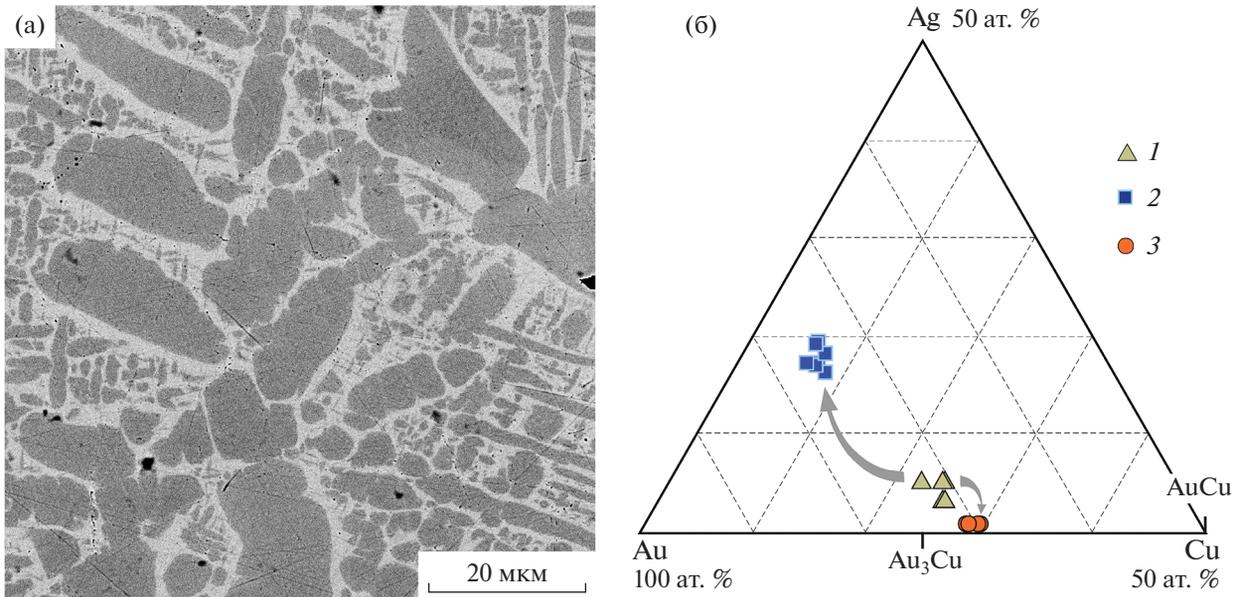
**Рис. 3.** (а, б) – двухфазная пластинчато-решетчатая структура распада Au–Ag–Cu-твердого раствора: (а) – пластинки  $Au_3Cu$  (темные) в Ag–Au-матрице; (б) – состав исходного твердого раствора (1), Ag–Au-матрицы (2) и пластинок  $Au_3Cu$  (3). (в, г) – участок локальной перекристаллизации – обособления  $Au_3Cu$  (темные) заключены в Au–Ag-матрице (светлое), в центре снимка (в) в обособлении  $Au_3Cu$  включение сперрилита (черное); г – состав Au–Ag-матрицы (1) и обособлений  $Au_3Cu$  (2). Полированные шлифы, снимки в отраженных электронах.

формула  $Au_{1.04}Cu_{0.93}Pd_{0.03}$ . Состав пластинок не может быть точно определен ввиду их малой (0.5 мкм) толщины, но расчет анализов с исключением вмещающей матрицы показывает, что они близки к  $AuCu$ .

Судя по взаимоотношениям фаз, предполагается, что в начальной стадии распада твердого раствора образовались таблички  $AuCu$ , в последующем – пластинки  $AuCu$ .

#### РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ФАЗЫ $Au_3Cu$ , $AuCu$ и Au–Ag

В области умеренно-высоких содержаний меди (рис. 1), примыкающей к области двухфазного равновесия, наблюдается 2–3-кратный распад Au–Ag–Cu-твердого раствора, в результате которого в структуре распада образуются три фазы в виде пластинчатых выделений  $Au_3Cu$  и  $AuCu$ , заключенных в Au–Ag-матрице.



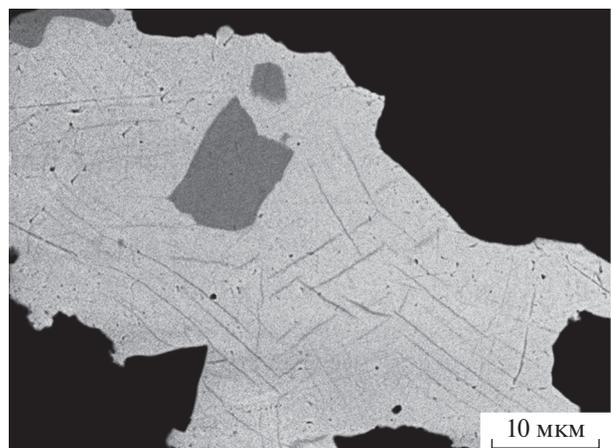
**Рис. 4.** Двухфазная таблитчатая структура распада Au–Ag–Cu твердого раствора: (а) – таблички Au<sub>3</sub>Cu (темные) в Ag–Au матрице; (б) – состав исходного твердого раствора (1), Ag–Au-матрицы (2) и табличек Au<sub>3</sub>Cu (3). Полированный шлиф, снимок в отраженных электронах.

При распаде твердого раствора на три фазы характер срастаний продуктов распада определяется как составом исходного Au–Ag–Cu-твердого раствора, так и последовательностью его распада.

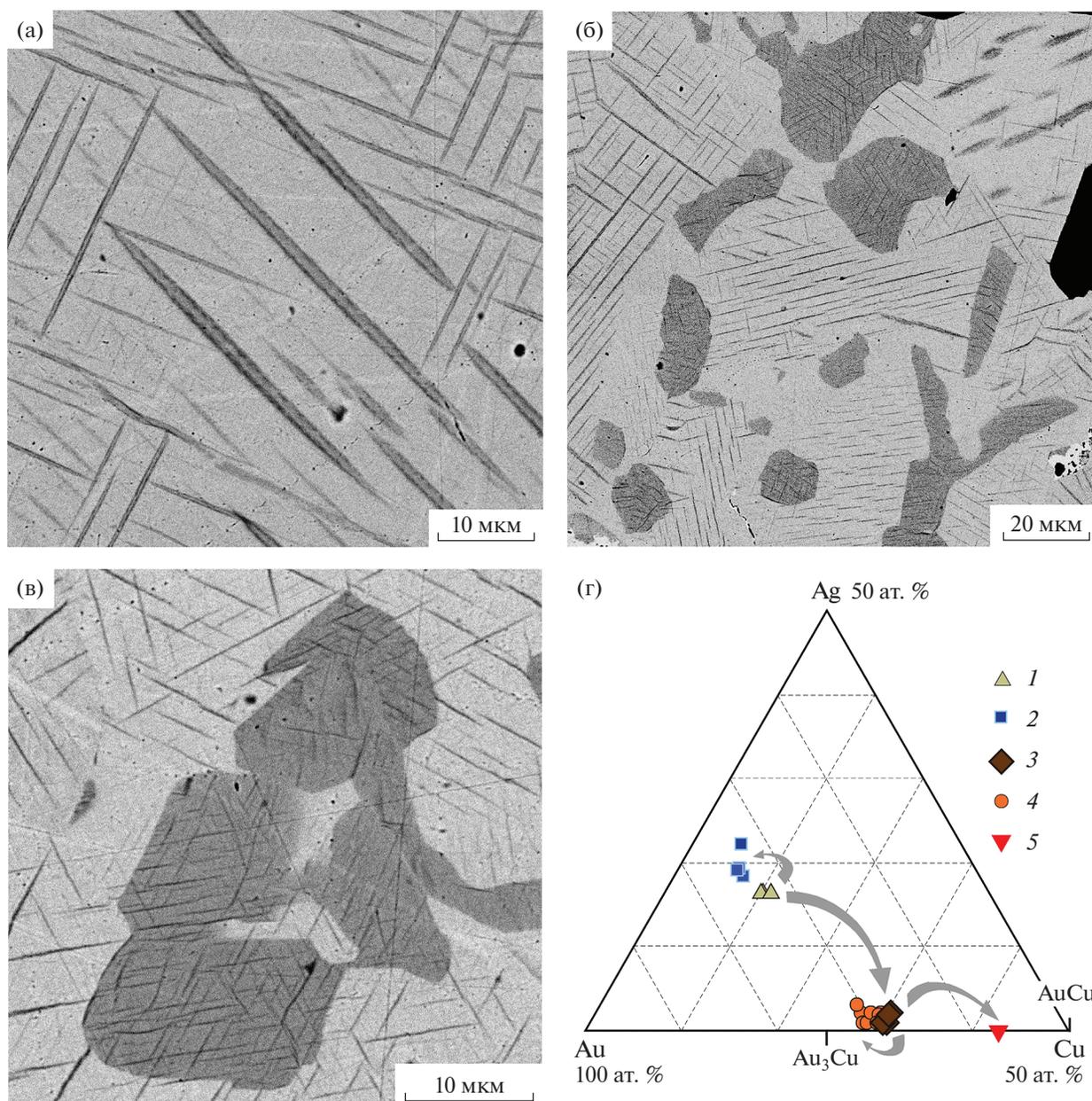
В области относительно низких содержаний Cu (3.9–4.4 мас. %, 10.8–11.3 ат. %) и относительно высоких содержаний Ag (10.5–10.7 мас. %, 15.8–16.4 ат. %) в исходном твердом растворе (рис. 6г) структура распада имеет пластинчато-решетчатое строение (рис. 6а), напоминающее двухфазную пластинчато-решетчатую структуру распада, но с отчетливо проявленным двукратным распадом твердого раствора. Пластинки, первоначально сложенные гомогенной фазой Au<sub>3-x</sub>Cu (высокотемпературной фазой Au<sub>3</sub>Cu), распадаются на Au<sub>3</sub>Cu (центральная часть пластинок) и окаймляющие их пластинки AuCu (анализ затрудняется незначительной их толщиной, составляющей около 0,5 мкм). Состав фазы Au<sub>3</sub>Cu (мас. %): Au – 85.1, Cu – 11.3, Pd – 1.6, Ag – 1.8 (n = 5), формула Au<sub>2.70</sub>Cu<sub>1.11</sub>Pd<sub>0.09</sub>Ag<sub>0.10</sub>. Матрица имеет Ag–Au состав с примесью Cu и Pd (мас. %): Au – 84.3, Ag – 12.1, Cu – 2.5, Pd – 1.1 (n = 5), формула Au<sub>0.72</sub>Ag<sub>0.19</sub>Cu<sub>0.07</sub>Pd<sub>0.02</sub>.

На фоне золота пластинчато-решетчатого строения, как и в случае двухфазного распада твердого раствора, отмечены участки собирательной перекристаллизации золота пластинчато-решетчатого строения с образованием обособлений, сложенных гомогенной фазой Au<sub>3-x</sub>Cu (высокотемпературной фазой Au<sub>3</sub>Cu), заключенных в Cu-содержащей Au–Ag-матрице. При дальней-

шем понижении температуры произошел повторный распад твердого раствора в виде многочисленных темных (в отраженных электронах) пластинок толщиной до 1 мкм, хорошо проявленных как в обособлениях, так и в матрице (рис. 6б). Состав обособлений (фазы Au<sub>3-x</sub>Cu), определенный по небольшим площадкам (мас. %): Au – 84.8, Cu – 12.3, Pd – 1.7, Ag – 1.3 (n = 5), формула Au<sub>2.64</sub>Cu<sub>1.19</sub>Pd<sub>0.10</sub>Ag<sub>0.07</sub>. Эта пересыщенная медью фаза неустойчива и распадается с выделением тонких пластинок в матрице обособления (рис. 6в). Состав матрицы обособлений (мас. %):



**Рис. 5.** Двухфазная структура распада Au–Ag–Cu-твердого раствора: в Au–Ag-матрице заключены таблички и пластинки фазы AuCu. Полированный шлиф, снимок в отраженных электронах.

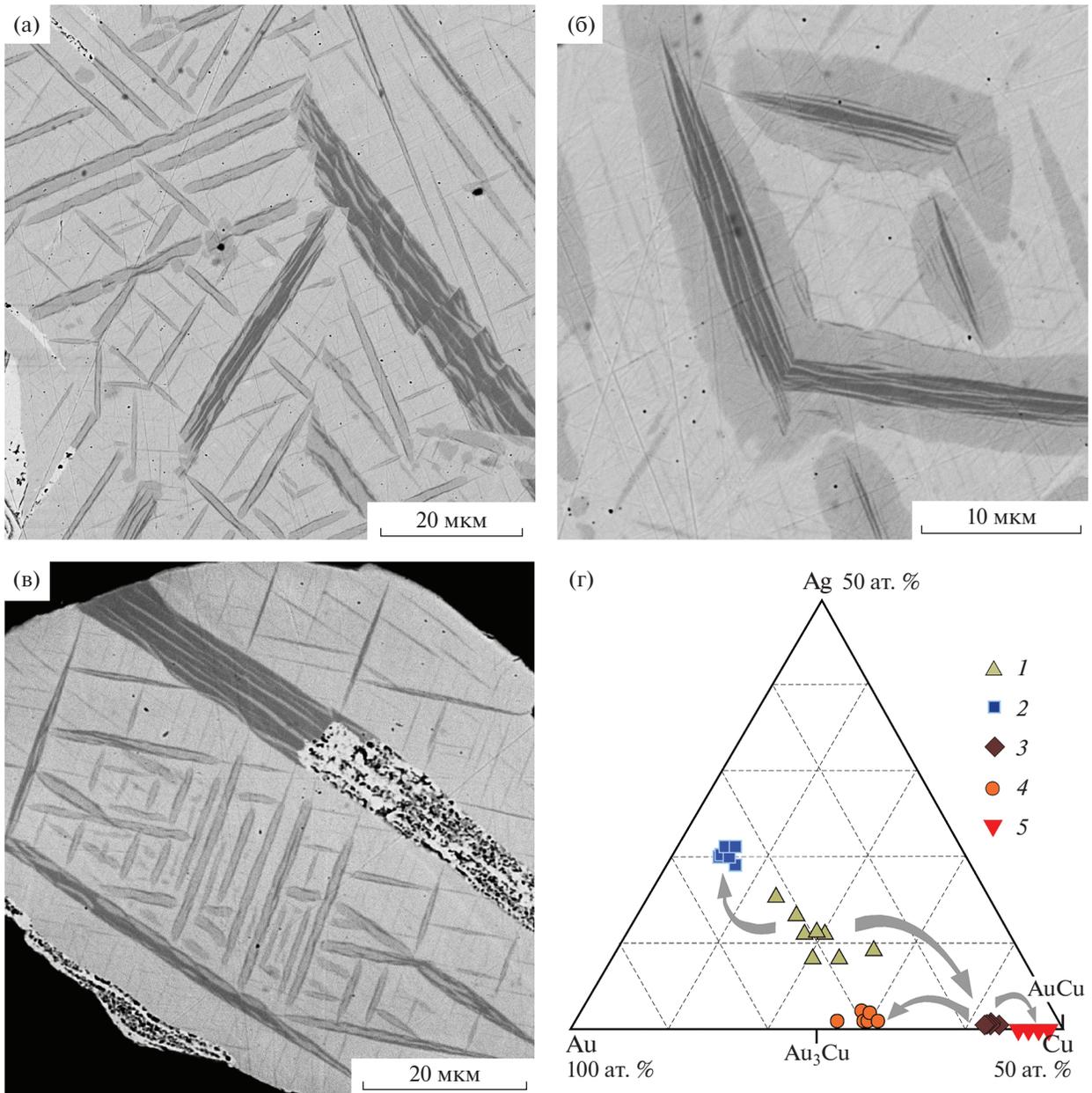


**Рис. 6.** Трехфазная пластинчато-решетчатая структура распада Au–Ag–Cu-твердого раствора: (а) – в Ag–Au-матрице находятся пластинки фазы  $Au_{3-x}Cu$ , которые распадаются на  $Au_3Cu$  и окаймляющие их пластинки AuCu; (б, в) – участок локальной перекристаллизации: (б) – обособления фазы  $Au_{3-x}Cu$  (темные) в Au–Ag-матрице с очень тонкой структурой распада; (в) – обособления фазы  $Au_{3-x}Cu$  распадаются на  $Au_3Cu$  (матрица обособлений) и тонкие пластинки AuCu в ней; (г) – состав исходного твердого раствора (1), Au–Ag-матрицы (2), метастабильной фазы  $Au_{3-x}Cu$  (3), фазы  $Au_3Cu$  (4), фазы AuCu (5). Полированный шлиф, снимки в отраженных электронах.

Au – 85.3, Cu – 11.8, Pd – 1.8, Ag – 1.4 ( $n = 6$ ), формула  $Au_{2.67}Cu_{1.15}Pd_{0.10}Ag_{0.08}$  отвечает фазе  $Au_3Cu$ . Состав пластинок по наиболее надежному определению (мас. %): Au – 79.0, Cu – 19.2, Pd – 1.1, Ag – 0.4, формула  $Au_{1.12}Cu_{0.84}Pd_{0.03}Ag_{0.01}$  соответствует AuCu. Состав гомогенной Ag–Au-матрицы в непосредственной близости от обособления, отличается от матрицы между пластинками более высоким содержанием Ag и составляет по площадному определению (мас. %): Au – 83.3, Ag –

13.8, Cu – 1.9, Pd – не обн. ( $n = 1$ ), формула  $Au_{0.73}Ag_{0.22}Cu_{0.05}$ .

Таким образом, в зернах с пластинчато-решетчатой структурой распада равновесными являются 3 фазы: пластинки  $Au_3Cu$  и AuCu, заключенные в Au–Ag-матрице. В участках перекристаллизации устанавливается локальное трехфазное равновесие между фазой  $Au_3Cu$ , слагающей матрицу обособлений, тонкими пластинками AuCu в



**Рис. 7.** Трехфазная пластинчато-решетчатая структура распада Au–Ag–Cu-твердого раствора (а, б, в). Наиболее толстые пластинки сложены метастабильной фазой  $Au_{1+x}Cu$ , распавшейся на преобладающую фазу AuCu (наиболее темная) и  $Au_3Cu$ . В Au–Ag-матрице распространены тонкие пластинки  $Au_3Cu$  с темной каймой AuCu (результат распада фазы  $Au_{3-x}Cu$ ) и тончайшие пластинки, сложенные предположительно монофазами AuCu и  $Au_3Cu$ . На рис. (а) и особенно (в) проявлено замещение пластинок медистого золота высокопробным вторичным золотом (белое с черными порами); (г) – состав исходного твердого раствора (1), Au–Ag-матрицы (2), метастабильной фазы  $Au_{1+x}Cu$  (3), фазы  $Au_3Cu$  (4) и фазы AuCu (5). Полированный шлиф, снимки в отраженных электронах.

ней и Ag–Au-матрицей в непосредственной близости от обособлений.

В протяженной области с повышенными содержаниями Cu и умеренными содержаниями Ag в исходном твердом растворе отчетливо проявлен его 2–3-кратный последовательный распад с образованием пластинок медистого золота нескольких генераций, заключенных в Ag–Au-матрице (рис. 7).

Вначале, по-видимому, образуются толстые пластинки медистого золота, имеющие состав  $Au_{1+x}Cu$  близкий к  $Au_3Cu_2$ , затем тонкие пластинки фазы  $Au_{3-x}Cu$ , заключенные в Ag–Au-матрице с повышенным содержанием Cu. При дальнейшем охлаждении пластинки метастабильной фазы  $Au_{1+x}Cu$  распадаются на фазы  $Au_3Cu$  и AuCu. Тонкие пластинки пересыщенной медью фазы  $Au_{3-x}Cu$  при распаде приобретают характерное

**Таблица 2.** Состав Au–Ag–Cu-твердого раствора и продуктов его распада на три фазы (мас. %)

Зерно	Au	Ag	Cu	Pd	Сумма
Au–Ag–Cu-твердый раствор					
135_1	83.59	5.88	9.15	1.39	100.01
135_3	83.08	9.10	6.52	1.74	100.44
135_5	83.15	9.74	5.30	1.50	99.69
135_7	83.43	7.64	6.98	2.06	100.11
135_16	85.08	5.82	8.17	1.73	100.8
135_18	83.12	7.87	7.87	1.15	100.01
135_25	83.50	7.86	7.83	1.56	100.75
135_28	81.79	6.29	10.91	1.52	100.51
Au–Ag-матрица					
135_1	85.99	12.80	2.21	–	101.0
135_3	84.61	13.03	2.02	–	99.66
135_5	85.33	13.14	2.21	–	100.68
135_7	85.10	12.78	2.15	1.69	101.72
135_16	84.96	12.56	2.66	–	100.18
135_18	84.34	12.93	2.37	0.85	100.49
135_25	83.57	13.30	1.89	–	98.76
135_28	84.36	13.33	2.32	–	100.01
Метаустойчивая фаза Au <sub>1+x</sub> Cu					
135_1	78.96	0.37	18.33	2.26	99.92
135_3	78.48	0.61	18.74	2.44	100.27
135_16	77.78	0.37	19.28	2.44	99.87
135_18	79.00	0.39	18.91	1.87	100.17
135_25	78.24	0.47	18.39	2.70	99.80
Пластинки Au <sub>3</sub> Cu					
135_1	84.53	1.38	11.45	1.88	99.24
135_5	85.44	1.38	11.91	2.25	100.98
135_7	85.68	1.05	11.72	3.15	101.6
135_16	86.90	1.24	10.60	2.23	100.97
135_18	84.61	1.32	11.57	1.74	99.24
135_25	85.28	1.37	11.84	2.69	101.18
135_28	84.61	1.06	12.38	2.54	100.59
Пластинки AuCu					
135_1	74.53	–	22.08	2.37	98.98
135_3	74.18	–	22.36	2.61	99.15
135_5	77.44	–	20.48	2.02	99.94
135_16	75.57	–	22.04	2.71	100.32
135_18	75.42	–	22.15	2.46	100.03
135_25	75.25	–	21.44	2.36	99.05
135_28	73.96	–	22.55	2.53	99.04

Примечание. Прочерк – содержание элемента ниже порога обнаружения.

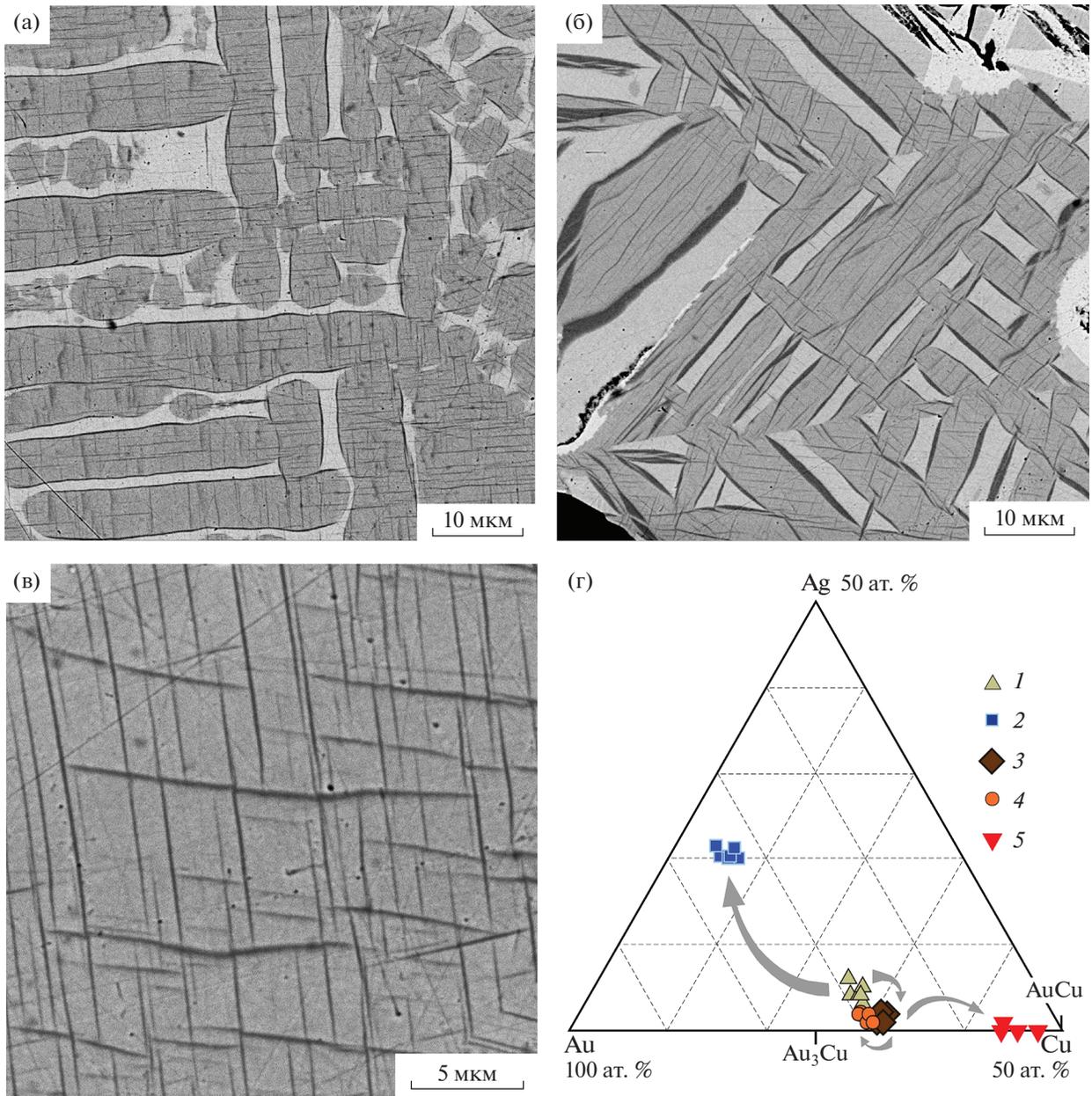
строение в виде центральной пластинки Au<sub>3</sub>Cu, окаймленной с двух сторон пластинками AuCu. Избыток меди в матрице выделяются в виде тончайших пластинок этих же фаз, но слишком тонких для непосредственного анализа. В некоторых случаях фаза AuCu, образующаяся при распаде Au<sub>1+x</sub>Cu, отделена от матрицы фазой Au<sub>3</sub>Cu (рис. 7б). Однако гораздо чаще наблюдаются (рис. 7а, в) многочисленные контакты между тремя сосуществующими фазами (Ag–Au-матрица, пластинки Au<sub>3</sub>Cu и AuCu), что позволяет предполагать химическое равновесие между ними (рис. 7г, табл. 2).

Состав метастабильной фазы Au<sub>1+x</sub>Cu, определенный по площадкам размером 3–5 × 10–15 мкм, (мас. %): Au – 78.5, Cu – 18.7, Pd – 2.3, Ag – 0.4 (n = 5), формула Au<sub>1.11</sub>Cu<sub>0.82</sub>Pd<sub>0.06</sub>Ag<sub>0.01</sub>. Фаза Au<sub>1+x</sub>Cu весьма богата медью и по соотношению Au и Cu близка к Au<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>. Состав Ag–Au-матрицы (мас. %): Au – 84.8, Ag – 13.0, Cu – 2.2, Pd – 0.3 (n = 8), формула Au<sub>0.73</sub>Ag<sub>0.20</sub>Cu<sub>0.06</sub>Pd<sub>0.01</sub>. Состав фазы Au<sub>3</sub>Cu (мас. %): Au – 85.3, Cu – 11.6, Pd – 2.4, Ag – 1.3 (n = 7), формула Au<sub>2.66</sub>Cu<sub>1.13</sub>Pd<sub>0.14</sub>Ag<sub>0.07</sub>. Состав фазы AuCu (мас. %): Au – 75.2, Cu – 21.9, Pd – 2.4, Ag – не обн. (n = 7), формула Au<sub>1.02</sub>Cu<sub>0.92</sub>Pd<sub>0.06</sub>.

Особый интерес представляет распад Au–Ag–Cu-твердого раствора с общим содержанием меди 10–11 мас. % (25–27 ат. %), т.е. очень близкого по составу к Au<sub>3</sub>Cu, но содержащего при этом 2.5–4.5 мас. % (3.5–6.5 ат. %) серебра. Структура распада образована табличками фазы Au<sub>3-x</sub>Cu в Ag–Au-матрице (рис. 8). Повторный распад проявлен в табличках фазы Au<sub>3-x</sub>Cu образованием в них тонких пластинок AuCu (анализ затрудняется незначительной их толщиной, составляющей около 0.5 мкм) и более толстых пластинок AuCu, окаймляющих таблички.

При первичном распаде твердого раствора в равновесии находились таблички фазы Au<sub>3-x</sub>Cu и вмещающая их Ag–Au-матрица. При повторном распаде пересыщенная медью фаза Au<sub>3-x</sub>Cu распалась с образованием фазы Au<sub>3</sub>Cu, слагающей матрицу табличек, и пластинок AuCu. Наиболее толстые пластинки фазы AuCu развиваются по границе между табличками и Ag–Au-матрицей (рис. 8б), что свидетельствует о поступлении меди, необходимой для формирования пластинок AuCu не только из табличек, но и из Ag–Au-матрицы, в результате чего состав Ag–Au матрицы изменился. Непосредственные многочисленные контакты между тремя сосуществующими фазами (Ag–Au-матрица, Au<sub>3</sub>Cu матрица табличек и пластинки AuCu) позволяют предполагать химическое равновесие между ними (табл. 3).

Состав Ag–Au-матрицы (мас. %): Au – 84.2, Ag – 13.2, Cu – 2.2, Pd – 0.6 (n = 7), формула



**Рис. 8.** Трехфазная таблитчатая структура распада Au–Ag–Cu-твердого раствора с высоким содержанием меди. (а) – в светлой Ag–Au-матрице заключены таблички фазы  $Au_{3-x}Cu$  (темные), которые распадаются с образованием  $Au_3Cu$ , составляющей матрицу табличек, и тонких пластинок AuCu в ней; (б) – наиболее толстые пластинки AuCu развиваются по границе между табличками и Ag–Au-матрицей, белые пятна с черными кавернами – вторичное высокопробное золото; (в) – пластинки AuCu в  $Au_3Cu$ -матрице; (г) – состав исходного твердого раствора (1), Au–Ag-матрицы (2), фазы  $Au_{3-x}Cu$  (3), фазы  $Au_3Cu$  (4), фазы AuCu (5). Полированный шлиф, снимки в отраженных электронах.

$Au_{0.72}Ag_{0.21}Cu_{0.06}Pd_{0.01}$ . Состав фазы  $Au_{3-x}Cu$  (табличек), мас. %: Au – 84.3, Cu – 12.6, Pd – 1.8, Ag – 1.4 ( $n = 8$ ), формула  $Au_{2.61}Cu_{1.21}Pd_{0.10}Ag_{0.08}$ . Состав фазы  $Au_3Cu$  (матрицы табличек), мас. %: Au – 85.0, Cu – 11.6, Pd – 1.8, Ag – 1.5 ( $n = 7$ ), формула  $Au_{2.68}Cu_{1.13}Pd_{0.10}Ag_{0.09}$ . Состав фазы AuCu (мас. %): Au – 77.3, Cu – 21.3, Pd – 1.1, Ag – 0.3 ( $n = 6$ ), формула  $Au_{1.06}Cu_{0.90}Pd_{0.03}Ag_{0.01}$ .

Состав матрицы табличек отличается от валового состава табличек всего на 1 мас. % Cu, но это различие имеет принципиальное значение: избыток меди в табличках выделяется в виде пластинок AuCu, а состав матрицы табличек определяет максимально возможное содержание Cu в фазе  $Au_3Cu$ .

Палладий распределяется между продуктами распада твердого раствора следующим образом. В

**Таблица 3.** Состав Au–Ag–Cu-твердого раствора с высоким содержанием меди и продуктов его распада на три фазы (мас. %)

Зерно	Au	Ag	Cu	Pd	Сумма
Au–Ag–Cu-твердый раствор					
31_3	83.86	3.38	11.22	1.66	100.12
31_6	84.62	2.45	11.21	1.64	99.92
31_9	84.38	4.45	10.17	1.30	100.3
31_16	84.31	2.99	10.92	1.63	99.85
31_17	84.95	3.35	10.87	1.54	100.71
31_20	84.38	2.91	11.06	1.46	99.81
31_23	83.85	3.72	10.85	1.25	99.67
Au–Ag-матрица между табличками					
31_3	84.03	13.45	2.31	0.60	100.39
31_6	84.58	13.48	2.37	0.68	101.11
31_9	84.20	12.98	1.96	0.83	99.97
31_16	84.04	13.58	1.76	0.88	100.26
31_17	84.65	13.02	2.69	–	100.36
31_20	84.14	12.88	2.22	0.64	99.88
31_23	84.03	13.22	2.41	0.60	100.26
Таблички (фаза Au <sub>3-x</sub> Cu)					
31_3	84.06	1.14	12.60	2.20	100.0
31_6	84.02	1.53	12.73	1.80	100.08
31_9	84.03	1.43	12.63	1.72	99.81
31_15	84.31	1.27	12.11	2.03	99.72
31_16	84.49	1.22	12.68	1.70	100.09
31_17	84.11	1.44	12.43	1.75	99.73
31_20	83.84	1.48	12.62	1.57	99.51
31_23	85.29	1.55	12.66	1.25	100.75
Матрица табличек (фаза Au <sub>3</sub> Cu)					
31_3	84.37	1.15	12.02	2.10	99.64
31_6	85.11	1.48	11.40	1.88	99.87
31_9	84.16	1.58	11.46	1.95	99.15
31_15	85.50	1.73	11.53	1.43	100.19
31_16	86.35	1.61	11.48	1.42	100.86
31_17	84.91	1.29	11.72	1.85	99.77
31_20	84.93	1.52	11.72	1.94	100.11
AuCu пластинки					
31_3	77.65	0.82	19.89	1.38	99.74
31_6	78.45	0.75	19.74	1.22	100.16
31_15	76.67	–	22.50	0.80	99.97
31_16	76.65	–	22.15	0.97	99.77
31_20	77.26	–	22.31	0.63	100.2
31_23	77.15	–	21.18	1.28	99.61

Примечание. Прочерк – содержание элемента ниже порога обнаружения.

Au–Ag-матрице содержание Pd составляет в основном 1–3 ат. %, в фазе Au<sub>3</sub>Cu оно несколько выше (1–4.5, до 5.1 ат. %) и обычно превышает содержание Ag (0.6–3.8 ат. %). Фаза AuCu в некоторых зернах содержит 0.8–1.8 ат. % Pd, в других – 2.6–3.4 ат. % Pd при содержании Ag до 1 ат. %.

#### ФАЗА Au<sub>3</sub>Cu

Фаза Au<sub>3</sub>Cu является либо непосредственным продуктом распада Au–Ag–Cu-твердого раствора на две фазы, либо, при распаде на три фазы, появляется в результате распада высокотемпературного медистого золота (Au<sub>3-x</sub>Cu и Au<sub>1+x</sub>Cu) на Au<sub>3</sub>Cu и AuCu.

Состав фазы Au<sub>3</sub>Cu заключен в довольно широких пределах, содержание Cu в ней составляет 23.9–29.6 ат. % (рис. 9). Содержание Au в фазе Au<sub>3</sub>Cu изменяется от 72.4 до 65.3 ат. %, содержание Pd заключено в основном в пределах 1.2–4.7 (максимально 5.1 ат. %), присутствует также небольшая примесь Ag (0.6–3.8 ат. %). Состав фазы Au<sub>3</sub>Cu с минимальным содержанием Cu: Au<sub>2.90</sub>Cu<sub>0.95</sub>Pd<sub>0.08</sub>Ag<sub>0.07</sub>, с максимальным содержанием Cu: Au<sub>2.61</sub>Cu<sub>1.18</sub>Pd<sub>0.15</sub>Ag<sub>0.06</sub>. Фаза Au<sub>3</sub>Cu является интерметаллидом, ее полная формула (Au, Pd, Ag)<sub>3</sub>Cu.

При распаде на две фазы содержание меди в составе фазы Au<sub>3</sub>Cu изменяется от 23.9–27.9 ат. % (пластинки) при относительно небольшом содержании меди в исходном твердом растворе до 27.1–28.8 ат. % (таблички) при ее высоком содержании. Обособления Au<sub>3</sub>Cu заметно богаче медью по сравнению с пластинками Au<sub>3</sub>Cu, приближаясь по составу к табличкам Au<sub>3</sub>Cu. В целом, по мере увеличения содержания меди в фазе Au<sub>3</sub>Cu, в равновесном составе Ag–Au-матрицы увеличивается содержание Ag. При распаде на три фазы состав фазы Au<sub>3</sub>Cu, находящейся в равновесии с AuCu, характеризуется наиболее высоким содержанием меди (26.1–29.6 ат. %), а Ag–Au-матрица – наиболее высоким содержанием серебра (рис. 10).

Максимально возможное содержание меди в составе фазы Au<sub>3</sub>Cu при низкой температуре наглядно проявляется при распаде фазы Au<sub>3-x</sub>Cu с выделением избыточной меди в виде пластинок AuCu. В области с относительно низким содержанием меди в Au–Ag–Cu-твердого раствора (рис. 6г) фаза Au<sub>3-x</sub>Cu содержит в среднем 29.7 ат. % Cu, максимальное содержание Cu в фазе Au<sub>3</sub>Cu составляет 29.5 ат. %. В области с относительно высоким содержанием меди в Au–Ag–Cu-твердом растворе (рис. 8г, табл. 3) фаза Au<sub>3-x</sub>Cu в среднем содержит 30.2 ат. % Cu, максимальное содержание Cu в фазе Au<sub>3</sub>Cu составляет 29.2 ат. %. В области с промежуточными содержаниями меди в Au–Ag–Cu-твердом растворе (рис. 7г, табл. 2)

максимальное содержание меди в фазе Au<sub>3</sub>Cu, образующейся при распаде фазы Au<sub>1+x</sub>Cu, составляет 29.6 ат. % Cu.

Таким образом, предельное содержание Cu в фазе Au<sub>3</sub>Cu, равновесной с фазой AuCu, практически не зависит от состава исходного Au–Ag–Cu-твердого раствора и определяется температурой отжига золота после его распада. Здесь уместно привести результаты экспериментальных исследований, согласно которым при 240°C в наиболее богатой медью фазе Au<sub>3</sub>Cu содержание Cu составляет 38.5 ат. % (Okamoto et al., 1987) и, учитывая результаты изучения природного золота, уменьшается при снижении температуры.

Проведены рентгеновские исследования золота (проба 24106), содержащего 4.8 мас. % Cu с пластинчато-решетчатой структурой распада, на фоне которой присутствуют обособления Au<sub>3</sub>Cu. Пластинки Au<sub>3</sub>Cu содержат 25.6 ат. % Cu, обособления Au<sub>3</sub>Cu – 27.0 ат. % Cu, матрица (твердый раствор Au–Ag) содержит 16 ат. % Ag. Дебаеграмма свидетельствует о наличии смеси двух кубических фаз с параметрами кристаллической решетки  $a = 0.406$  нм (погрешность 0.004) для твердого раствора Au–Ag и  $a = 0.396$  нм (погрешность 0.004) для фазы Au<sub>3</sub>Cu.

Ранее рентгеновские исследования образцов золота такого же двухфазного строения, содержащих 5.63 и 8.59 мас. % Cu провели В.В. Мурзин и С.Г. Сустанов (1989). Дебаеграммы надежно индицируются для смеси кубических фаз без признаков упорядочения. Расчет параметров кристаллической решетки для серебристой фазы (твердый раствор Au–Ag) дает значения  $a = 0.407–0.409$  нм, для медистой фазы (Au<sub>3</sub>Cu)  $a = 0.397–0.399$  нм.

### ИНТЕРПРЕТАЦИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При понижении температуры Au–Ag–Cu-твердый раствор в богатой Au области в зависимости от его исходного состава остается гомогенным или распадается на две или три фазы. Равновесными фазами при распаде на две фазы являются Au<sub>3</sub>Cu и Au–Ag-твердый раствор или AuCu и Au–Ag-твердый раствор, при распаде на три фазы – Au<sub>3</sub>Cu, AuCu и Au–Ag-твердый раствор.

Фазовая диаграмма Au–Ag–Cu для низкой температуры, основанная на изучении самородного золота канадских месторождений, была предложена ранее (Knight, Leitch, 2001), при этом отмечалась недостаточность данных для определения фазовых соотношений в интервале между составами Au и Au<sub>2</sub>Cu, включая Au<sub>3</sub>Cu. Нами предлагается уточненная фазовая диаграмма (рис. 11), в которой надежно определено положение

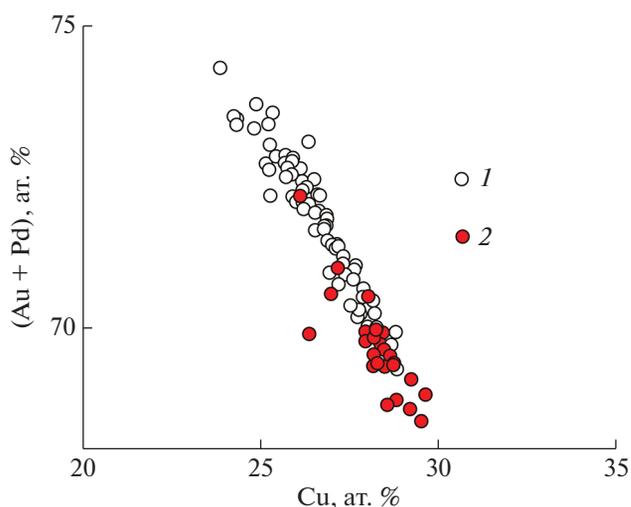


Рис. 9. Вариации состава фазы Au<sub>3</sub>Cu ( $n = 106$ ). 1 – двухфазное равновесие Au<sub>3</sub>Cu + Au–Ag, 2 – трехфазное равновесие Au<sub>3</sub>Cu + AuCu + Au–Ag.

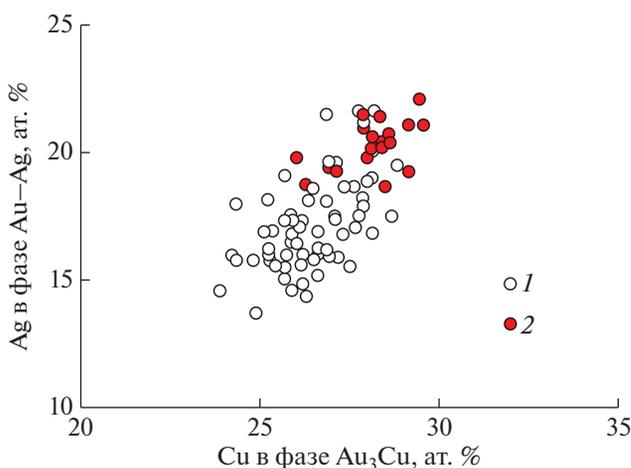
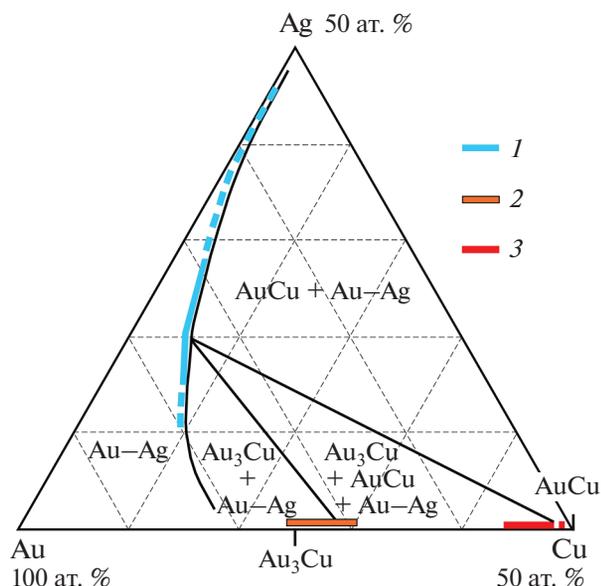


Рис. 10. Сопряженное изменение состава фазы Au<sub>3</sub>Cu и равновесного с ней твердого раствора Au–Ag ( $n = 85$ ). 1 – двухфазное равновесие Au<sub>3</sub>Cu + Au–Ag, 2 – трехфазное равновесие Au<sub>3</sub>Cu + AuCu + Au–Ag.

ние фазы Au<sub>3</sub>Cu. Граница между однофазным полем и полями распада твердого раствора на две или три фазы (сплошная кривая линия) показана по результатам настоящего исследования с учетом работы (Knight, Leitch, 2001). Следует заметить, что при травлении золота в парах царской водки, структуры распада твердого раствора наблюдались при меньшем содержании меди со сдвигом упомянутой границы к вершине Au (Мурзин, Малюгин, 1983).

Золото со значительным преобладанием Cu над Ag в Au–Ag–Cu-твердом растворе, к которому на месторождении Чудное относится золото с содержанием Cu около 25 ат. %, можно рассматривать как бинарную систему Au–Cu. Соединение Au<sub>3</sub>Cu при таком составе сплава образуется из



**Рис. 11.** Фазовая диаграмма Au–Ag–Cu в богатой Au области при низкой температуре. В левой части диаграммы поле Au–Ag-твердого раствора – самородное золото гомогенного (однофазного) строения. Состав фаз в структурах распада: 1 – твердый раствор Au–Ag, 2 – фаза Au<sub>3</sub>Cu, 3 – фаза AuCu; прерывистые линии состава фаз по данным работы (Knight, Leitch, 2001).

неупорядоченного твердого раствора при понижении температуры примерно до 220°C (Дриц и др., 1979; Okamoto et al., 1987).

Распад Au–Ag–Cu-твердого раствора, начавшийся при 220°C, продолжался при понижении температуры в течение длительного (геологического) времени. Температура отжига, при которой окончательно была образована наблюдающаяся структура распада твердого раствора, может быть примерно определена по фазовой диаграмме Au–Cu (Федоров, Волков, 2016), построенной путем экстраполяции экспериментальных данных в область низких температур. Предельное содержание меди в фазе Au<sub>3</sub>Cu, составляющее 29.6 ат. соответствует температуре отжига (низкотемпературного равновесия) около 100°C.

В строении самородного золота отражена последовательность его преобразований. Распад твердого раствора на две фазы (Au<sub>3</sub>Cu + Au–Ag) прерывался локально проявленной собирательной перекристаллизацией пластинчато-решетчатой структуры распада с формированием обособлений Au<sub>3</sub>Cu с относительно высоким содержанием Cu. При распаде твердого раствора с высоким содержанием меди изначально формировались таблички Au<sub>3</sub>Cu с относительно высокими содержаниями Cu, равновесные с заключающей их Ag–Au матрицей. При распаде на две фазы (AuCu + Au–Ag) в начальной стадии образовались таблички AuCu, в последующем – пластинки AuCu.

При распаде твердого раствора на три фазы (Au<sub>3</sub>Cu + AuCu + Au–Ag) вначале образуются наиболее богатые медью фазы – пластинки Au<sub>1+x</sub>Cu (Cu 40.4–41.9 ат. %) и Au<sub>3-x</sub>Cu (Cu 29.7–30.2 ат. %), заключенные в Cu-содержащей Au–Ag-матрице. На этой стадии отмечена локально проявленная собирательная перекристаллизация продуктов распада с образованием обособлений, не имеющих правильной геометрической формы. Впоследствии произошел распад нестабильных фаз медистого золота на фазы Au<sub>3</sub>Cu и AuCu, сопровождавшийся, как правило, распадом Cu-содержащей Au–Ag-матрицы с образованием тончайших пластинок медистого золота.

Предельное содержание меди в фазе Au<sub>3</sub>Cu, составляющее 29.6 ат. %, относится к температуре равновесия (отжига), реализованного на месторождении Чудное, при более высокой температуре содержание меди в фазе Au<sub>3</sub>Cu, равновесной с AuCu, может быть выше.

Состав фазы Au<sub>3</sub>Cu, присутствующей в ряде месторождений, в основном заключен в пределах, характерных для месторождения Чудное, но иногда отмечаются составы с более высоким содержанием меди.

На месторождении Золотая Гора на Среднем Урале, приуроченном к массиву гипербазитов, минералы группы медистого золота развиваются преимущественно в родингитах и хлоритолитах. Распространены тонкие пластинчатые сростания фазы Au<sub>3</sub>Cu с тетрааурикуридом, являющиеся продуктом распада фазы, близкой по составу к Au<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub> (Спиридонов и др., 2005; Murzin et al., 2018). Фаза Au<sub>3</sub>Cu имеет состав (в мас. %): Au 83.8–85.0; Cu 10.9–11.1; Ag 1.1–1.6; Hg 0.0–1.3, содержание Cu составляет 28 ат. % (Murzin et al., 2018). Распад твердого раствора проявляется также в виде решетчатых сростаний фазы AuCu и Hg-содержащего твердого раствора Au–Ag (Спиридонов, Плетнев, 2002; Murzin et al., 2018) и решетчатых сростаний фазы AuCu с высокопробным золотом (Спиридонов, Плетнев, 2002). Минерал Au<sub>3</sub>Cu, помимо составной части структур распада, находится также в виде зерен гомогенного строения и образует каймы обрастания и замещения на купроауриде и аурикуриде. Состав минерала Au<sub>3</sub>Cu варьирует – Au<sub>2.66–2.96</sub>Cu<sub>0.99–1.24</sub>Ag<sub>0.03–0.11</sub>Hg<sub>0–0.02</sub> (*n* = 17), содержание меди заключено в интервале 24.8–31.0 ат. % (Спиридонов, Плетнев, 2002).

На месторождении Kerr (Онтарио, Канада) (Knipe, Fleet, 1997), заключенном в гидротермально измененных коматиитах, фаза Au<sub>3</sub>Cu содержит 23.6–33.3 ат. % Cu, в среднем 27.1 ат. % Cu (*n* = 22). Фаза Au<sub>3</sub>Cu имеет гранцентрированную кубическую решетку, *a* = 0.398 нм.

Медистое золото распространено в россыпи Уитон-Крик, а также в родингитах и зонах оталь-

кования среди серпентинитов на рудопроявлении 15-я Миля (Британская Колумбия, Канада). Авторы исследования (Knight, Leitch, 2001) обращают внимание на то, что богатая золотом фаза, содержание Cu в которой по трем представительным анализам составляет 30.1–31.8 ат. %, имеет состав более близкий к  $Au_2Cu$ , чем к  $Au_3Cu$ .

Вероятно, что во всех месторождениях, где отмечена фаза  $Au_3Cu$  с содержаниями Cu выше 30 ат. %, температура отжига была более высокой по сравнению с месторождением Чудное.

Большим разнообразием отличается самородное золото Кондерского и Скаергардского массивов, а также интрузивов Норильского района, в которых распространены Au–Cu фазы с высокими содержаниями палладия, иногда платины.

В россыпи, сопровождающей Кондерский щелочно-ультраосновной массив (Некрасов и др., 2001), медистое золото представлено фазами, близкими к  $Au_3Cu$  и  $AuCu$  с большими вариациями состава, которые наблюдаются в виде самостоятельных выделений или отдельных фаз в структуре распада твердого раствора.

Высоким содержанием палладия отличается медистое золото в Au–Pd рудах Скаергардского расщепленного габброидного массива в Гренландии (Рудашевский и др., 2014). К фазе  $Au_3Cu$ , содержащей в среднем Cu 24.3 ат. % и Pd 15.8 ат. % ( $n = 76$ ), отнесены соединения, близкие к стехиометрическому  $(Au, Pd)_3Cu$ . К этой группе соединений тесно примыкает более многочисленная ( $n = 132$ ) группа, отнесенная к сплавам  $(Au, Cu, Pd)$  с содержанием Cu 31 ат. % и Pd 8 ат. %. В зернах со структурой распада твердого раствора матрица содержит 32.8 ат. % Cu и 8.3 ат. % Pd, ламеллы (фаза  $AuCu$ ) содержит 44.1 ат. % Cu и 8.5 ат. % Pd ( $n = 13$ ), в единичном случае состав матрицы соответствует стехиометрическому  $(Au, Pd)_3Cu$ . В нашей интерпретации соединения с содержанием Cu более 30 ат. % являются такой же фазой  $(Au, Pd)_3Cu$ , но с более высокой температурой отжига.

В Cu–Ni рудах Норильского района, приуроченных к дифференцированным интрузивам габброидного состава, Pd- и Pt-содержащие Au–Cu фазы, представлены тетраурикупридом ( $AuCu$ ), аурикупридом ( $Cu_3Au$ ),  $Au_3Cu$  и сплавами  $(Au, Cu)$ , среди последних выявлены составы, близкие к стехиометрическим  $Au_2Cu$  и  $Au_3Cu_2$  (Спирidonов и др., 2004; Sluzhenikin, Mokhov, 2015). По нашему мнению, соединения с составами, близкими к  $Au_2Cu$ , являются относительно высокотемпературными фазами  $Au_3Cu$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение самородного золота месторождения Чудное с различным соотношением меди и сереб-

ра и наличием хорошо образованных структур распада твердого раствора позволило уточнить фазовые соотношения в богатой золотом области системы Au–Ag–Cu.

Самородное золото, представленное Au–Ag–Cu-твердым раствором, при температуре ниже  $220^\circ C$  в зависимости от его исходного состава остается гомогенным или распадается на две или три фазы. Равновесными фазами при распаде на две фазы являются  $Au_3Cu$  и Au–Ag-твердый раствор или  $AuCu$  и Au–Ag-твердый раствор, при распаде на три фазы –  $Au_3Cu$ ,  $AuCu$  и Au–Ag-твердый раствор.

Фаза  $Au_3Cu$  является либо непосредственным продуктом распада Au–Ag–Cu-твердого раствора на две фазы, либо, при распаде на три фазы, появляется в результате распада высокотемпературного медистого золота на  $Au_3Cu$  и  $AuCu$ .

Согласно экспериментальным исследованиям, фаза  $Au_3Cu$ , образующаяся в результате упорядочивания твердого раствора Au–Cu при температуре  $240^\circ C$ , содержит 34–38.5 ат. % Cu, что весьма далеко от ее стехиометрического состава, но при снижении температуры проявлена тенденция к уменьшению содержания меди (Okamoto et al., 1987). Изучение самородного золота, охлажденного до низких температур в течение длительного времени, показало продолжение тренда, наметившегося при экспериментальных исследованиях, а именно приближение состава фазы к стехиометрическому.

Фаза  $Au_3Cu$  имеет переменный состав, определяемый составом исходного Au–Ag–Cu-твердого раствора и температурой отжига (низкотемпературного равновесия). На месторождении Чудное содержание Cu в фазе  $Au_3Cu$  заключено в интервале 23.9–29.6 ат. %. Максимальное содержание Cu в фазе  $Au_3Cu$  (Cu 29.2–29.6 ат. %) зафиксировано при распаде богатых медью фаз  $Au_{1+x}Cu$  (Cu 40.4–41.9 ат. %) и  $Au_{3-x}Cu$  (Cu 29.7–30.2 ат. %) на  $Au_3Cu$  и  $AuCu$ . Таким образом, содержание Cu около 30 ат. % в фазе  $Au_3Cu$  является максимально возможным для низкой (около  $100^\circ C$ ) температуры. Отмечающееся в ряде месторождений самородное золото, содержащее более 30 ат. % Cu, включая составы близкие к  $Au_2Cu$  (Cu 33.3 ат. %), также является фазой  $Au_3Cu$ , но с более высокой температурой отжига.

*Авторы благодарны Э. М. Спиридонову за высказанные замечания и конструктивные предложения, которые были учтены при доработке статьи.*

*Исследования выполнены согласно госзаданию ИГ ФИЦ Коми НЦ Уро РАН при частичной поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-05-00393А.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1. (1996) Под. ред. Н.П. Лякишева М.: Машиностроение. 992 с.
- Дриц М.Е., Бочвар Н.Р., Гузей Л.С. и др. (1979) *Двойные и многокомпонентные сплавы на основе меди*. М.: Наука, 248 с.
- Кузнецов С.К., Онищенко С.А. (2018) Золотоносность локальных участков метасоматического изменения риолитов месторождения Чудное (Приполярный Урал). *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН* 12, 39-45.
- Курнаков Н.С., Жемчужный С.Ф., Заседателев М. М. (1915) Превращения в сплавах золота и меди. *Журн. русского физико-химического общества* 47, 871-897.
- Ложекчин М. П. (1939) Новые данные о химическом составе "медистого золота". *ДАН СССР* 24 (5), 454-457.
- Малышев В.М., Румянцев Д.В. (1987) *Серебро*. М.: Металлургия, 320 с.
- Мурзин В.В., Малюгин А.А. (1983) Новые данные о нестабильности природных твердых растворов системы Au–Ag–Cu в области температур менее 350°C. *ДАН СССР*. 269(3), 723-724.
- Мурзин В.В., Суставов С.Г. (1989) Твердофазные превращения в природном медистом золоте. *Известия АН СССР. Серия геологическая*. 11, 94-104.
- Некрасов И.Я., Иванов В.В., Ленников А.М. и др. (2001) Редкие природные многокомпонентные сплавы на основе золота и меди из платиновой россыпи Кондерского щелочно-ультраосновного массива (Юго-Восток Алданского щита, Россия). *Геология рудных месторождений* 43 (5), 452-464.
- Новгородова М.И., Цепин А.И., Горшков А.И., Кудревич И.М., Вьяльсов Л.Н. (1977) Новые данные по кристаллохимии и свойствам природных интерметаллических соединений системы медь-золото. *Записки ВМО* 106 (5), 540-552.
- Онищенко С.А., Кузнецов С.К., Тропников Е.М. (2020) Эпигенетические изменения медистого золота в структуре распада Au–Ag–Cu–Pd-твердого раствора. *ДАН. Науки о Земле* 492 (2), 35-38.
- Пальянова Г.А., Мурзин В.В., Журавкова Т.В., Варламов Д.А. (2018) Au–Cu–Ag минерализация родингитов и нефритоидов Агардагского гипербазитового массива (Южная Тува, Россия). *Геология и геофизика* 59 (3), 300-321.
- Покровский П.В., Мурзин В.В., Берзон Р.О., Юников Б.А. (1979) К минералогии самородного золота месторождения Золотая Гора. *Записки ВМО* 108 (3), 317-326.
- Спиридонов Э.М., Плетнев П.А. (2002) Месторождение медистого золота Золотая Гора (о "золото-родингитовой" формации). М.: Научный мир. 220 с.
- Спиридонов Э.М., Кулагов Э.А., Куликова И.М. (2004) Ассоциации минералов палладия, платины и золота в рудах Норильского месторождения. *Геология рудных месторождений* 46 (2), 175–192.
- Спиридонов Э.М., Ряховская С.К., Плетнев П.А. (2005) Гидротермальные минералы Au-Cu: парагенезы, условия образования, синтез, твердофазные превращения. *XV Российское совещание по экспер. минералогии*. Сыктывкар, 314–316.
- Спиридонов Э.М. (2010) Обзор минералогии золота в ведущих типах Au минерализации. *Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов* (Под ред. Войтеховского Ю.Л). Апатиты, 143-171.
- Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н., Ниелсен Т.Ф.Д., Шебанов А.Д. (2014) Сплавы и интерметаллиды золота и меди в золото-палладиевых рудах Скаергардского массива (Гренландия). *Записки РМО* 143 (4), 1-23.
- Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н., Ниелсен Т.Ф.Д. (2015) Интерметаллиды и сплавы меди и палладия в золото-палладиевых рудах Скаергардского массива (Гренландия). *Записки РМО* 144 (1), 30-53.
- Тарбаев М.Б., Кузнецов С.К., Моралев Г.В., Соболева А.А., Лапутина И.П. (1996) Новый золото-палладиевый тип минерализации в Кожимском районе Приполярного Урала (Россия). *Геология рудных месторождений* 38 (1), 15-30.
- Федоров П.П., Волков С.Н. (2016) Фазовая диаграмма системы Au–Cu. *Журн. неорганической химии* 61 (6), 809-812.
- Knight J., Leitch C.H.B. (2001) Phase relations in the system Au–Cu–Ag at low temperatures, based on natural assemblages. *Can. Miner.* 39, 889-905.
- Knipe S.W., Fleet M.E. (1997) Gold-copper alloy minerals from the Kerr Mine, Ontario. *Can. Miner.* 35 (3), 573-586.
- Murzin V.V., Chudnenko K.V., Palyanova G.A., Varlamov D.A., Naumov E.A., Pirajno F. (2018) Physicochemical model for the genesis of Cu-Ag-Au-Hg solid solutions and intermetallics in the rodingites of the Zolotaya Gora gold deposit (Urals, Russia). *Ore Geol. Rev.* 93, 81-97.
- Okamoto H., Chakrabarti D.J., Laughlin D.E., Massalski T.B. (1987) The Au–Cu (Gold–Copper) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 8 (5), 454-474.
- Palyanova G., Murzin V., Borovikov A., Karmanov N., Kuznetsov S. (2021) Native Gold in the Chudnoe Au-Pd-REE Deposit (Subpolar Urals, Russia): Composition, Minerals in Intergrowth and Genesis. *Minerals*. 11, 451-476.
- Sluzhenikin S.F., Mokhov A.V. (2015) Gold and silver in PGE-Cu-Ni and PGE ores of the Noril'sk deposits, Russia. *Mineralium deposita* 50 (4), 465-492.
- Subramanian P.R., Laughlin D.E. (1991) Pd–Cu (Copper–Palladium). *J. Phase Equilibria* 12 (2), 231-243.

## ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ НЕФТЕЙ ТАТАРСТАНА ПО СОСТАВУ МОНОАРОМАТИЧЕСКИХ СТЕРАНОВ

© 2022 г. М. Б. Смирнов<sup>а</sup>, \*, Н. П. Фадеева<sup>б</sup>, \*\*, Н. А. Ванюкова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: m1952Ss@yandex.ru

\*\*e-mail: fadeeva\_nataly@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2021 г.

После доработки 18.07.2021 г.

Принята к публикации 26.08.2021 г.

Изучен состав и содержание моноароматических стеранов (МАС) 42 образцов нефтей Татарстана из коллекторов двенадцати горизонтов от воробьевского горизонта (средний девон) до башкирского яруса (средний карбон). Показано, что по составу и содержанию МАС нефти подразделяются на две группы. Первая – нефти из коллекторов “терригенного девона” (они же – поддоманиковые отложения) (возраст – от воробьевского горизонта среднего девона до кыновского горизонта верхнего девона). Вторая – из вышележащих коллекторов (группа “доманик+”). Каждый из выделенных типов нефтей оказался близким по содержанию МАС и распределению значений характеризующих состав МАС генетических параметров к ранее выделенным типам рассеянного органического вещества (РОВ) доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Урала: нефти из коллекторов “терригенного девона” – к РОВ из обрамления Южно-Татарского свода (Камско-Бельской впадины, Мухано-Ероховского прогиба); нефти из коллекторов “доманик+” – к РОВ Южно-Татарского свода. По параметрам, характеризующим зрелость органического вещества нефтей (диа- + рег- $C_{27}$ ;  $S/(S+R)$ ,  $C_{29}\text{-}\alpha\text{-рег: } S/(S+R)$ ), разницы между группами нет. Наибольшая разница между типами нефтей наблюдается по параметру  $C_{28}/\Sigma C_{27}\text{--}C_{29}$  (распределения не пересекаются), по содержанию МАС и по величинам  $C_{27}/\Sigma C_{27}\text{--}C_{29}$ , диа- $C_{27}\text{-}S/\text{рег-}C_{27}\text{-}S$ . Данные о составе и концентрации МАС свидетельствуют в пользу того, что нефтематеринскими для всех нефтей Татарстана являлись породы доманика или родственные им по составу МАС. При этом для нефтей из коллекторов возраста “доманик+” исходные породы залегают в пределах Южно-Татарского свода, а в поддоманиковые коллектора она поступала из пород его обрамления (Камско-Бельской впадины и/или Мухано-Ероховского прогиба). Кроме того, для нефтей, как и ранее для РОВ изученного региона, установлена связь между величинами  $C_{28}/\Sigma C_{27}\text{--}C_{29}$  и диа- $C_{27}\text{-}S/\text{рег-}C_{27}\text{-}S$ , хотя согласно имеющимся представлениям эти две величины должны быть независимы.

**Ключевые слова:** Волго-Уральский нефтегазоносный бассейн, нефти Татарстана, стераны, моноароматические стераны, доманик, нефтематеринские отложения

**DOI:** 10.31857/S0016752522060085

### ВВЕДЕНИЕ

Уже не одно десятилетие нефти Татарстана привлекают внимание исследователей (Киселева и др., 2017; Галимов, Камалева, 2015; Киселева, Можегова, 2012; Каюкова и др., 2006; Арефьев и др., 1994; Гордадзе, Тихомиров, 2005, 2007; Юсупова и др., 2012; Каткова и др., 2004; Aizenshtat et al., 1998). Интерес к этой части Волго-Уральского бассейна, вероятно, обусловлен тем, что при большом разнообразии условий залегания (в пределах Татарстана выявлено более двух десятков продуктивных горизонтов в интервале от живет-

ского яруса (средний девон) до казанского яруса (верхняя пермь) (Нефтяные..., 1987; Ларочкина, 2008; Нефтегазоносность..., 2007) нет ни ясности в вопросе о нефтематеринских породах, ни четкой типизации нефтей по их составу. В связи с этим нами начато детальное изучение представительного ряда нефтей данного региона по широкому набору параметров состава. В настоящему времени опубликованы работы, в которых рассмотрены насыщенные биомаркеры (главным образом – циклические), свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации, замещенные бензолы и нафталины: (Смирнов, Полудетки-



Обзорная карта расположения площадей Южно-Татарского свода

Рис. 1. Обзорная карта размещения месторождений нефти на территории Татарстана.

на, 2018; Смирнов и др., 2018; Смирнов и др., 2019; Смирнов и др., 2021). Показано, что в пределах региона в зависимости от группы соединений, по составу которых проводится классификация, выделяются либо два, либо четыре типа нефтей. При этом по составу как насыщенных, так и многих ароматических соединений, характеризующих и степень зрелости органического вещества (ОВ), и их генезис, четко различаются нефти из коллекторов терригенного девона и нефти из отложений семилукского горизоннта и вышележащие (Смирнов и др., 2018; Смирнов и др., 2019; Смирнов и др., 2021). В связи с этим представляет очевидный интерес выяснить, проявляются ли выделенные типы нефтей по составу моноароматических стеранов (МАС), поскольку эта группа соединений является признанным маркером фациальной обстановки осадконакопления (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991). Дополнительный

интерес к этой группе соединений вызывают данные (Смирнов, Фадеева, 2021), где было установлено, что по составу МАС ОВ из отложений доманикового типа разбивается на две группы: первая ограничена Южно-Татарским сводом, вторая – в породах его обрамления (Камско-Бельская впадина, Муханово-Ероховский прогиб).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены 42 образца нефтей 18-ти месторождений Татарстана, распределенные по всей территории республики (рис. 1, табл. 1, 2). Возраст коллекторов – от  $D_2$  до  $C_2$  (охвачены коллектора двенадцати горизонтов). Месторождения расположены в пределах всех крупных тектонических структур Татарстана, главным образом – Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины, где сосредоточено подавляющее большинство месторождений рес-

Таблица 1. Список изученных нефтей Ромашкинского месторождения

№ п.п.	Площадь	Возраст	Скважина	Глубина, м	
				от	до
P-1	н.д.	C <sub>1bb</sub>	17948	1237	1239
P-2	Восточно-Ленинградская	C <sub>1kz</sub>	11 111	1211	1216
P-3	н.д.	D <sub>3d-lb</sub>	19819	н.д.	н.д.
P-4	н.д.	D <sub>3d-lb</sub>	19742	1399.6	1412
P-5	н.д.	D <sub>3d-lb</sub>	28370	н.д.	н.д.
P-6	н.д.	D <sub>3d-lb</sub>	19817	н.д.	н.д.
P-7	н.д.	D <sub>3dm</sub>	22712	1462	1467
P-8	Азнакаевская	D <sub>3dm</sub>	4560	1605	1611
P-10	Азнакаевская	D <sub>3md-dm</sub>	4371	1858.5	2031.7
P-11	Березовская	D <sub>3md-dm</sub>	25276	н.д.	н.д.
P-12	Чишминская	D <sub>3kn</sub>	13394	1851	1854
P-13	Чишминская	D <sub>3psh</sub>	6945	1814	1817.6
P-14	Чишминская	D <sub>3psh</sub>	21914	1760.8	1764.0
P-15	Зеленогорская	D <sub>3psh</sub>	19949	1698	1699
P-16	Северо-Альметьевская	D <sub>3psh</sub>	14707	н.д.	н.д.
P-17	Северо-Альметьевская	D <sub>3psh</sub>	14708	н.д.	н.д.
P-18	Чишминская	D <sub>2ar</sub>	21914	1837.2	1840.4
P-19	Зеленогорская	D <sub>2vr</sub>	29206	1801	1803

публики. Общая характеристика состава нефтей бассейна дана в (Смирнов, Ванюкова, 2015; Смирнов и др., 2016).

Фракции насыщенных углеводородов выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (Merck), импрегнированном AgNO<sub>3</sub>. После элюирования насыщенных углеводородов гексаном фракцию ароматических соединений смывали толуолом. Полнота разделения подтверждена данными газохромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) с ионизацией электронами.

ГХ/МС анализ проводили на масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II. Использована капиллярная колонка HP-5, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий. Режим работы: температура инжектора 300°C, начальная температура печи хроматографа – 70°C, нагрев – 2°C/мин до 310°C, далее – изотерма в течение 20 мин; режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (энергия ионизации 70 эВ), температура источника 250°C, сканирование в диапазоне 10–650 Да со скоростью 1.0 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс. Методика анализа индивидуального состава МАС описана в (Смирнов, Фадеева, 2021).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчитаны следующие параметры состава МАС нефтей: отношение S/(S + R) для суммы диа- + рег-C<sub>27</sub>; (диа- + рег-C<sub>27</sub>:S/(S + R)), для регулярных α-изомеров C<sub>29</sub> (C<sub>29</sub>-α-рег: S/(S + R)); отношение диа-/рег- для S-конфигурации МАС C<sub>27</sub> (диа-C<sub>27</sub>:S/рег-C<sub>27</sub>:S), C<sub>27</sub>/ΣC<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>; C<sub>28</sub>/ΣC<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>; C<sub>29</sub>/ΣC<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>, C<sub>21</sub>/ΣC<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>. Кроме того, измерена доля площади всех пиков МАС на хроматограмме с m/z = 253 к полному ионному току (ΣS<sub>МАС</sub>/S<sub>ТIC</sub>). Результаты суммированы в табл. 3.

Для удобства сравнения с ранее опубликованными результатами сохранены те же обозначения проб, что в (Смирнов и др., 2021). Образцы в табл. 3 расположены в порядке убывания возраста коллектора. Поскольку ранее (Смирнов и др., 2021; Смирнов и др., 2019) по составу насыщенных биомаркеров, n-алкилбензолов и n-алкилнафталинов было показано, что нефти региона в целом четко делятся на два типа – из коллекторов поддоманиковых отложений (часто называемых коллекторами терригенного девона) и из коллекторов доманика и вышележащих (до башкирского яруса включительно; далее – образцы “дома-

**Таблица 2.** Список изученных нефтей прочих месторождений Татарстана

№ п.п.	ТС*	Месторождение	Возраст	Скв.	Глубина, м	
					от	до
T-1	МВ	Аканское	C <sub>2b</sub>	2263	н.д.	н.д.
T-2	МВ	Нурлатское	C <sub>2b</sub>	9447	н.д.	н.д.
T-3	ЮТС	Уратьминское	C <sub>1tl</sub>	862	1077	1079
T-4	МВ	Аксубаево-Мокшинское	C <sub>1bb</sub>	114	1204	1209
T-5	ЮТС	Беркет-Ключевское	C <sub>1bb</sub>	1952	1258	1261
T-6	ЮТС	Ивашкино-Малосульчинское	C <sub>1bb</sub>	1565	н.д.	н.д.
T-7	МВ	Енорускинское	C <sub>1bb</sub>	84	1220	1224
T-8	БС	Актанышское	C <sub>1bb</sub>	122	1273	1274
T-9	МВ	Пионерское	C <sub>1bb</sub>	462	н.д.	н.д.
T-10	МВ	Нурлатское	C <sub>1bb+rd</sub>	9816	н.д.	н.д.
T-11	НСЛД	Первомайское	C <sub>1el</sub>	740	1118	1124
T-12	ЮТС	Ново-Елховское	C <sub>1t</sub>	6766	н.д.	н.д.
T-13	СС	Бастрыкское	C <sub>1t</sub>	455	н.д.	н.д.
T-14	ЮТС	Бавлинское	D <sub>3d-lb</sub>	1144	н.д.	н.д.
T-15	МВ	Нурлатское	D <sub>3kn</sub>	1703	н.д.	н.д.
T-16	МВ	Пионерское	D <sub>3kn+psh</sub>	33	1938	1951
T-17	ЮТС	Тюгеевское	D <sub>3kn</sub>	2617	н.д.	н.д.
T-18	МВ	Кутушское	D <sub>3kn</sub>	596-д	1605.2	1606.2
T-19	НСЛД	Первомайское	D <sub>3kn</sub>	689	1605	1606
T-20	НСЛД	Бондюжное	D <sub>3kn+psh</sub>	266д	н.д.	н.д.
T-21	ЮТС	Бавлинское	D <sub>3psh</sub>	488	н.д.	н.д.
T-22	ЮТС	Сабанчинское	D <sub>3psh</sub>	40	н.д.	н.д.
T-23	ЮТС	Тюгеевское	D <sub>3psh</sub>	2642	н.д.	н.д.
T-24	ЮТС	Бавлинское	D <sub>2ar</sub>	558д	н.д.	н.д.

\* ТС – крупные тектонические структуры: ЮТС – Южно-Татарский свод, БС – Бирская седловина, МВ – Мелекесская впадина, НСЛД – Нижнекамская система линейных дислокаций, СС – Сарайлинская седловина.

ник+”), в таблице они разбиты на те же две группы. При этом пробы Тюгеевского месторождения в соответствии с результатами (Смирнов и др., 2021; Смирнов и др., 2019) объединены с образцами “доманик+”. В той же таблице приведены медианы распределений каждого параметра для каждой из этих двух групп проб, а также их наибольшие и наименьшие значения.

Общая картина распределения значений всех измеренных параметров приведена на рис. 2. Если говорить об основной части образцов, то простейшие унимодальные распределения с невысокой степенью асимметрии наблюдаются для величин  $C_{29}/\Sigma C_{27}-C_{29}$ , диа- + рег- $C_{27}S/(S + R)$ ,  $C_{29}-\alpha$ -рег:  $S/(S + R)$ . В малые максимумы (наименьшие значения)  $C_{29}/\Sigma C_{27}-C_{29}$  и  $C_{29}-\alpha$ -рег:  $S/(S + R)$  попадают всего по 2 образца. Для  $\Sigma S_{MAC}/S_{TIC}$  распреде-

ление бимодальное. Как о бимодальном можно говорить и о распределениях диа- $C_{27}-S/\text{рег}-C_{27}-S$  и  $C_{21}/\Sigma C_{27}-C_{29}$ . Самое сложное распределение – для величины  $C_{28}/\Sigma C_{27}-C_{29}$ .

Из сравнения медиан, наибольших и наименьших значений однозначно следует, что по составу и содержанию МАС нефти делятся на те же две группы, что и по составу насыщенных циклических биомаркеров. Для нефтей из поддоманиковых отложений характерны более низкие концентрации МАС, меньшее содержание компонентов  $C_{27}$  (от суммы  $C_{27}-C_{29}$ ), большее – компонентов  $C_{28}$  и большая величина отношения диа- $C_{27}-S/\text{рег}-C_{27}-S$ .

Для корректного анализа различий между нефтями поддоманиковых коллекторов и выше лежащих построены графики плотности распре-

Таблица 3. Состав моноароматических стеранов в нефтях Татарстана

№ п.п	253-й, % суммы от ПС	% C <sub>21</sub> /ΣC <sub>27-29</sub>	% C <sub>27</sub> /ΣC <sub>27-29</sub>	% C <sub>28</sub> /ΣC <sub>27-29</sub>	% C <sub>29</sub> /ΣC <sub>27-29</sub>	C <sub>27</sub> -диа-S/ C <sub>27</sub> -рег-S	диа- + рег-C <sub>27</sub> : S/(S + R)	C <sub>29</sub> -α-рег: S/(S + R)
Коллектора поддоманиковых горизонтов								
P-19	0.014	3.3	35.0	16.5	48.6	0.82	0.58	0.46
P-18	0.020	3.7	34.2	18.8	47.0	0.67	0.52	0.49
T-24	0.007	4.3	30.6	24.0	45.4	1.06	0.55	0.57
T-22	0.013	4.7	34.9	21.5	43.6	0.87	0.56	0.54
T-21	0.015	5.2	34.7	18.5	46.8	0.80	0.58	0.52
P-15	0.013	4.1	28.1	24.7	47.2	1.33	0.61	0.56
P-14	0.015	9.0	35.6	23.9	40.5	0.78	0.53	0.53
P-13	0.018	4.2	34.1	18.2	47.7	0.74	0.59	0.51
P-17	0.012	3.2	24.6	18.4	57.0	1.70	0.57	0.47
P-16	0.014	3.9	30.3	28.8	40.9	1.18	0.60	0.51
T-20	0.048	2.1	30.4	14.4	55.3	0.31	0.60	0.58
T-15	0.022	1.8	31.4	17.3	51.3	0.74	0.60	0.55
P-12	0.019	2.4	25.3	29.5	45.2	1.56	0.54	0.52
T-18	0.010	3.3	29.7	23.6	46.7	0.70	0.60	0.62
T-19	0.058	2.4	36.3	7.8	56.0	0.23	0.59	0.55
Медиана	0.015	3.7	31.4	18.8	47.0	0.80	0.58	0.53
Макс.	0.058	9.0	36.3	29.5	57.0	1.70	0.61	0.62
Мин.	0.007	1.8	24.6	7.8	40.5	0.23	0.52	0.46
Коллектора горизонтов от доманика и выше								
T-23	0.105	1.9	44.2	3.6	52.1	0.16	0.58	0.55
T-17	0.095	2.1	43.8	4.3	51.9	0.14	0.56	0.59
P-7	0.19	2.1	42.7	5.2	52.1	0.22	0.56	0.53
P-8	0.06	3.1	45.3	6.0	48.6	0.17	0.56	0.54
P-10я	0.06	3.8	47.7	5.2	47.1	0.25	0.58	0.51
P-11	0.10	2.6	48.5	3.5	48.1	0.12	0.57	0.56
T-14	0.12	2.1	42.2	10.4	47.4	0.41	0.57	0.52
P-4	0.13	1.9	39.0	6.9	54.1	0.26	0.56	0.55
P-6	0.08	2.1	41.1	5.7	53.3	0.21	0.55	0.55
P-5	0.09	2.5	42.7	4.2	53.1	0.20	0.58	0.52
P-3	0.31	2.1	42.6	3.5	54.0	0.13	0.57	0.56
P-2	0.05	3.2	38.2	10.1	51.7	0.31	0.56	0.52
T-11	0.09	2.6	40.5	4.9	54.6	0.22	0.57	0.53
T-12	0.09	2.9	44.3	6.6	49.1	0.19	0.55	0.50
T-13	0.05	2.8	39.8	7.6	52.6	0.25	0.58	0.53
T-10	0.15	2.0	43.8	10	46.0	0.33	0.54	0.54
P-1	0.09	2.4	42.1	4.6	53.3	0.21	0.57	0.53
T-6	0.12	2.0	41.9	5.4	52.6	0.17	0.56	0.56
T-4	0.07	2.1	42.2	4.0	53.9	0.14	0.58	0.54
T-8	0.08	3.1	44.0	5.2	50.9	0.13	0.57	0.55
T-9	0.15	2.5	43.0	3.6	53.4	0.12	0.57	0.55
T-7е	0.17	2.1	43.6	3.6	52.8	0.11	0.57	0.56
T-5	0.04	2.7	41.3	7.5	51.2	0.19	0.56	0.57
T-3	0.17	2.3	38.5	5.5	56.0	0.17	0.59	0.56
T-2	0.20	2.3	43.5	3.8	52.7	0.12	0.56	0.56
T-1	0.26	1.9	42.0	6.5	51.5	0.10	0.56	0.45
Медиана	0.095	2.3	42.6	5.2	52.1	0.19	0.57	0.55
Макс.	0.31	3.8	48.5	10.4	56.0	0.41	0.59	0.59
Мин.	0.037	1.9	38.2	3.5	46.0	0.10	0.54	0.45

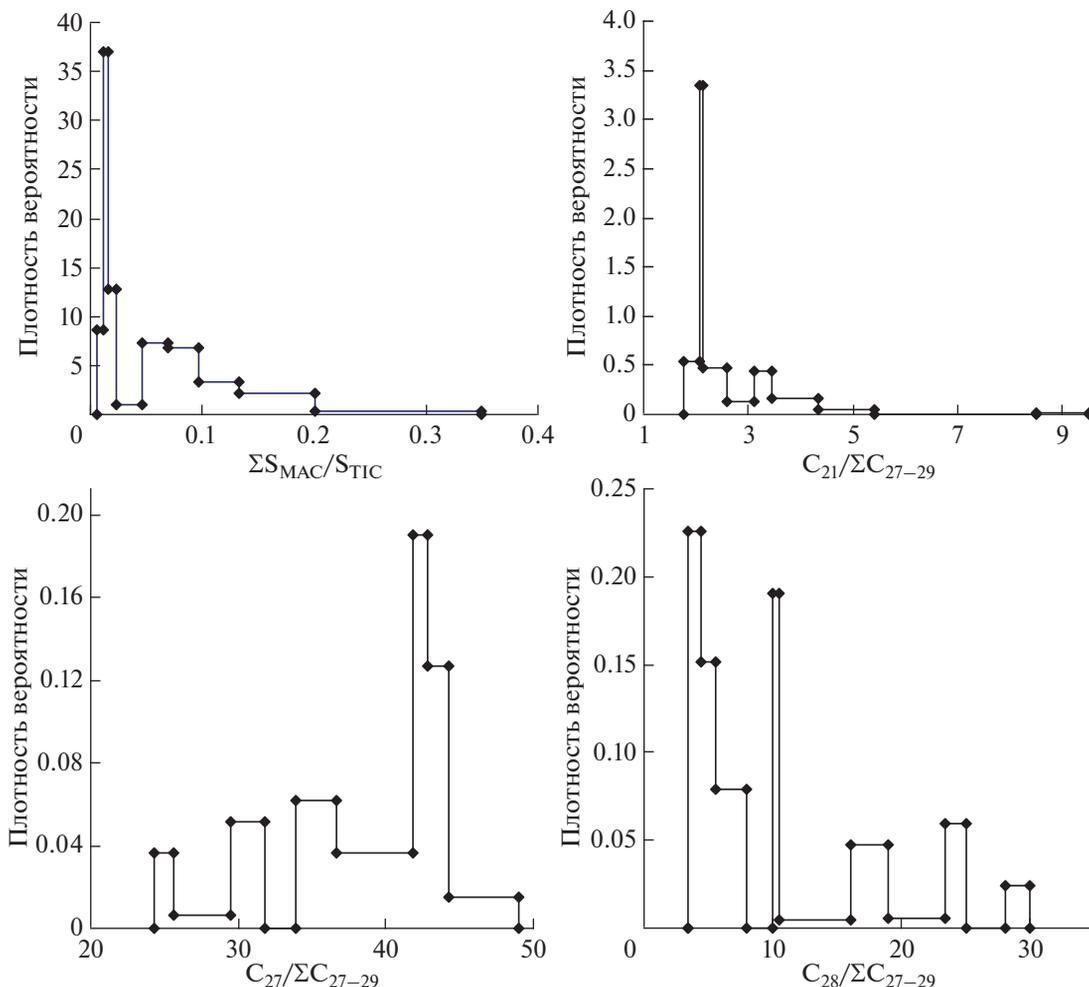


Рис. 2. Графики плотности распределения содержания и параметров состава МАС в нефтях Татарстана.

деления всех параметров табл. 3 отдельно для каждого типа нефтей. Результаты представлены на рис. 3. Кроме того, разница между распределениями значений всех параметров двух выделенных типов нефтей охарактеризована по критерию Манна–Уитни (Смирнов, 2013). Значения критерия Манна–Уитни и уровни значимости различий между распределениями приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что достоверные различия между нефтями двух типов коллекторов (с уровнем значимости  $0.01-3.0 \times 10^{-6}$ ) наблюдаются для шести из восьми изученных параметров. Разницы нет только по двум параметрам, характеризующим зрелость образцов, что не удивительно, поскольку относительно насыщенных стеранов известно, что в типичных случаях в нефтях соотношения между R и S-изомерами стеранов близки к равновесным. Наименьшая (из значимых) разница фиксируется по величине  $C_{29}/\Sigma C_{27}-C_{29}$ , где для нефтей из поддоманиковых горизонтов распределение имеет сложный вид с двумя образцами, вы-

деляющимися в сторону меньших значений и тремя – в сторону больших значений (рис. 3). Следующий – параметр, который по аналогии с насыщенными стеранами можно интерпретировать как показатель зрелости –  $C_{21}/\Sigma C_{27}-C_{29}$ . Для него уровень значимости –  $1.0 \times 10^{-3}$ , то есть различия очень малы. Для прочих же четырех величин уровень значимости  $n \times 10^{-6}$ . При этом, как видно из рис. 3, значения  $C_{27}/\Sigma C_{27}-C_{29}$  нефтей двух типов вообще не перекрываются (величина критерия Манна–Уитни равна 0 – табл. 4).

Ранее (Смирнов, Фадеева, 2021) разница по составу МАС, аналогичная наблюдаемой в нефтях, была обнаружена в рассеянном органическом веществе (РОВ) пород доманиковой формации северных и центральных районов Волго-Урала. Различия по тем же шести параметрам состава были зафиксированы между ОВ Южно-Татарского свода и его обрамления (Камско-Бельской впадины, Муханово-Ероховского прогиба). Естественно провести сопоставление состава по ука-

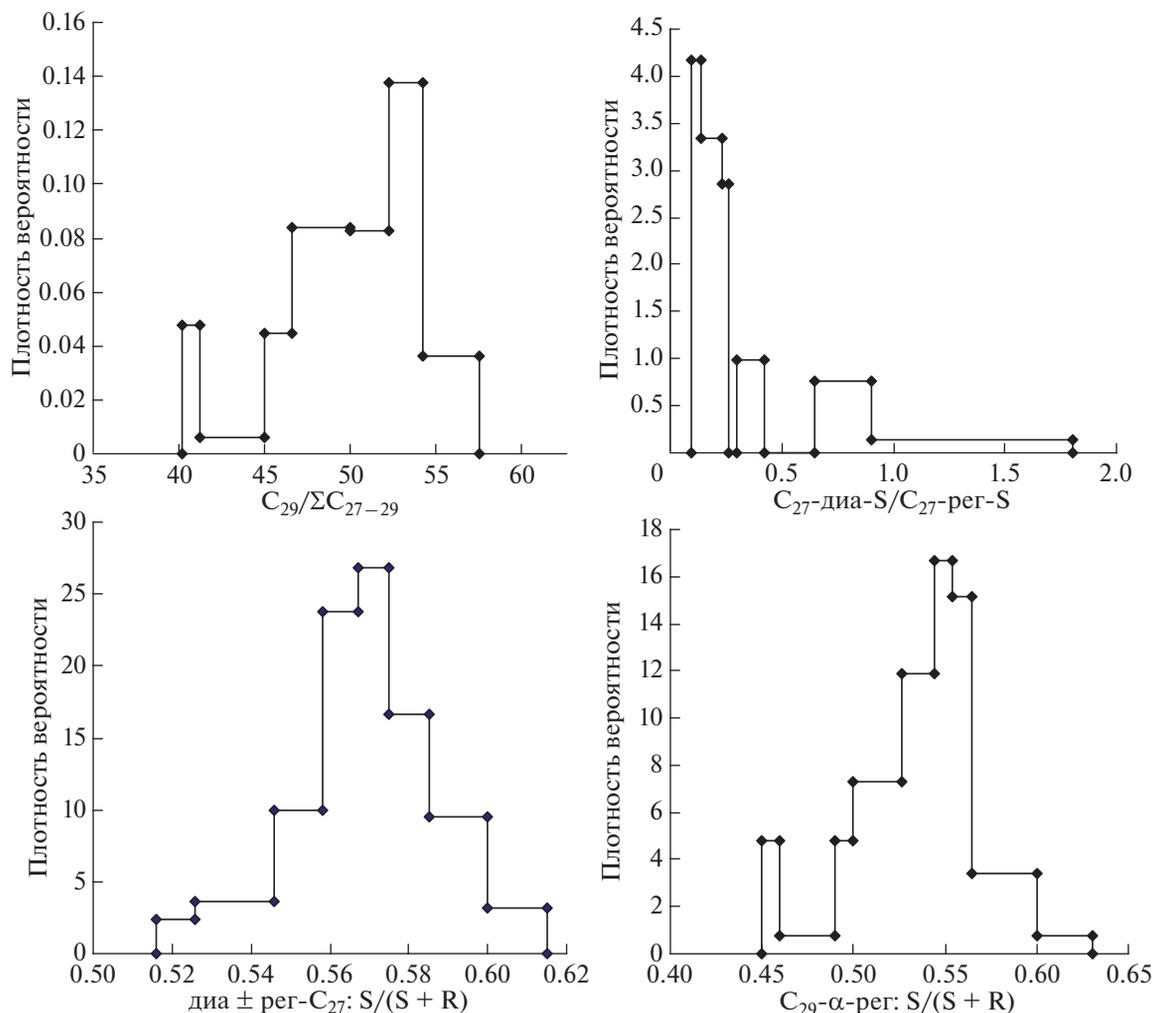


Рис. 2. Окончание

занным выше шести параметрам соответствующих типов нефтей и ОВ доманика. На рис. 4, 5 представлены в одном масштабе графики плотности распределения в парах нефти из поддома-

никовых коллекторов – РОВ доманиковой формации из обрамления Южно-Татарского свода и нефти из коллекторов “доманик+” – РОВ доманиковых отложений Южно-Татарского свода.

**Таблица 4.** Разница распределений значений параметров, характеризующих содержание и состав МАС в нефтях из додоманиковых коллекторов и из отложений “доманик+” по критерию Манна–Уитни (U)

Параметры, рассчитываемые по критерию Манна–Уитни	253-й. % суммы от ПС	% $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{27}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{29}/\Sigma C_{27-29}$	$C_{27}$ -диа-S/ $C_{27}$ -рег-S	диа-+рег- $C_{27}$ : S/(S+R)	$C_{29}$ -α-рег: S/(S+R)
U	7	70	0	4	101	10	145	160
Уровень значимости*	$5.5 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^{-6}$	0.01	$7.5 \times 10^{-6}$	0.14	0.27

\* Величина, равная вероятности того, что полученная разница распределений – случайная, а реально распределения одинаковы. То же – в табл. 5.

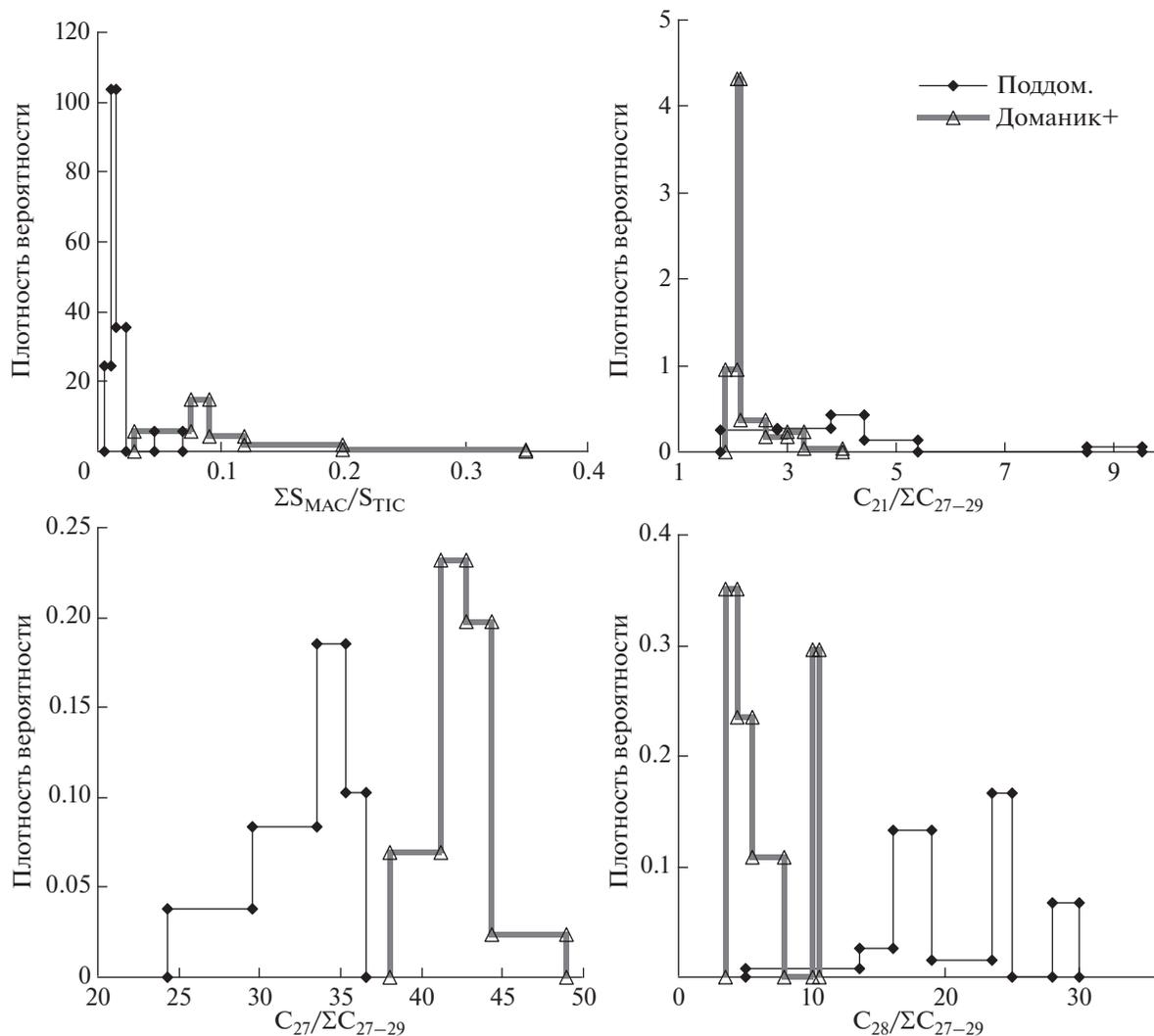


Рис. 3. Графики плотности распределения параметров, характеризующих содержание и состав МАС в нефтях из поддоманиковых отложений и «доманика+».

Для количественной характеристики степени близости распределений указанных шести параметров в этих парах проведены расчеты значений критерия Манна–Уитни и основанные на этих величинах оценки вероятности того, что распределения – из одной генеральной совокупности (другими словами и несколько упрощенно – что распределения совпадают). Результаты расчетов суммированы в табл. 5.

Из приведенных данных следует, что в паре нефти из поддоманиковых коллекторов – РОВ доманиковой формации из обрамления Южно-Татарского свода по основным генетическим характеристикам состава МАС и по их концентрации нефти и РОВ практически одинаковы. Незначительная разница (уровень значимости 0.033 при том, что для минимально значимой разницы распределений обычно принимают границу 0.05)

наблюдается для параметра  $C_{29}/\Sigma C_{27-29}$ . Значимые различия наблюдаются для величин  $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ , и диа- $C_{27}$ -S/рег- $C_{27}$ -S. Обе они тем или иным образом отражают глубину преобразования ОВ.

В паре нефти из коллекторов возраста «доманик+» – РОВ доманиковых отложений Южно-Татарского свода только для величины  $C_{27}/\Sigma C_{27-29}$  уровень значимости разницы в распределениях имеет пограничное значение (около 0.05). Для прочих параметров распределения не различимы.

При интерпретации данных табл. 5 следует иметь в виду тот факт, что в силу особенностей постановки любой работы по составу РОВ полученные оценки уровня значимости получаются весьма приближенными. Причина в том, что эти оценки (см. любой учебник по математической статистике, например, (Смирнов, 2013) и список

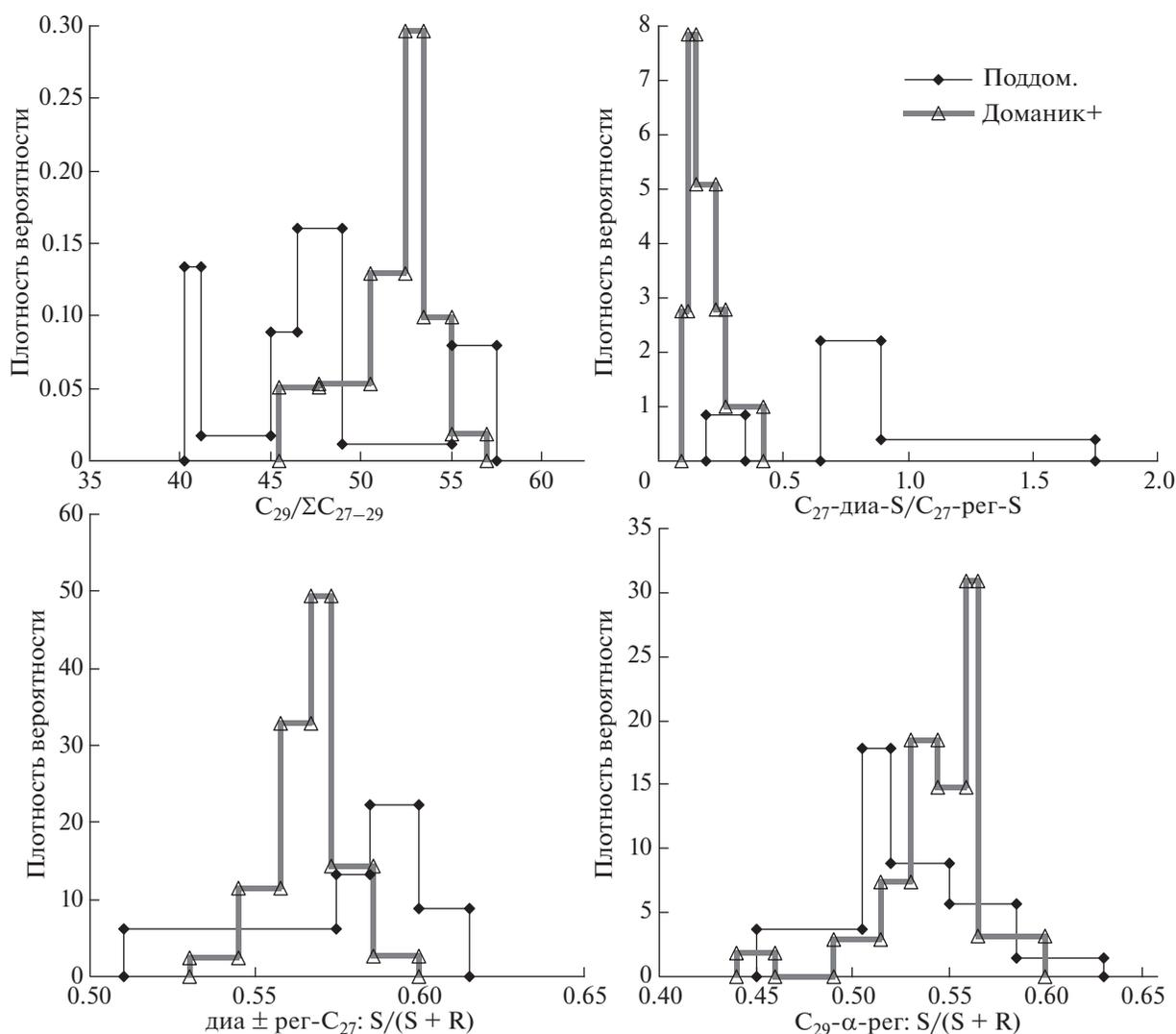
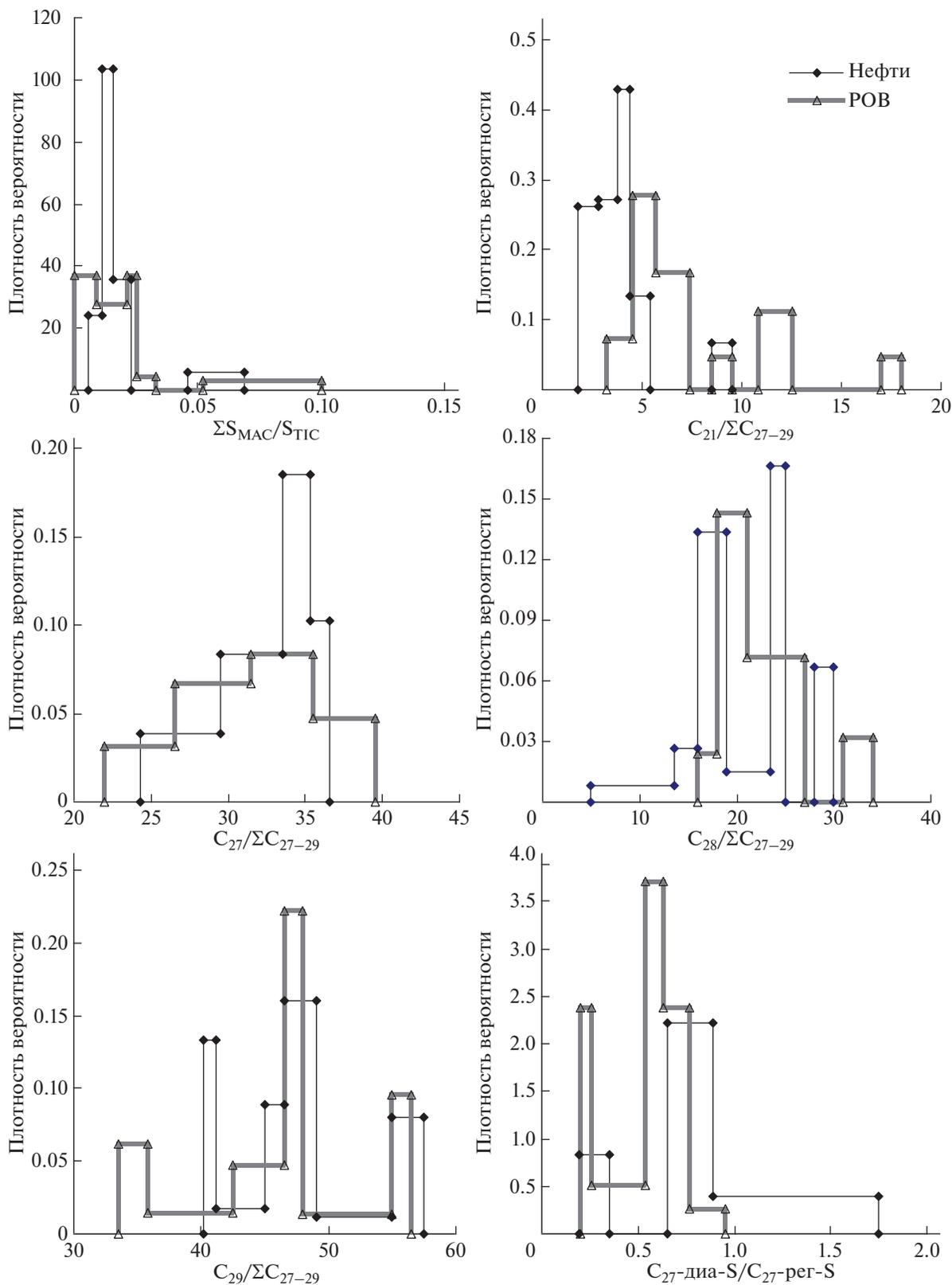


Рис. 3. Окончание

Таблица 5. Разница распределений значений параметров, характеризующих содержание и состав МАС по критерию Манна-Уитни (U)

Параметры, рассчитываемые по критерию Манна-Уитни	253-й. % суммы от ТИС	% $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{27}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$	% $C_{29}/\Sigma C_{27-29}$	$C_{27}$ -диа-S/ $C_{27}$ -рег-S
Нефть поддоманиковых коллекторов – РОВ из отложений обрамления Южно-Татарского свода						
U	195	33	118	116	89	30
Уровень значимости	0.85	$2.5 \times 10^{-4}$	0.21	0.19	0.033	$2.0 \times 10^{-4}$
Нефть из коллекторов “доманик+” – РОВ из отложений Южно-Татарского свода						
U	497	532	471	492	617	646
Уровень значимости	0.076	0.16	0.042	0.068	0.63	0.87



**Рис. 4.** Сравнение графиков плотности распределения шести параметров, по которым наблюдаются достоверные различия между нефтями двух типов (см. текст) для нефтей из коллекторов поддоманикового возраста и РОВ из отложений доманиковой формации обрамления Южно-Татарского свода (Камско-Бельской впадины, Муханово-Ероховского прогиба).

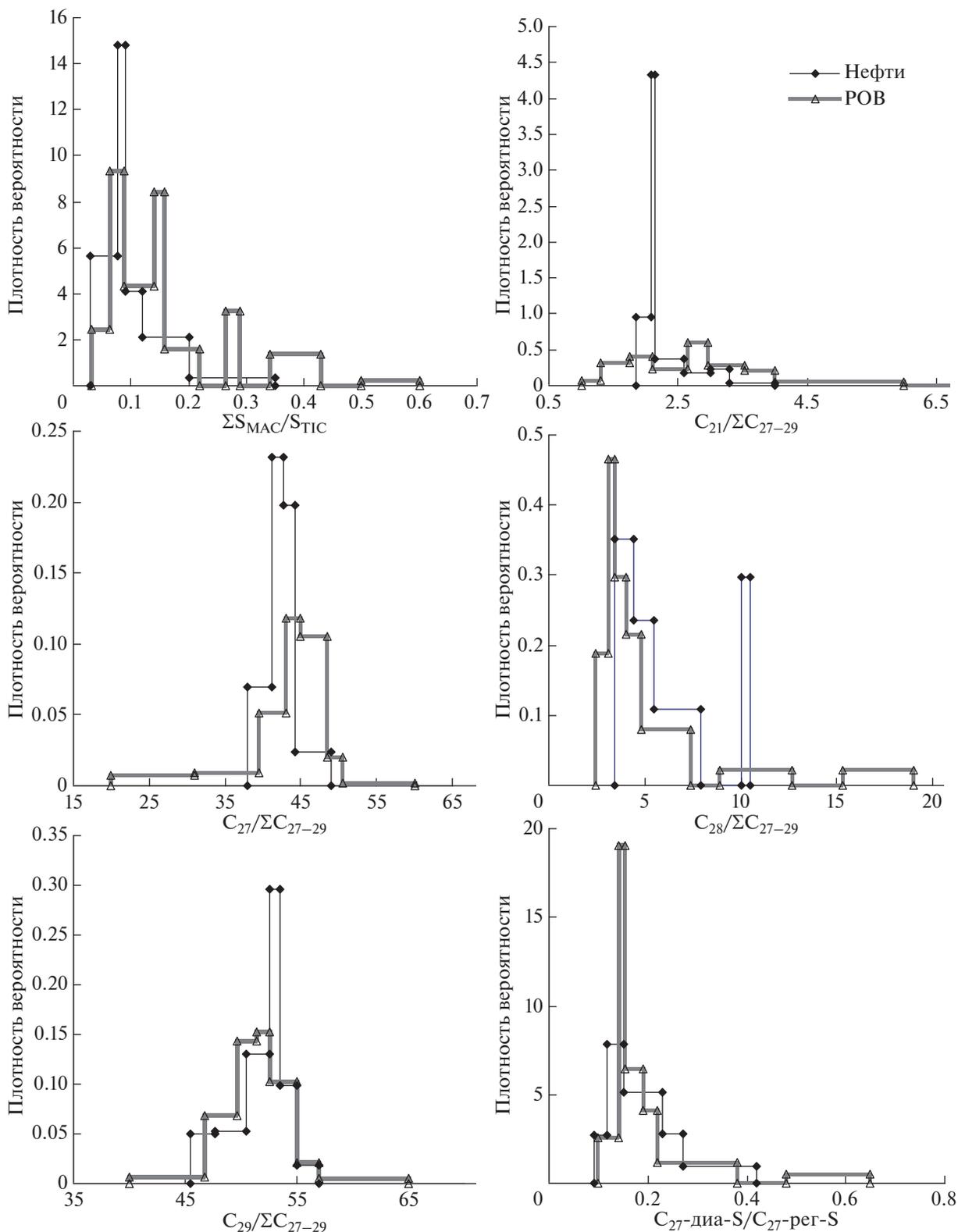


Рис. 5. Сравнение графиков плотности распределения шести параметров для нефтей из коллекторов возраста “доманик+” и РОВ из отложений доманиковой формации Южно-Татарского свода.

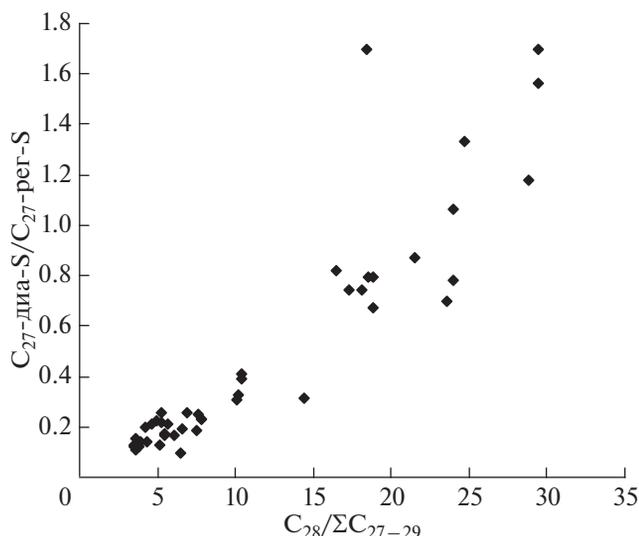


Рис. 6. Зависимость между величинами  $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$  и  $\text{диа-}C_{27}\text{-}S/\text{рег-}C_{27}\text{-}S$ .

литературы в нем) сделаны в предположении, что изучаемые пробы отобраны случайным образом из всего теоретически возможного многообразия проб рассматриваемого типа. Для нашего случая следовало разбить весь массив отложений на части, соответствующие по геометрическим размерам пробе, из которой экстрагировали РОВ. Из этого многообразия случайным образом отобрать те, которые будут изучаться (и которые заведомо практически наверняка окажутся там, где скважины нет). Таким же образом отбирать пробы нефтей. Очевидно, ни одна работа в области геохимии этому предположению удовлетворять не может. А тогда возможны эффекты, обусловленные несовершенством выборки. В практическом плане это означает, что при величинах уровня значимости вокруг значения, принимаемого за критическое (обычно – 0.05) мы попадаем в зону неопределенности (то ли есть разница между распределениями, то ли нет – ничего утверждать нельзя). Полагаем, что такая зона соответствует уровням значимости 0.1–0.01. То есть фактически критическим (наименьшим) уровнем значимости, при котором можно принимать, что два распределения хоть как-то отличаются, следует считать величину не 0.05, а 0.01.

Таким образом, состав и концентрация МАС свидетельствует в пользу того, что нефтематеринскими для все нефтей Татарстана являются породы доманика или родственные им по составу ОВ. При этом для нефтей из коллекторов возраста “доманик+” исходные породы залегают в пределах Южно-Татарского свода, а в поддоманиковые коллектора она поступала из пород его обрамления (Камско-Бельской впадины и/или Мухано-Ероховского прогиба).

В заключении следует отметить, что как и для РОВ доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Урала в нефтях Татарстана наблюдается странная зависимость между величинами  $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$  и  $\text{диа-}C_{27}\text{-}S/\text{рег-}C_{27}\text{-}S$  (рис. 6). Коэффициент корреляции Спирмена между этими параметрами равен 0.89. уровень значимости –  $5.5 \times 10^{-10}$ . Следует подчеркнуть, что парные коэффициенты корреляции более 0.8 между любыми параметрами состава встречаются в геохимии нефти крайне редко. Согласно же общепринятой точки зрения (Peters et al., 2005; Waples, Machihara, 1991) эти параметры должны быть независимыми. Действительно, первый – генетический. Относительно же второго при крайне ограниченном числе публикаций в целом полагают, что он отражает, как и аналогичный параметр насыщенных странов, активность катализаторов в процессах кислотной изомеризации. Некоторые предположения о возможной причине такой связи высказаны ранее (Смирнов, Фадеева, 2021).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании графиков плотности распределения и согласно расчетам по критерию Манна–Уитни установлено, что по составу и содержанию МАС нефти подразделяются на две группы. Первая группа – нефти из коллекторов терригенного девона (возраст коллектора – от воробьевского горизонта среднего девона до кыновского горизонта верхнего девона). Вторая – из вышележащих коллекторов (группа “доманик+”). Наибольшая разница между нефтями этих типов наблюдается по параметру  $C_{28}/\Sigma C_{27-29}$  (распределения не пересекаются), по содержанию МАС и по величинам  $C_{27}/\Sigma C_{27-29}$ ,  $\text{диа-}C_{27}\text{-}S/\text{рег-}C_{27}\text{-}S$ . При этом по параметрам, характеризующим зрелость органического вещества нефтей ( $\text{диа-} + \text{рег-}C_{27}$ ;  $S/(S + R)$ ,  $C_{29}\text{-}\alpha\text{-рег-} S/(S + R)$ ,  $C_{21}/\Sigma C_{27-29}$ ) разницы между группами либо нет (первые два параметра), либо она очень мала (последний). Каждый тип нефтей оказался близок по содержанию МАС и распределению значений генетических параметров, характеризующих состав МАС к ранее выделенным типам РОВ доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Урала. Нефти из коллекторов “терригенного девона” – к РОВ из обрамления Южно-Татарского свода (Камско-Бельской впадины, Мухано-Ероховского прогиба); нефти из коллекторов “доманик+” – к РОВ Южно-Татарского свода. Близость в указанных парах следует также из графиков плотности распределения параметров и оценок по критерию Манна–Уитни. Полученные данные позволяют предположить, что источником нефтей Татарстана являлись породы доманика или родственные им по составу РОВ.

Кроме того, для нефтей, как и ранее для РОВ изученного региона, установлена связь между величинами  $C_{28}/\Sigma C_{27}-C_{29}$  и  $\text{диа-}C_{27}\text{-S/рег-}C_{27}\text{-S}$ , хотя согласно имеющимся представлениям эти две величины должны быть независимы.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров Ал.А. (1994) Биомаркеры нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. *Нефтехимия* 34(6), 483-502.
- Галимов Э.М., Камалева А.И. (2015) Источник углеводородов супер гигантского нефтяного месторождения Ромашкино (Татарстан) – приток из кристаллического фундамента или нефтематеринские осадочные отложения? *Геохимия* (2), 103-122.
- Galimov E.M., Kamaleeva A.I. (2015) Source of hydrocarbons in the supergiant Romashkino oilfield (Tatarstan): recharge from the crystalline basement or source sediments? *Geochem. Int.* 53(2), 95-112.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2007) Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана. *Нефтехимия* 47(6), 422-431.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2005) Геохимическая характеристика нефтей и РОВ пород центральных районов Волго-Урала (по УВ-биомаркерам). *Геохимия* (11), 1208-1223.
- Gordadze G.N., Tikhomirov V.I. (2005) Geochemical Characteristics of Oils and Dispersed Organic Matter from the Rocks of the Central Volga-Ural Basin: Hydrocarbon Biomarker Data. *Geochem. Int.* 43(11), 1108-1123.
- Каткова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Романов Г.В., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Храмова Э.В. (2004) Закономерности состава и распределения углеводородов – биомаркеров в нефтях и битумоидах Бавлинской площади Южно-Татарского свода. *Нефтехимия* 44(6), 440-448.
- Каюкова Г.П., Миннегалиева А.М., Романов А.Г., Киямова А.М., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Нечитайло Г.С. (2006) Дифференциация нефтей Ромашкинского месторождения по биомаркерным параметрам. *Нефтехимия* 46(5), 341-351.
- Киселева Ю.А., Можегова С.В. (2012) Генетические группы нефтей центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и их генерационные источники. *Нефтегазовая геология. Теория и практика.* 7(5), 1-16.
- Киселева Ю.А., Жеглова Т.П., Дахнова М.В., Можегова С.В., Назарова Е.С., Нечитайло Г.С. (2017) Роль до-маниковых отложений в формировании залежей нефти в центральных районах Волго-Уральской НПП (Бузулукская впадина). *Геология и геофизика* 58(3-4), 384-397.
- Ларочкина И.А. (2008) Геологические основы поисков и разведки нефтегазовых месторождений на территории республики Татарстан. Казань. ООО ПФ “Гарт”. 210с.
- Нефтяные и газовые месторождения СССР. Справочник. (Под ред. Максимова С.П.) (1987) В 2-х тт. М. “Недра”. Т. 1. Европейская часть СССР. 358 с.
- Нефтегазоносность республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений (Под ред. Муслимова Р.Х.). (2007) Казань. Фэн. Т. 1. 524 с.
- Смирнов М.Б. (2013) Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. ИНХС РАН. М. 162 с.
- Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. (2015) Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР. *Нефтехимия* 55(6), 473-486.
- Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А., Полудеткина Е.Н. (2016) Взаимосвязи основных измеряемых методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Уральского НГБ. *Нефтехимия* 56(4), 315-325.
- Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н. (2018) Характеристика источников нефтей Ромашкинского месторождения по результатам изучения состава насыщенных и ароматических биомаркеров. *Геохимия* (2), 175-184.
- Smirnov M.B., Poludetkina E.N. (2018) Characteristics of Sources of Oils of Romashkino Field by Composition of Saturated and Aromatic Biomarkers. *Geochem. Int.* 56(2), 162-170.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2018) Выявление генетической неоднородности нефтей Татарстана на основании данных о составе алкилзамещенных ароматических соединений. *Геология и геофизика.* 59(9), 1418-1430.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2019) Свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации в нефтях Татарстана. *Геохимия* 64(6), 594-604.
- Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Poludetkina E.N. (2019) Anoxia in the Photic Layer of the Sedimentation Basin: Markers in the Oils of Tatarstan *Geochem. Int.* 57(6), 635-644.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Ванюкова Н.А. (2021). Дифференциация нефтей Татарстана по составу насыщенных биомаркеров. *Геохимия* (5), 436-449.
- Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Vanyukova N.A. (2021) Differentiation of Oils in Tatarstan Based on the Composition of Saturated Biomarkers *Geochem. Int.* 59(5), 501-515.
- Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Тухватуллина А.З., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Круглов М.П. (2012) Состав нефтей в карбонатных пластах верейских и башкирских отложений Аканского месторождения республики Татарстан. *Нефтехимия* 52(4), 243-248.
- Aizenshtat Z., Feinshtein S., Miloslavski I., Yakubson Z., Yakubson C.I. (1998) Oil-oil correlation and potential source rocks in the Tatarian and Perm basin. Russia. *Organic Geochemistry* 29(1-3), 701-712.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. (2005) The Biomarker Guide Second edition. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. Cambridge University Press 1029 p.
- Waples D.W., Machihara T. (1991). Biomarkers for Geologists. American Association of Petroleum Geologists. Methods in exploration series. (9). 71 p.

## ИЗМЕНЕНИЕ ГЕОХИМИИ ВОД СУШИ В УСЛОВИЯХ ПОТЕПЛЕНИЯ КЛИМАТА И СНИЖЕНИЯ ВЫПАДЕНИЙ КИСЛОТ: ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИЛИ ЭВОЛЮЦИЯ ОЗЕР?

© 2022 г. Т. И. Моисеенко<sup>а, \*</sup>, М. М. Базова<sup>а</sup>, М. И. Дину<sup>а</sup>, Н. А. Гашкина<sup>а</sup>, Л. П. Кудрявцева<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН,  
мкр. Академгородок, 14А, Мурманская область, Апатиты, 184209 Россия

\*e-mail: moiseenko.ti@gmail.com

Поступила в редакцию 18.05.2021 г.

После доработки 07.10.2021 г.

Принята к публикации 10.10.2021 г.

Представлены результаты долговременных исследований изменения геохимии вод суши на территории Кольского региона (1990–2018 гг.), которые произошли вследствие потепления климата и снижения эмиссии кислотообразующих газов в региональной и глобальной шкалах. В основу работы легли исследования 75 малых озер региона, которые проводились с 1990 по 2018 гг. с интервалом в 4–5 лет. На основании анализа архивов погоды выявлены достоверные тренды повышения температуры за 28-летний период исследований. Установлено повсеместное снижение содержаний техногенных сульфатов в воде и повышения кислотонейтрализующей способности вод вследствие сокращения выбросов в атмосферу антропогенной серы. Доказано увеличение содержания органического вещества и биогенных элементов в воде озер, которое достоверно связано с нарастанием температур в регионе. Ряд озер в кислотоуязвимых регионах сохраняют критические значения кислотонейтрализующей способности вод, что может быть связано как с локальным, так и с трансрегиональным переносом загрязненных воздушных масс. Приведенный анализ изменчивости химического состава вод в многолетнем ряду наблюдений демонстрирует эволюционное развитие озер и изменение биогеохимических циклов, как следствие преобразований водосборов под влиянием снижения выпадений кислот из атмосферы на водосборы и потепления климата в регионе.

**Ключевые слова:** геохимия вод суши, арктический регион, долговременные изменения, эволюция озер

**DOI:** 10.31857/S0016752522060036

### ВВЕДЕНИЕ

Экологические последствия выбросов газов в атмосферу ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_4$ ) от индустриальной деятельности наиболее ярко проявились в 70-х годах прошлого столетия. В.И. Вернадский (1991) в начале прошлого столетия отмечал, что человеческая деятельность резким и радикальным образом изменяет течение естественных процессов и преобразует то, что мы называем законами природы. Рост парниковых газов привел к изменениям климатической системы на планете (IPCC, 2014). Наиболее яркими последствиями повышения парниковых газов в атмосфере были неустойчивость погоды, изменение осадков и нарушение гидрологических циклов – увеличение засушливых периодов и опустынивание в теплом климате; увеличение осадков – в гумидных зонах. Возрастание содержания органического вещества в сочетании с температурой приводит к повышению биопродуктивности лесов, океанов, рек и озер

(Campbell et al., 2009; Melillo et al., 2014). Несмотря на снижение эмиссии парниковых газов, в глобальной шкале, с 1980 г. средняя температура воздуха на планете увеличилась на 0.5 градуса по Цельсию, и Земля продолжает нагреваться примерно на 0.16 градуса за десятилетие с вариабельностью на разных участках Планеты (IPCC, 2014). По данным Г.В. Груза, Э.Я. Раньковой (2012) в северо-западном регионе России температура возрастает на 0.53°C каждые 10 лет.

С увеличением выбросов парниковых газов и повышением температуры в течение прошлого столетия происходили выбросы кислотообразующих газов ( $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$ ), главным образом от сгорания мазута, каменного угля и в процессе выплавки металлургических руд, что привело к формированию кислотных осадков. Уровень эмиссии антропогенной серы в Европе и Северной Америке быстро нарастал в начале прошлого века и к его середине достиг максимальных значений (Gallo-

way, 1995). В последние 30 лет, несмотря на существенное снижение выбросов  $\text{SO}_2$  в Северной Америке и Европе, а также и в Китае с 2005 г. (Garmo et al., 2014), выпадения кислот на водосборы пока превышают уровень доиндустриального периода. Кислотные осадки изменяют транспортные потоки элементов в оболочках Земли, ускоряют химическое выветривание основных катионов и металлов, изменяют биогеохимические циклы элементов в литосфере и пресноводной гидросфере (Моисеенко и др., 2017). Воды суши находятся в числе природных компонентов, сознательные преобразования которых или попутные изменения наиболее существенны. Малые озера преимущественно атмосферного питания отражают те изменения, которые происходят под влиянием как потепления климата, так и атмосферных выпадений.

Климат и химический состав атмосферных выпадений оказывает существенное влияние на биогеохимические циклы элементов в водоеме и на водосборе. В литературе появляется все больше свидетельств, указывающих на влияние климатического фактора, приводящее к изменчивости химического состава вод (Clark et al., 2010; Feuchtmaуr et al., 2009; Watmough et al., 2016; Gavin et al., 2018). D. Houle et al. (2010) отметили, что более высокие годовые температуры воздуха коррелируют с щелочностью и pH озер в многолетнем ряду наблюдений. J.R. Corman et al. (2018) установили, что нарастание органического вещества связано с поступлением биогенных элементов – нитратов и фосфатов. Повышение уровня общего фосфора установлено повсеместно в озерах и ручьях США, которые не связаны ни с точечными, ни с диффузными потоками фосфора с водосборов (Stoddard et al., 2016).

Защелочивание вод проявилось в кислоточувствительных регионах многих стран к 60-м годам прошлого столетия и продолжало интенсифицироваться до 70–90-х годов. Исследования влияния кислотных осадков на воды и почвы в этот период были проведены в Северной Америке и Европе. Принятие ряда международных решений в 1980-е годы по сокращению выпадений кислотообразующих газов привели к снижению выпадений кислот на водосборы в центральной Европе и северной Америке. Поверхностные воды во многих кислоточувствительных регионах стали частично восстанавливаться от защелочивания в ответ на уменьшение эмиссии  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$  (Monteith et al., 2007; Stoddard et al., 1999; Skjelkvale et al., 2001, 2005; Clair et al., 2011; Strock et al., 2014; Rogora et al., 2016). Отмечаются общие тенденции изменения ряда показателей химического состава вод, которые наблюдаются в озёрах и реках Европы и Северной Америки: увеличение содержания растворенного органического вещества, азота и фосфора,

снижения содержания основных катионов (Skjelkvale et al., 2001, 2005; Monteith et al., 2007; Stoddard et al., 2016; Strock et al., 2014, 2017). В России в начале 1990-х годов было выявлено защелочивание вод в ряде регионов – в Мурманской области, Карелии, Архангельской и Вологодской областях, где геологическая структура водосборов уязвима к кислотным выпадениям (Моисеенко, 1994; Комов и др., 1997; Моисеенко и др., 2017). Позднее было установлено наличие до 5% антропогенно- защелоченных озер на обширных пространствах гумидных регионов Европейской территории России и Западной Сибири (Моисеенко et al., 2018). Наиболее высокие выбросы диоксида серы в прошлом веке были характерны для предприятий цветной металлургии, в частности концерна “НорНикель”, которые функционируют в Кольском и Норильском регионах. Как и в странах Европы и Северной Америки, выбросы  $\text{SO}_2$  здесь значительно снизились за последние 30 лет. Недавние исследования показали, что вследствие высокой буферной способности пород на водосборах Норильского региона защелочивание вод не развивается, тогда как на Кольском Севере и в арктической зоне Западной Сибири, несмотря на снижение выбросов, критические нагрузки по выпадению кислот превышены над способностью водосборов к их нейтрализации (Моисеенко et al., 2020).

Тенденции изменения химического состава вод в Европейских странах и США произошли в большинстве озер, как отмечалось выше. Однако в ряде озер в кислотоуязвимых регионах, несмотря на значительное сокращение выбросов  $\text{SO}_2$ , восстановление кислотонейтрализующей способности вод не всегда происходит. Долговременный мониторинг химического состава вод озер дает возможность изучения эволюции озер и оценку эффективности снижения аэротехногенного загрязнения при сопутствующем потеплении климата.

Целью исследований было дать понимание ключевым факторам, контролирующим скорость восстановления кислотонейтрализующей способности вод для прежде защелоченных озер; оценить влияние повышения температуры на эволюцию озер в течении длительного периода снижения выпадений сульфатов и потепления климата. В основу работы были положены данные регулярных исследований на Кольском Севере, которые проводились с 1990 по 2018 гг. с интервалом в 4–5 лет.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Объекты исследования*

Большая часть территории Кольского Севера расположена за Полярным кругом в двух географических зонах – тундре и тайге. С трех сторон – севера, востока и юга она омывается Баренцевым и Белыми морями, примерно две трети террито-

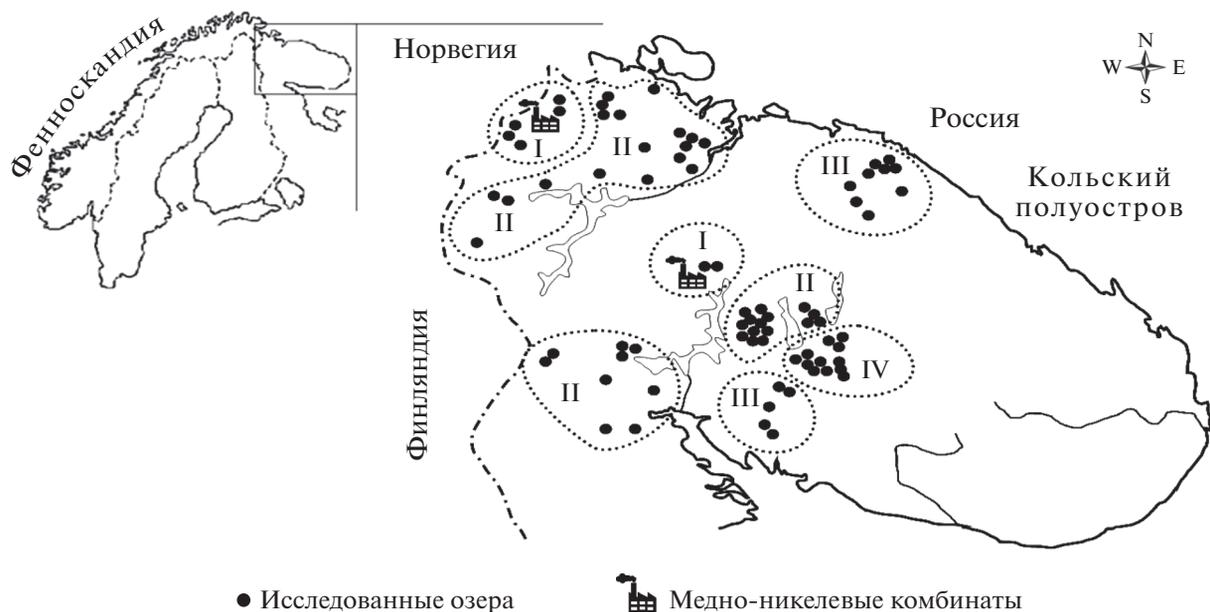


Рис. 1. Карта-схема точек исследованных озер Кольского региона.

рии занимает Кольский полуостров. Ландшафты северо-восточной части региона представлены тундрой. По мере продвижения на юг территория тундры сменяется лесотундрой, в центральной и южной части региона – северной тайгой. Полярная зима длится 6–7 мес. (Атлас..., 1971).

Для оценки вариаций климата мы использовали доступные данные по температуре и количеству осадков за 28 летний период наблюдений (Архив погоды, 2019). Имея возможность получения данных по среднемесячным показателям температуры и осадков за исследованный период, мы использовали среднемесячные температуры приземного слоя воздуха в период открытой воды (июнь, июль, август и сентябрь) по четырем станциям, расположенным в северо-западной части региона, на севере (по побережью Баренцева моря), в центральной части региона (водораздел между полуостровом) и на юге Кольского п-ова (побережье Белого моря).

Геологическая структура Кольского региона очень разнообразна. Обнажения кислых гранитовых пород характерны для северо-восточной и юго-восточной части Кольского п-ва. Центральная часть региона, в районе Хибинских и Ловозерских гор сложена щелочными породами (апатит-нефелиновыми сиенитами). Расположение Кольских медно-никелевых плавлен приурочено к основным породам, которые определяют хорошие буферные свойства вблизи расположенных от них озер (Пожиленко и др., 2002).

Картосхема региона со схемой точек исследования, которые повторялись раз в 4–5 лет, представлены на рис. 1. Учитывая высокое разнообра-

зие геохимических условий формирования вод, нами были выделены 4 субрегиона, в зависимости от удаленности от плавлен, геологических и ландшафтных условий формирования вод, а также чувствительности к кислотным выпадениям: I – промышленная зона, II – устойчивые породы, III – кислотоуязвимые породы; IV – заболоченные и лесные массивы (табл. 1). На картосхеме локация субрегионов обозначена римскими цифрами. Наиболее уязвимым по геологическому строению является субрегион III (северо-восточная и юго-восточная часть региона). В восточной части региона большие территории заняты болотными массивами. Остальные регионы (Западные территории) на большей части по геохимическим условиям формирования вод обладают хорошей буферной способностью, здесь развиты лесные массивы. Общая характеристика геологической структуры и ландшафтов в пределах выделенных субрегионов представлена в таблице 1.

Более 70-лет на Кольском севере функционируют производства по переработке медно-никелевых руд “Североникель” и “Печенганикель”. На рис. 2 представлена динамика выбросов Кольскими плавильнями  $\text{SO}_2$ , Ni и Cu (Доклады..., 2019). Максимальные выбросы серы от медно-никелевых комбинатов были в середине 70-х годов и сохранялись до 80-х годов, когда Кольские плавильни работали на медно-никелевой руде с высоким содержанием серы, доставляемой из Норильска. В 1980-е годы выпадения антропогенной серы оценивались вблизи производств в  $1.5\text{--}3.0 \text{ гS/m}^2 \text{ год}$ , на удалении более 200 м – выпадения оценивались в  $0.5 \text{ гS/m}^2 \text{ год}$ . В течении 30-летнего периода

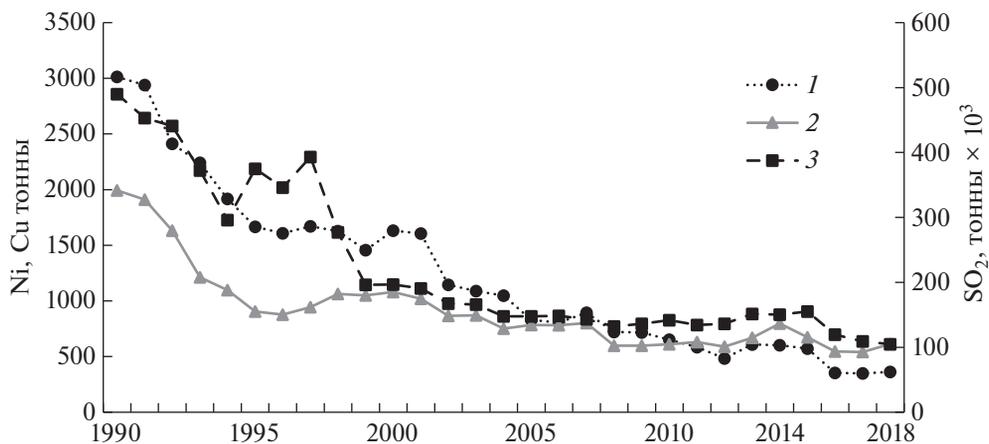


Рис. 2. Выбросы в атмосферу: 1 – Ni (тонн/год), 2 – Cu (тонн/год) и 3 – SO<sub>2</sub> (тыс. тонн /год) в период 1990–2018 гг.

исследований эмиссия серы устойчиво снижалась до 2010 года и в последние десятилетия была относительно низкой. Среднегодовое влажное выпадение серы составило 0.37 гS/м<sup>2</sup> год (2018 г.) (Ежегодник о состоянии..., 2019).

*База данных и аналитическая программа*

Первые исследования химического состава вод озер были организованы в 1990 г., когда активно начала развиваться кооперация Кольского научного центра Российской академии наук с Институтами соседних стран (Финляндии, Норвегии и Швеции). В 1995 г. в рамках совместного проекта “Northern European lake survey” были исследованы 460 озер на Кольском Севере, включая отдаленные озера восточной части Кольского полуострова. Результаты представлены в работе (Henriksen et al., 1998). В дальнейшем, раз в 5 лет (2000, 2005, 2010, 2014 и 2018 гг.) в западной части региона повторялось обследование 75 малых озер на Кольском Севере, используя те же методы, как в

работах в 1995, изложенных в программе по изучению проблемы закисления вод (ICP-waters, 2010).

В исследования включались озера, площадь водного зеркала которых варьировала от 0.4 до 20 км<sup>2</sup> и не имеющие прямых источников антропогенного загрязнения. Чтобы минимизировать влияние внутригодовых и сезонных изменений, отбор проб воды осуществлялся в период осеннего охлаждения (в сентябре для тундровых озер, в октябре для таежных озер). Пробы воды были отобраны в полиэтиленовые несорбирующие бутылки фирмы “Nalgen”. Отбор проб воды осуществлялся путем повторного ополаскивания бутылки водой из озера, которые далее помещали в темные контейнеры и в охлажденном виде (~+4°C) транспортировали в кратчайшие сроки (в течении 5–10 дней) в лабораторию Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН (ИППЭС КНЦ РАН), где пробы анализировались. Определение химического состава вод выполняли по единым методикам в соответствии с рекомендациями (Standart Methods, 1992; ICP-Water report, 2007).

Таблица 1. Ландшафтные (залесенность, заболоченность) и геохимические характеристики (основной тип пород) в выделенных субрегионах Кольского Севера

Субрегион	Основной тип пород	Залесенность, %	Заболоченность, %	Расстояние от плавилен, км
I	Базальты, гнейсы	47	12	<40 км
	амфиболиты, сланцы	2–58	3–17	
II	Базальты, габбро, гнейсы	63	15	40–120 км
	нефелиновые сиениты, уртиты	6–92	0–47	
III	Граниты,	54	22	>120 км
	кварцевые пески	0–76	0–29	
IV	Гнейсы, диориты, мигматиты	74	23	>120 км
	тоналиты, пироксены	56–81	16–46	

Аналитическая программа включала в себя определение: pH, щелочности (Alk), основных катионов и анионов, нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ), общего азота ( $\text{N}_{\text{tot}}$ ), фосфатов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), общего фосфора ( $\text{P}_{\text{tot}}$ ), содержание растворенного органического вещества (DOC), цветности. pH определяли потенциометрическим методом; электропроводность при  $20^\circ\text{C}$  – кондуктометрическим; щелочность – потенциометрическое титрование по методу Грана; содержание органического вещества по перманганатной окисляемости. Катионы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) были определены методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени;  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ -атомно-2-эмиссионной спектроскопией в пламени; анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) – ион-хроматографическое определение. Нитраты, общий азот, фосфаты и общий фосфор – спектрофотометрическое определение.

Показатель кислотнейтрализующей способности вод (ANC) рассчитывался без коррекции ионов на морские соли по следующей формуле (Henriksen et al., 1992):

$$\text{ANC} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] - [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - [\text{Cl}^-]. \quad (1)$$

Для оценки содержания антропогенной серы ( $\text{SO}_4^*$ ) общая концентрация сульфатов в озерах была откорректирована на устранение доли сульфатов морского происхождения. Содержания основных катионов и анионов, щелочности и кислотнейтрализующая способность представлены в микромольэквивалентах (Мкм-экв/л).

Концентрация Al, Fe, Cu, Ni определялась атомно-абсорбционным методом (GFAAS, model Perkin-Elmer – 5000, Corp., Norwalk, USA) с непламенной атомизацией (HGA-400). Статистическая обработка данных осуществлялась с использованием компьютерной программы “Статистика 10”. Для выявления тренда в выделенных субрегионах был использован непараметрический тест Манна–Кендалля (SKT), в качестве параметров были выбраны 6 показателей:  $\text{SO}_4^*$ , BC, ANC, DOC,  $\text{N}_{\text{tot}}$ ,  $\text{P}_{\text{tot}}$ .

Было применено многомерное шкалирование, основанное на средстве данных (точки) к векторам основных параметров (независимые переменные). Анализ избыточности (RDA) как метод множественной регрессии в многомерном масштабировании широко используется для изучения сложных природных объектов. Исследована достоверность связей между температурой ( $T$ ),  $\text{SO}_4^*$  (антропогенная нагрузка), жесткостью (геохимические особенности) и DOC как биологический фактор, а также ANC, Cu и Ni,  $\text{P}_{\text{tot}}$  и  $\text{N}_{\text{tot}}$  как биологические особенности окружающей среды.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Климатические условия и тенденции их изменений*

Расположение региона за полярным кругом определяет его климатические особенности. Северо-западная часть региона характеризуется низкими среднегодовыми значениями температуры воздуха ( $-1^\circ\text{C}$ ) и высокими значениями осадков (до 800 мм/год). Для тундровой зоны побережья Баренцева моря среднегодовая температура воздуха колеблется в пределах  $-1^\circ\text{C}$ , среднегодовое количество осадков составляет 700 мм/год. Центральная часть региона характеризуется более низким количеством осадков (550–600 мм/год), значения среднегодовой температуры воздуха составляют  $-1^\circ\text{C}$ . Для южной части региона характерно самое низкое количество осадков (500 мм/год) и самые высокие значения температуры воздуха (Атлас..., 1971). Данные этих станций метеонаблюдений отражают общую тенденцию изменения осадков и температуры в исследуемом регионе в летне-осенний период. На рис. 3а представлены данные по среднемесячным температурам приземного слоя воздуха в период открытой воды с 1990 по 2018 гг. При высокой вариабельности температур воздуха мы видим достоверный тренд повышения температуры в период открытой воды. Наряду с повышением температуры статистически значимо увеличилось количество атмосферных осадков (рис. 3б). Оба этих параметра отражают достоверный положительный наклон тренда температуры и осадков:  $\text{SKT} = +4.71$ ,  $p < 0.001$  и  $= +2.71$ ,  $p < 0.01$  соответственно.

### *Долговременные изменения основных параметров химического состава вод*

Низкую минерализацию и олиготрофность озер Кольского региона можно объяснить геологическими и климатическими особенностями региона.  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  являются преобладающими ионами в озерах тундры и лесотундры, а также в северной тайге, что вызвано влиянием Белого и Баренцева морей; морское влияние также объясняет высокое естественное содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  в этих озерах. Однако  $\text{SO}_4^*$  антропогенного происхождения также были обнаружены в воде озер импактных зон из-за влияния выбросов “Печенганикеля” и “Североникеля”, которые работают на Кольском полуострове и выбрасывают диоксид серы в атмосферу, поэтому возникновение антропогенных сульфатов ( $\text{SO}_4^*$ ) можно объяснить длительным сроком эксплуатации предприятий (Moiseenko et al., 2015). Широкая вариабельность химического состава вод в этих озерах также, вероятно, является результатом разнообразия геологических условий и типов почв.

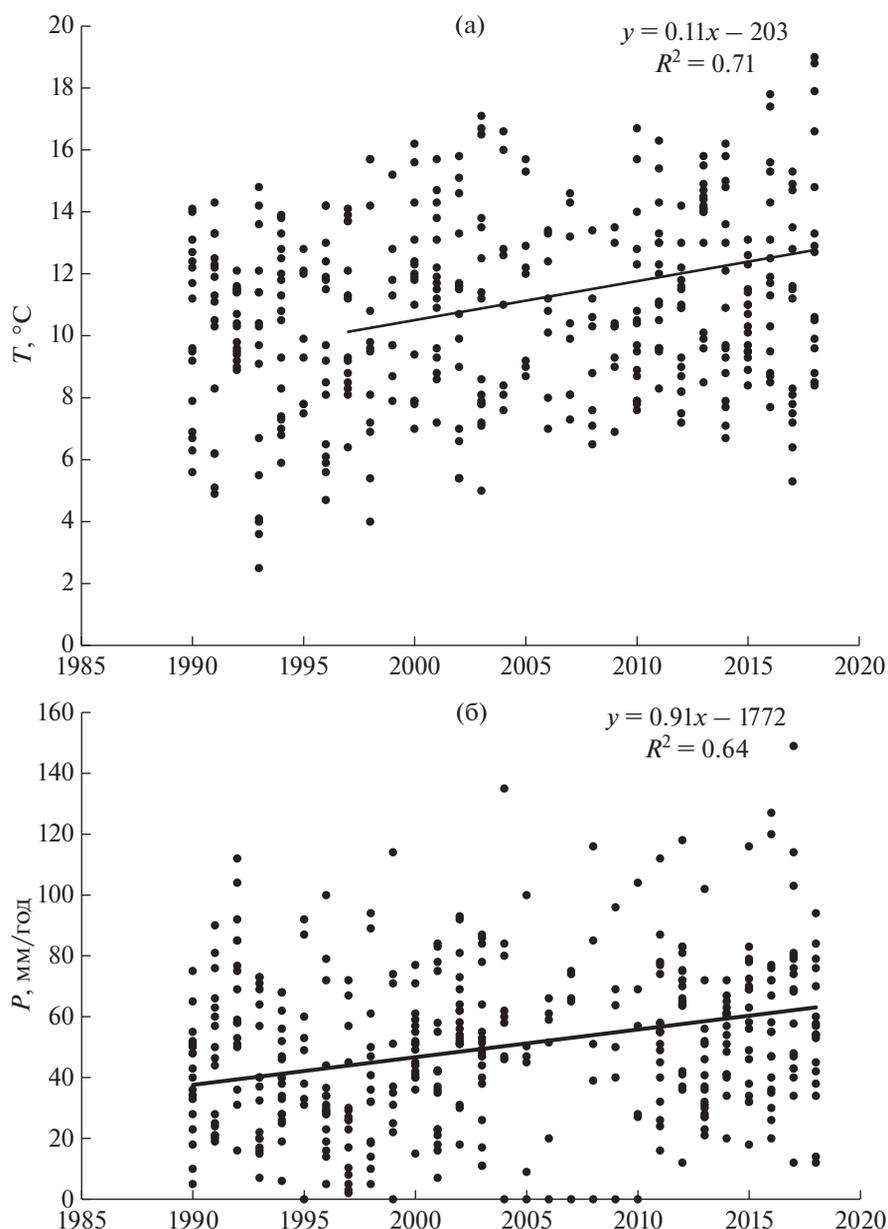


Рис. 3. Среднемесячные температуры приземного слоя воздуха в период открытой воды,  $T(^{\circ}\text{C})$  (а); среднемесячное количество осадков,  $P$  (мм/год) (б) с 1990 по 2018 гг.

В таблице 2 представлена динамика основных показателей химического состава вод в выделенных субрегионах за 28-летний период. В воде озер, расположенных в промышленной зоне (I субрегион) высокое содержание сульфатов обусловлено влиянием комбинатов “Печенганикель” и “Североникель”. Однако в период с 1990 по 2018 гг. по медианным и минимальным значениям отмечено их снижение. Цветность в этих озерах низкая и по медианным значениям имеет тенденцию к снижению (на  $12^{\circ}$  Pt-Co). Значения ANC сильно варьируют в течение исследуемого периода (15–292 Мкм-экв/л) и не имеют четких

тенденций. Содержания  $N_{\text{tot}}$  в среднем ниже по сравнению с озерами других субрегионов, содержания  $P_{\text{tot}}$  мало изменялись и находятся в пределах варьирования. Воды озер вследствие высокого уровня аэротехногенной нагрузки характеризуются повышенными концентрациями Cu и Ni в 1990 г., к 2018 в среднем имеют тенденцию к снижению.

Озера, приуроченные к основным и щелочным породам (II субрегион), отличаются от других озер Кольского региона геохимическими особенностями пород и соответственно химическим составом вод. Воды озер на фоне снижения  $\text{SO}_4^*$

**Таблица 2.** Медианные, минимальные и максимальные значения показателей химического состава вод за 28-летний период (1990–2018) в выделенных субрегионах Кольского Севера

Год	Цветность	DOC	BC	SO <sub>4</sub> <sup>*</sup>	ANC	N <sub>tot</sub>	P <sub>tot</sub>	Cu	Ni
	0 Pt-Co	мгС/л	Мкм-экв/л	Мкм-экв/л	Мкм-экв/л	мкгN/л	мкгP/л	мкг/л	мкг/л
I – промышленная зона, n = 7									
1990	$\frac{26}{12-33}$	$\frac{3.7}{2.9-4.0}$	$\frac{404}{298-527}$	$\frac{124}{87-150}$	$\frac{89}{61-147}$	$\frac{49}{25-184}$	$\frac{3}{0-12}$	$\frac{9.5}{2.2-15.0}$	$\frac{24.5}{5-65}$
1995	$\frac{24}{23-50}$	$\frac{3.8}{2.9-5.6}$	$\frac{381}{243-568}$	$\frac{100}{80-266}$	$\frac{118}{48-152}$	$\frac{70}{33-103}$	$\frac{2.5}{1-3}$	$\frac{3.3}{1.1-14.1}$	$\frac{12}{5-65}$
2000	$\frac{14}{4-25}$	$\frac{4.0}{2.8-4.8}$	$\frac{282}{241-517}$	$\frac{105}{71-209}$	$\frac{140}{15-150}$	$\frac{84}{103-150}$	$\frac{4.5}{1-6.0}$	$\frac{2.5}{1.1-12}$	$\frac{7.5}{3.1-60}$
2005	$\frac{15}{8-33}$	$\frac{3.6}{2.4-6.1}$	$\frac{274}{195-479}$	$\frac{100}{50-187}$	$\frac{128}{68-147}$	$\frac{106}{87-157}$	$\frac{6}{4-10}$	$\frac{7.3}{2.7-54}$	$\frac{5.6}{1.6-8.9}$
2010	$\frac{14}{6-20}$	$\frac{4.9}{3.1-5.9}$	$\frac{361}{213-504}$	$\frac{102}{49-178}$	$\frac{143}{78-162}$	$\frac{146}{82-176}$	$\frac{5}{2-6}$	$\frac{6.2}{2.3-12}$	$\frac{8.4}{3.4-74}$
2014	$\frac{15}{9-49}$	$\frac{3.9}{2.9-8.4}$	$\frac{377}{226-514}$	$\frac{112}{47-189}$	$\frac{153}{32-292}$	$\frac{118}{94-202}$	$\frac{10}{5-17}$	$\frac{8}{2.2-14.2}$	$\frac{12}{3.1-79}$
2018	$\frac{14}{4-22}$	$\frac{4.2}{2.6-5.4}$	$\frac{363}{237-506}$	$\frac{106}{49-187}$	$\frac{131}{92-172}$	$\frac{126}{108-226}$	$\frac{7}{4-22}$	$\frac{6.3}{2-11.8}$	$\frac{11.4}{2.2-65}$
II – устойчивые породы (основные и щелочные породы), n = 42									
1990	$\frac{33}{14-84}$	$\frac{4.9}{2.6-8.0}$	$\frac{310}{218-1265}$	$\frac{62}{48-81}$	$\frac{242}{88-388}$	$\frac{166}{106-476}$	$\frac{7}{0-20}$	$\frac{2}{1-11}$	$\frac{4.4}{1-9}$
1995	$\frac{27}{1-58}$	$\frac{6.5}{2.6-14.5}$	$\frac{324}{57-1062}$	$\frac{52}{22-195}$	$\frac{199}{8-648}$	$\frac{206}{75-747}$	$\frac{6}{1-81}$	$\frac{0.7}{0.1-5.6}$	$\frac{0.6}{0.1-31}$
2000	$\frac{31}{0-105}$	$\frac{6.7}{1.6-14.5}$	$\frac{310}{54-1005}$	$\frac{49}{23-174}$	$\frac{310}{48-682}$	$\frac{202}{57-477}$	$\frac{5}{2-54}$	$\frac{0.7}{0.2-5.4}$	$\frac{0.9}{0.2-15}$
2005	$\frac{29}{5-123}$	$\frac{6.9}{3.0-18.7}$	$\frac{309}{109-918}$	$\frac{43}{18-132}$	$\frac{204}{66-642}$	$\frac{208}{99-766}$	$\frac{6}{3-90}$	$\frac{0.7}{0.2-6.7}$	$\frac{0.9}{0.3-10.4}$
2010	$\frac{22}{5-90}$	$\frac{7.3}{2.6-22.5}$	$\frac{318}{51-997}$	$\frac{43}{12-131}$	$\frac{232}{66-789}$	$\frac{233}{70-779}$	$\frac{6}{3-80}$	$\frac{1.1}{0.3-12}$	$\frac{0.9}{0.4-6}$
2014	$\frac{28}{6-128}$	$\frac{6.7}{4.0-21.0}$	$\frac{329}{105-957}$	$\frac{47}{16-139}$	$\frac{240}{62-794}$	$\frac{240}{130-639}$	$\frac{10}{5-76}$	$\frac{0.8}{0.1-7.7}$	$\frac{0.5}{0.1-19.5}$
2018	$\frac{20}{4-136}$	$\frac{5.4}{2.7-16.5}$	$\frac{366}{119-684}$	$\frac{41}{13-116}$	$\frac{265}{56-608}$	$\frac{304}{110-836}$	$\frac{8}{4-93}$	$\frac{0.8}{0.3-12.5}$	$\frac{0.7}{0.2-65}$
III – кислотоуязвимые (граниты и кварцевые пески), n = 14									
1990	$\frac{27}{2-50}$	$\frac{4.7}{2.8-8.2}$	$\frac{189}{61-283}$	$\frac{57}{18-106}$	$\frac{-12}{(-18)-14}$	$\frac{171}{97-312}$	$\frac{4}{2-9}$	$\frac{1.6}{0.5-4}$	$\frac{1.70}{0.2-2.0}$
1995	$\frac{11}{1-43}$	$\frac{3.8}{2.3-10.4}$	$\frac{244}{70-335}$	$\frac{34}{24-70}$	$\frac{59}{-10-187}$	$\frac{184}{86-470}$	$\frac{6}{2-17}$	$\frac{0.5}{0.2-0.7}$	$\frac{0.4}{0.10-1.5}$
2000	$\frac{16}{0-62}$	$\frac{4.4}{2.3-10}$	$\frac{225}{54-352}$	$\frac{31}{17-64}$	$\frac{80}{4-276}$	$\frac{171}{86-420}$	$\frac{5}{2-20}$	$\frac{0.4}{0.2-1.1}$	$\frac{0.3}{0.1-1.5}$
2005	$\frac{21}{0-69}$	$\frac{5.5}{2.4-10.9}$	$\frac{230}{53-389}$	$\frac{27}{8-61}$	$\frac{59}{1-129}$	$\frac{250}{113-488}$	$\frac{11}{4-21}$	$\frac{0.6}{0.4-2.2}$	$\frac{0.7}{0.2-1.4}$

Таблица 2. Окончание

Год	Цветность	DOC	BC	SO <sub>4</sub> *	ANC	N <sub>tot</sub>	P <sub>tot</sub>	Cu	Ni
	0 Pt-Co	мгС/л	Мкм-экв/л	Мкм-экв/л	Мкм-экв/л	мкгN/л	мкгP/л	мкг/л	мкг/л
2010	$\frac{14}{0-32}$	$\frac{5.1}{2.2-7.0}$	$\frac{245}{57-324}$	$\frac{24}{9-51}$	$\frac{68}{7-141}$	$\frac{244}{94-478}$	$\frac{6}{2-21}$	$\frac{0.6}{0.1-2.0}$	$\frac{0.8}{0.4-1.4}$
2014	$\frac{21}{2-54}$	$\frac{5.9}{2.2-9.4}$	$\frac{262}{46-320}$	$\frac{23}{15-49}$	$\frac{54}{12-286}$	$\frac{255}{95-432}$	$\frac{9}{5-27}$	$\frac{0.7}{0.3-1.8}$	$\frac{0.5}{0.4-0.9}$
2018	$\frac{22}{3-69}$	$\frac{6}{2.7-9.6}$	$\frac{264}{54-304}$	$\frac{24}{9-44}$	$\frac{91}{11-210}$	$\frac{275}{159-563}$	$\frac{8}{4-35}$	$\frac{0.6}{0.3-1.4}$	$\frac{0.6}{0.3-1.4}$
IV – заболоченные и лесные массивы, n = 12									
1990	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1995	$\frac{123}{8-135}$	$\frac{11.3}{3.5-22.2}$	$\frac{161}{116-313}$	$\frac{40}{18-59}$	$\frac{82}{8-402}$	$\frac{159}{77-290}$	$\frac{6.5}{3-24}$	$\frac{0.7}{0.1-4.2}$	$\frac{0.8}{0.3-3.2}$
2000	$\frac{81}{5-102}$	$\frac{12.2}{4.3-15.1}$	$\frac{153}{110-325}$	$\frac{24}{18-47}$	$\frac{82}{15-350}$	$\frac{270}{62-420}$	$\frac{10}{5-13}$	$\frac{1.5}{0.6-2.3}$	$\frac{1.5}{0.2-2.9}$
2005	$\frac{92}{5-122}$	$\frac{14.7}{2.4-19.0}$	$\frac{168}{79-214}$	$\frac{27}{20-53}$	$\frac{54}{5-125}$	$\frac{342}{136-760}$	$\frac{20}{2-38}$	$\frac{1.2}{0.2-2.4}$	$\frac{0.9}{0.6-2.7}$
2010	$\frac{70}{5-91}$	$\frac{14.6}{2.2-16.4}$	$\frac{136}{113-191}$	$\frac{20}{14-52}$	$\frac{80}{3-137}$	$\frac{239}{94-714}$	$\frac{17}{4-41}$	$\frac{1.3}{0.6-2.2}$	$\frac{1.9}{0.6-2.2}$
2014	$\frac{58}{24-128}$	$\frac{9.4}{2.4-20}$	$\frac{158}{67-229}$	$\frac{21}{13-51}$	$\frac{51}{9-389}$	$\frac{330}{95-552}$	$\frac{12}{5-22}$	$\frac{1.3}{0.3-4.8}$	$\frac{0.6}{0.2-1.4}$
2018	$\frac{19}{4-121}$	$\frac{8.6}{2.7-19.3}$	$\frac{139}{78-447}$	$\frac{18}{4-40}$	$\frac{39}{5-385}$	$\frac{380}{312-529}$	$\frac{10}{5-16}$	$\frac{0.8}{0.5-2.0}$	$\frac{0.7}{0.4-2.5}$

характеризуются высокими буферными свойствами: сумма катионов (BC) по медианным значениям варьирует в пределах 309–366 Мкм-экв/л, ANC – от 190 до 310 Мкм-экв/л). Цветность варьирует в широких пределах (4°–128° Pt-Co), DOC (1.6–22.5) мгС/л, что свидетельствует об устойчивости вод к процессам закисления. Содержания биогенных элементов в воде озер достоверно увеличились за исследуемый период по медианным и максимальным значениям.

Влияние SO<sub>4</sub>\* на озера, приуроченные к кислотуязвимым породам (III субрегион) минимальное в силу удаленности от металлургических плавлен, и имеет тенденцию к снижению к 2018 г. по медианным значениям (с 57 к 24 Мкм-экв/л). В воде озер с 1990 к 2018 г. отмечено увеличение ANC по медианным значениям с критического значения (–12 Мкм-экв/л) до 91 Мкм-экв/л, а также по максимальным значениям, что свидетельствует об улучшении буферных свойств вод. Что касается биогенных элементов, к 2018 г. как по медианным, так и по максимальным значениям отмечено нарастание N<sub>tot</sub> и P<sub>tot</sub>, значения цветности и DOC в течение длительного периода были в пределах варибельности.

В озерах, расположенных в заболоченных и лесных массивах (IV субрегион), с 1990 к 2018 гг. на фоне снижения содержаний SO<sub>4</sub>\* продолжают развиваться процессы закисления, о чем свидетельствуют снижения содержаний BC (по минимальным и медианным значениям), а также ANC (по медианным значениям). С 1990 к 2018 гг. отмечена четкая тенденция снижения цветности по медианным значениям (со 123° до 19° Pt-Co). В период с 1990 по 2005 г. произошло нарастание P<sub>tot</sub> (в среднем в 3 раза), N<sub>tot</sub> (в среднем в 2 раза) и DOC (на 3.4 мгС/л), что свидетельствует об обогащении вод гумусовыми веществами. Далее, с 2005 к 2018 г. произошло четкое снижение P<sub>tot</sub> и DOC.

Эмиссия Ni и Cu от Кольских комбинатов в целом снижалась с 1990-х годов (рис. 2), что непосредственно сказалось на распределении металлов в водных системах. Однако к 2005 г. в водах преимущественно отмечено нарастание концентраций металлов вследствие пиковых выбросов диоксида серы SO<sub>2</sub> и металлов.

Наиболее высокие концентрации Ni и Cu существуют в озерах, расположенных в зоне непосредственного влияния комбинатов (I субреги-

он), что закономерно. В этом субрегионе наблюдается значимое увеличение их концентраций до 2005 г., а затем тенденция к снижению. Во II субрегионе к 2018 г. по сравнению с 1990 отмечен тренд нарастания содержания Ni по максимальным значениям. В III и IV субрегионах содержания этих элементов близки к региональным значениям (Moiseenko, 1999).

В целом для озер, которые были исследованы с 1990 г. раз в 4–5 лет, к 2018 г. снизились содержания  $SO_4^*$  и возрос ANC. В ответ на снижение эмиссии антропогенной серы Кольскими медно-никелевыми комбинатами (рис. 2), содержания

$SO_4^*$  в воде исследуемых озер достоверно снизились с 121 до 41 Мкм-экв/л (по медианным значениям) (рис. 4а). В 1990-х годах было отмечено 34% озер, в воде которых среди анионов доминировали сульфаты, к 2010 году их количество снизилось до 25%, к 2018 г – до 8%. Содержания  $NO_3^-$  очень низки, и они не оказывают влияния на закисление вод на Кольском Севере. Содержания  $Cl^-$  как по медианным, так и по минимальным и максимальным значениям мало изменились за исследуемый период.

Для ВС (рис. 4б) в воде озер по максимальным значениям за исследуемый период наблюдается тенденция роста (от 527 до 601 Мкм-экв/л). Однако если судить по медианным и минимальным значениям для всей популяции озер, то эти значения мало изменились, колебались в пределах 299–305 и 54–61 Мкм-экв/л соответственно за исследуемый 28-летний период. Содержания ВС (рис. 4б) в воде озер за исследуемый период также имеют незначительную, но достоверную тенденцию к снижению содержаний ( $r = 0.62$ ,  $p < 0.01$ ).

Показатель ANC показал достоверные тенденции нарастания (рис. 4в): медианные значения увеличились с 89 до 168 Мкм-экв/л, минимальные значения также возросли, но остались в ряде озер в категории критических низких значений (от –23 до 11 Мкм-экв/л).

Особо следует отметить неоднозначную динамику DOC в водах озер, медианные значения закономерно увеличивались до 2010 г., в последующие 8 лет значения DOC понижались (рис. 4г). В то же время минимальные и максимальные значения существенно увеличились. Отмечен факт, что к 2018 г. по медианным значениям цветность снизилась на 29° Pt-Co, а по максимальным увеличилась на 48° Pt-Co. На динамике поведения этого показателя мы детально остановимся в обсуждении.

Содержания  $N_{tot}$  носит неоднородный характер в течение периода исследования (рис. 4д), несмотря на это по медианным значениям отмечено его увеличение (от 184 до 304 мкгN/л), а также по минимальным в 2 раза, максимальным в 2.5 раза.

Содержания  $P_{tot}$  в области минимальных значений, характерные для половины исследуемых озер, скорее всего, связаны с активной утилизацией продукционных процессов (рис. 4е). Максимальные содержания, отмеченные для небольшой группы озер обусловлены особенностями рудопроявлений, а также поступлением с водосборных территорий. В связи с потеплением климата, поступление и накопление биогенных элементов и органических веществ происходит быстрее. Увеличение миграции фосфора и азота с водосборных бассейнов может способствовать эвтрофикации озер (Feuchtmayr et al., 2009).

Для выявления тренда в выделенных субрегионах был использован непараметрический тест Манна–Кендалля (SKT), в качестве параметров были выбраны 6 показателей:  $SO_4^*$ , ВС, ANC, DOC,  $N_{tot}$ ,  $P_{tot}$  (табл. 3).

В I субрегионе (промышленная зона) для всех показателей, кроме  $N_{tot}$ , тренды гетерогенные вследствие того, что в течении длительного периода отмечается неравномерное нарастание или снижение рассматриваемого показателя. Однако, несмотря на гетерогенность, содержания  $SO_4^*$  и жесткость снизились, а показатель ANC увеличился, что обусловлено снижением эмиссии техногенной серы. Тренд увеличения  $P_{tot}$  обусловлен длительностью аэротехногенного воздействия на водные объекты, в отличие от озер, расположенных на удалении от комбинатов.

Во II субрегионе (устойчивые породы) на фоне достоверного тренда снижения  $SO_4^*$  происходит восстановление озер, которое выражается в увеличении жесткости, ANC и DOC. Повышение концентраций  $N_{tot}$  и  $P_{tot}$  связаны с высокой степенью залесенности и заболоченности субрегиона.

В III субрегионе (кислотоуязвимые породы) процесс восстановления озер происходит с запаздыванием, а именно на фоне снижения  $SO_4^*$ , с одной стороны продолжается снижение жесткости, с другой – увеличение ANC и DOC. Озера этого субрегиона характеризуются высоким промывным режимом. К 2018 г. отмечено повышение содержаний  $N_{tot}$  и  $P_{tot}$  (рис. 3д–е), которое скорее всего обусловлено распространением торфяно-глеевых и торфяно-болотных почв со сфагновым и травяным торфом.

В заболоченных и лесных массивах (IV субрегион) продолжают развиваться процессы закисления, о чем свидетельствуют тренды снижения показателей  $SO_4^*$ , ВС, ANC, DOC, несмотря на гетерогенность. Однако достоверные тренды нарастания отмечены для  $N_{tot}$  и  $P_{tot}$  вследствие высокой доли заболоченности и залесенности, характерной для данного субрегиона (табл. 1).

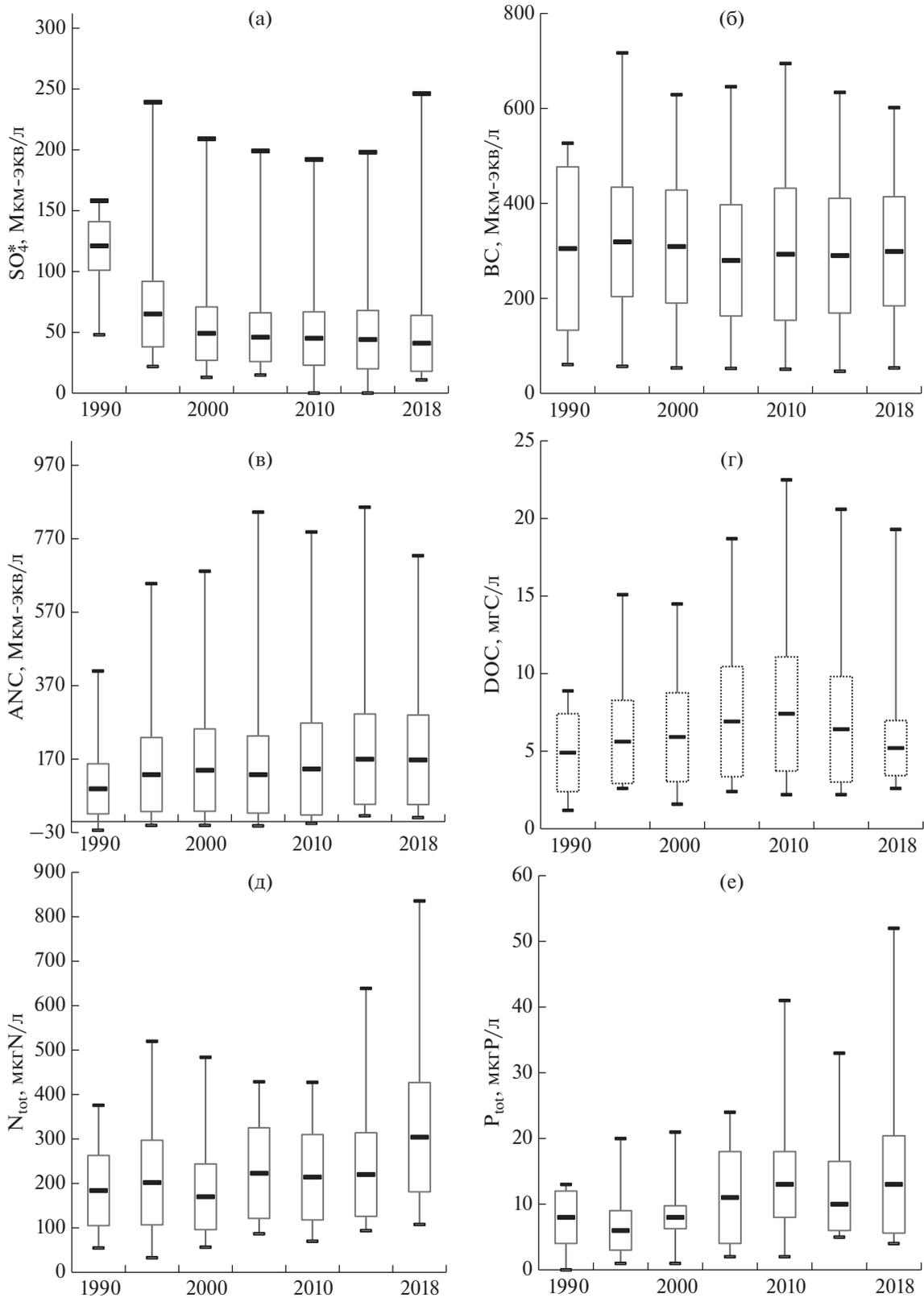


Рис. 4. Распределение  $SO_4^*$ , BC, ANC, DOC,  $N_{tot}$ ,  $P_{tot}$  в воде озер Кольского региона за период 1990–2018 гг.

**Таблица 3.** Результаты непараметрического теста Кендалля (SKT, уклон) для основных показателей химического состава вод

Тренд SO <sub>4</sub> *		Жесткость		ANC		DOC		N <sub>tot</sub>		P <sub>tot</sub>	
M ± m, Мкм- экв/л	SKT	M ± m, Мкм- экв/л	SKT	M ± m, Мкм- экв/л	SKT	M ± m, Мкм- экв/л	SKT	M ± m, мкгN/л	SKT	M ± m, мкгP/л	SKT
<b>I – промышленная зона, n = 7</b>											
87 ± 49	−0.62◇	208 ± 43	−0.49◇	128 ± 39	+0.93◇	3.9 ± 0.8	+0.11◇	111 ± 31	+1.93*	5.0 ± 3.1	+1.21◇
<b>II – устойчивые, n = 42</b>											
49 ± 26	−4.03***	212 ± 78	+3.14**	198 ± 118	+6.63***	6.0 ± 2.1	+3.07**	203 ± 98	+5.62***	7.0 ± 3.7	+2.16*
<b>III – кислотоуязвимые, n = 14</b>											
27 ± 11	−2.61**	80 ± 36	−2.25*	63 ± 42	+2.25*	6.0 ± 2.9	+2.32***	247 ± 110	+2.43*	7.5 ± 3.8	+0.31◇
<b>IV – заболоченные, n = 12</b>											
27 ± 10	−0.06◇	88 ± 78	−0.53◇	88 ± 78	−0.69◇	7.0 ± 4.0	−0.81◇	322 ± 117	+2.16*	9.0 ± 5.4	+2.65**
<b>Весь регион, n = 75</b>											
42 ± 23	−5.85***	283 ± 130	+1.99*	137 ± 117	+7.15***	6.0 ± 2.3	+2.29*	215 ± 107	+2.42*	11.2 ± 7.3	+2.74*

Примечание. Результаты мета-анализа трендов показателей SO<sub>4</sub><sup>\*</sup>, жесткости, ANC, DOC, N<sub>tot</sub>, P<sub>tot</sub> в различных субрегионах Кольского Севера за период 1990–2018 гг. Статистические данные (значения *p*, основанные на тестах  $\chi^2$ ) получены из анализа дисперсии Z-уклонов и представляют собой тест на однородность тенденций в субрегионах и во всем регионе. \**p* < 0.05; \*\**p* < 0.01; \*\*\**p* < 0.0001; ◇ тренд гетерогенный.

В целом для исследованных озер Кольского региона прослеживается достоверный тренд снижения SO<sub>4</sub><sup>\*</sup>, увеличение жесткости и ANC.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### *Изменения химического состава вод после снижения закисления*

Множество сложных геохимических, биологических и климатических взаимодействий усложняют выявление ответных реакций химического состава вод озёр на снижение выпадений кислот. Несколько крупномасштабных обобщений показывают изменения химического состава вод озер в ответ на значительное сокращение кислотного выпадения на водосборы озер за последние 2–3 десятилетия (Stoddard et al., 1999; Skjelkvale et al., 2001; Garino et al., 2014; Strock et al., 2014, 2017). Исследования, показывают значимое снижение SO<sub>4</sub><sup>\*</sup> (*r* = 0.77, *p* < 0.001), однако значения ANC и pH в большинстве случаев переменны, которые авторы объясняют антагонистическими или аддитивными взаимодействиями между сокращением поступления техногенной S и изменениями частоты и интенсивности экстремальных влажных и сухих лет (Meingast et al., 2020). В целом, большинство исследований доказывают улучшение химического состава вод озер вследствие сокращения выпадений сильных кислот. Однако значения pH и ANC являются переменными в раз-

личных озерах в зависимости от ряда сопутствующих факторов.

Сходные различия в восстановлениях были выявлены в кислотоустойчивых озерах Кольского Севера. В этом регионе наиболее очевидным является сокращение SO<sub>4</sub><sup>\*</sup> и восстановление ANC, характеризующиеся достоверными трендами за последние 28 лет, как в целом по региону, так и в отдельных субрегионах (табл. 3). Тренд нарастания ANC характеризуется высокой степенью достоверности (*r* = 0.91, *p* < 0.001). Этот феномен наиболее характерен для вод субрегионов I и II, где водосборы имеют хорошую буферную способность. Однако для ряда озер ANC остается неизменным или продолжает снижаться, особенно в кислотоуязвимых и заболоченных водосборах (III и IV). Отметим, что концентрации NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в водах субарктической зоны России очень низки и не вносят заметного вклада в расчеты ANC (табл. 2) во все периоды наших исследований.

Показано, что к 2010 г. отклик химического состава вод на сокращение выпадения сульфатов был неоднозначен: в 24% исследованных озер продолжали развиваться процессы закисления, в 46% – происходит восстановление и в 30% – не обнаружен отклик на сокращение эмиссии диоксида серы (Moiseenko et al., 2015). К 2018 это распределение сохраняется. Исследования долгосрочных тенденций на северо-востоке и юго-востоке США показали, что восстановление в ряде озер также не наблюдались вследствие влияния ря-

да сопутствующих факторов: снижения выпадений основных катионов, увеличения растворенного органического вещества (DOC), снижения поступления основных катионов с обедненных почв на водосборах, высвобождением из почв накопленных сульфатов за длительный период в годы интенсивной нагрузки (Stoddard et al., 1999; Driscoll et al., 2003, 2016; Kline et al., 2016).

Насыщение почв катионами на водосборах играет ключевую роль в процессах восстановления. Пул обменных основных катионов (особенно кальция) почв на водосборе в уязвимых регионах понижен вследствие длительных кислотных нагрузок и исторического их выщелачивания сильными кислотами. Истощение водосборов обменными катионами ограничивает способность почвы нейтрализовать кислотные выпадения. Рассмотрим более внимательно ответ жесткости вод на динамику эмиссии за период наблюдений на Кольском Севере по субрегионам. К 2000–2010 гг. наблюдается снижение содержаний катионов ( $r = 0.62$ ,  $p < 0.01$ ), особенно в кислото-чувствительных регионах, сходных с процессами в Скандинавии и северо-востоке США. Отчасти этим может объясняться, что ожидаемое восстановление, в частности повышение ANC в ряде озер происходит медленнее или продолжает снижаться.

Однако в последующие годы жесткость вод повышается в большинстве субрегионов за исключением наиболее удаленного – III (табл. 3). Нарастание жесткости вод в озерах II субрегиона объясняются не столько восстановлением водосборов после кислотной нагрузки, но также усилением влияния распространения пыли от отвалов горных пород и складированных отходов обогащения руд. Кольский регион характеризуется развитием горной индустрии и наличием складированных отходов обогащения руд, которые в летний период являются источником распространения пыли. В работе отмечается повышенные выпадения кальция в составе атмосферных выпадений на Кольском Севере (Ежегодник о состоянии..., 2019). Повышенное содержание кальция наряду с высоким содержанием гидрокарбонатов в осадках может указывать на высокую запыленность воздуха. M. Rogoza et al. (2016) отмечал влияние переноса пыли из Сахары на появление щелочных осадков в озерах Альпийских гор. На Кольском регионе “пылят” отходы обогащения руд. Особенно данный феномен характерен для II субрегиона (табл. 3).

В то же время нельзя исключить влияние климатических факторов, таких как повышение температуры, но в особенности усиление промывного режима в озерах, как следствие увеличения осадков в регионе. Таким образом, несмотря на общую тенденцию снижения сульфатов и повышение ANC, мы можем отметить продолжающее-

ся закисление вод в ряде озер в кислотоуязвимых регионах, связанное с комплексом сопутствующих факторов. Эти районы удалены от влияния локальной эмиссии от Кольских производств. Однако мы допускаем влияние трансграничного переноса загрязненных сульфатами воздушных масс из более южных регионов.

#### *Увеличение органического вещества и биогенных элементов*

Тенденции восстановления ANC после подкисления и изменения климата сопряжены с нарастанием DOC в озерах, которое наблюдалось на всей территории США и Северной Европы. Многие поверхностные воды показали компенсационное увеличение DOC природного происхождения в водах озер и рек в ответ на уменьшение осаждения кислоты и/или изменение климата (Monteith et al., 2007; Strock et al., 2014; Driscoll et al., 2016). Временное увеличение DOC было названо “brownification”, которое описывает окрашивание воды в желто-коричневый цвет, вызванное поступлением растворенного гуминового вещества из наземных и водно-болотных угодий, что характерно для озер с высоким содержанием DOC (Monteith et al., 2007; de Wit et al., 2016; Strock et al., 2017; SanClements et al., 2018). В то же время, в этих работах не отрицается возможное влияние также и климатического фактора на повышение DOC в озерах и реках.

Растворенные органические вещества действуют как органические кислоты с характерными функциональными группами как сильных, так и слабых кислот (Evans et al., 2008; Driscoll et al., 2016). Увеличение поступления DOC с сильноокислыми функциональными группами подкисляет воды, компенсируя потенциальное увеличение ANC (Fakhraei, Driscoll, 2015). В исследованиях вод Западной Сибири показано, что гумусовые кислоты в этом регионе преимущественно проявляют свойства сильных кислот. Они могут усиливать закисление вследствие продуцирования протонов при их диссоциации, в которых катализом служат сильные техногенные кислоты (Moiseenko et al., 2018). Увеличение содержания органического вещества в водах озер наблюдалось и на Кольском Севере до 2010 года, особенно отчетливо в лесных и заболоченных субрегионах (II и IV). Динамика увеличения DOC описывается полиномиальной достоверной зависимостью:

$$\text{DOC} = -0.009x^2 + 35x - 35546 \quad (2)$$

$$(r = 0.76, p < 0.05).$$

В работе С. D. Evans et al. (2008) доказано, что в Великобритании при уменьшении поступления в озера сильных неорганических кислот техногенного происхождения (на 15–50%) увеличивается

содержание природных органических кислот. В удаленных регионах Великобритании (Шотландии и северной Ирландии) эта пропорция может быть выше и объяснена другими факторами, например, влиянием потепления климата.

После 2010 г. содержания DOC в водах озер Кольского региона или сохраняли стабильность, или снизились. Если проанализировать динамику органического вещества по субрегионам, то тенденция к увеличению содержания сохранялась только в регионах тундры побережья Баренцева моря и юго-восточной части Кольского региона (субрегион III). Понимание факторов повышения концентраций DOC трудно из-за сопряженных сигналов изменения климата и восстановления после подкисления. Наряду с влиянием химического состава выпадений, влияющих на поступление DOC, есть все больше доказательств в литературе, показывающих влияние климатических факторов на повышение DOC (Clark et al., 2010; de Wit et al., 2016; Gavin et al., 2018).

Потепление климата влияет на биогеохимические процессы на водосборах и внутри водоемов. Происходит более активное потребление в продукционных процессах биодоступных элементов ( $\text{PO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ ) как наземными растениями на водосборе, так и в озерах. Одновременно увеличивается содержание общих  $\text{N}_{\text{tot}}$  и  $\text{P}_{\text{tot}}$ , которые могут образовываться как внутри водоема, так и выноситься с водосборов вместе с DOC. Синхронное нарастание по годам и субрегионам содержаний DOC и общих форм биогенных элементов подтверждается корреляцией между DOC и  $\text{P}_{\text{tot}}$  ( $r = 0.68$ ,  $n = 29$ ), между DOC и  $\text{N}_{\text{tot}}$  ( $r = 0.60$ ,  $n = 29$ ). Наши данные показывают достоверную зависимость содержания в воде DOC, как и общих форм азота и фосфора от температурных условий (рис. 5а–в). Возрастающее из года в год соотношения  $\text{P}_{\text{tot}}/\text{PO}_4^{2-}$  и  $\text{N}_{\text{tot}}/\text{NO}_3^-$  свидетельствуют об успешной утилизации биодоступных форм в экосистемах и нарастании органического вещества в экосистемах.

В работе К.М. Meingast et al. (2020) сделано заключение об усилении экспорта DOC с водосбора при усилении промывного режима на водосборе, с которым также могут поступать  $\text{P}_{\text{tot}}$  и  $\text{N}_{\text{tot}}$ . J.L. Stoddard (2016) отмечает повсеместное увеличение фосфора и повышение трофического статуса озер в Северной Америке, что наблюдается и на Кольском Севере. Для озер, расположенных в кислотоуязвимых субрегионах характерна тесная положительная связь между DOC и Цветностью, как и в других регионах Европы и Северной Америке (Monteith et al., 2007; de Wit et al., 2016; Strock et al., 2017):

$$\text{Цветность} = 7.5 \times \text{DOC} - 19.7 \quad (3)$$

$(r = 0.74, n = 25).$

В табл. 2 продемонстрировано труднообъяснимое снижение цветности вод за 28 летний период на фоне увеличения DOC, которое не равномерно происходит по субрегионам. Для озер, расположенных в устойчивых к закислению субрегионах наблюдается отрицательная связь между DOC и цветностью, которая подтверждается уравнением:

$$\text{Цветность} = -3.9 \times \text{DOC} + 2.3 \quad (4)$$

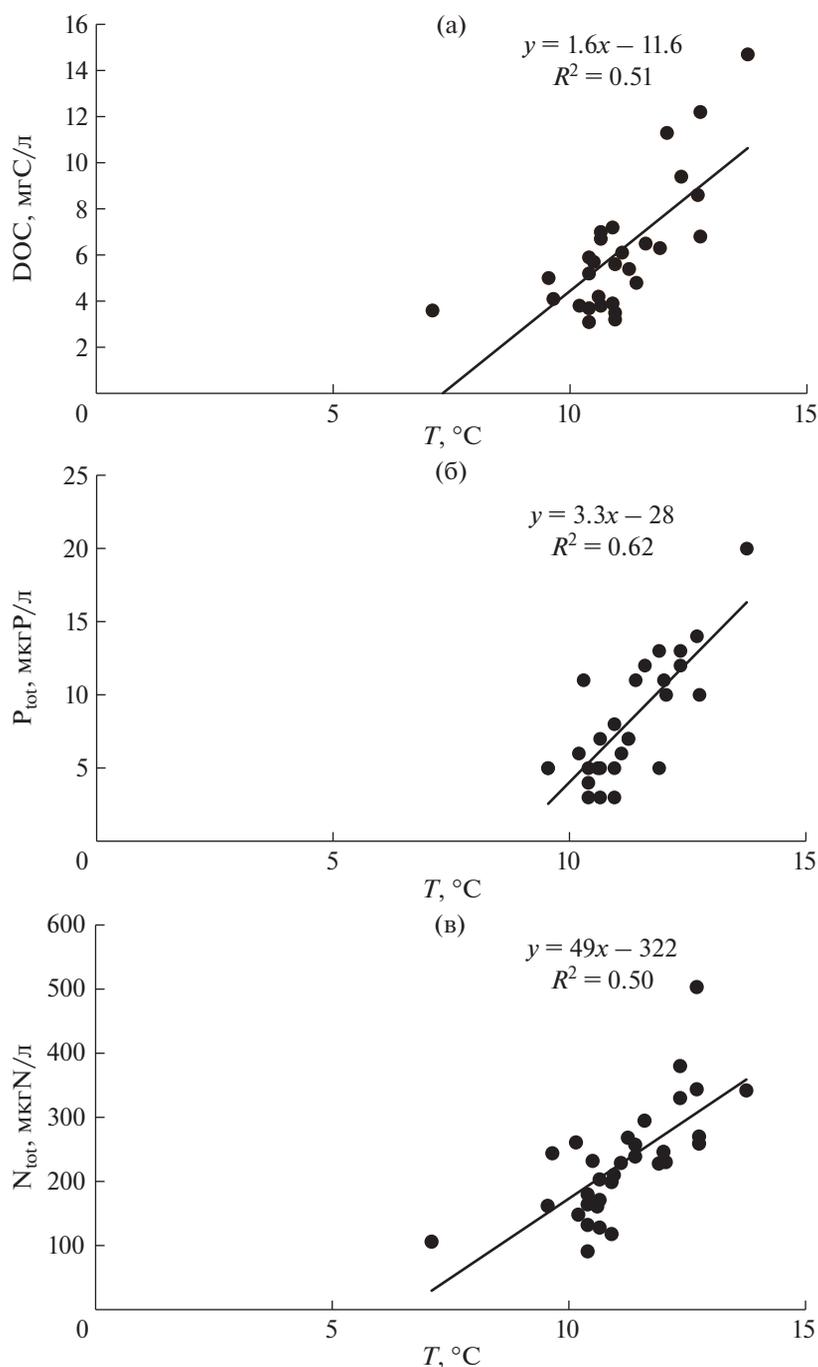
$(r = 0.65, n = 50).$

Остается дискуссионным вопросом, как меняется структура гумусовых веществ? Можно предположить, что в озерах при усилении продукционных процессов увеличивается доля образованного автохтонного органического вещества, которое имеет более низкую цветность, как низкомолекулярные вещества. Как правило, "brownification" связано с поступлением DOC с водосбора органического вещества аллохтонной природы, которое представлено крупными молекулами гумусовых кислот, поступающими с водосборами. Цветность вод определяется преимущественно крупными молекулами гуминовых кислот, молекулярная масса которых исчисляется десятками тысяч Да. Между тем, образованное внутри озера автохтонное вещество не приводит к столь значимому увеличению цветности вод. Однако, это не отрицает также причин повышения содержаний органического вещества за счет снижения выпадений сильных кислот.

В ряде работ отмечается, что при потеплении климата происходит снижение цветности природных вод из-за повышенного УФ-воздействия (Kohler et al., 2002; Ward, Cory, 2016; Drozdova et al., 2020). Авторами на основании экспериментальных и натурных исследований установлены процессы дегградации органического вещества под воздействием УФ излучения, приводящее к снижению как молекулярного веса, так и параметра цветности. Можно предположить, что за счет уменьшения содержания более высокомолекулярной составляющей гумусовых веществ – гуминовых кислот, роль менее окрашенных фульвокислот в химическом составе вод возрастает.

#### *Восстановление или эволюция озер?*

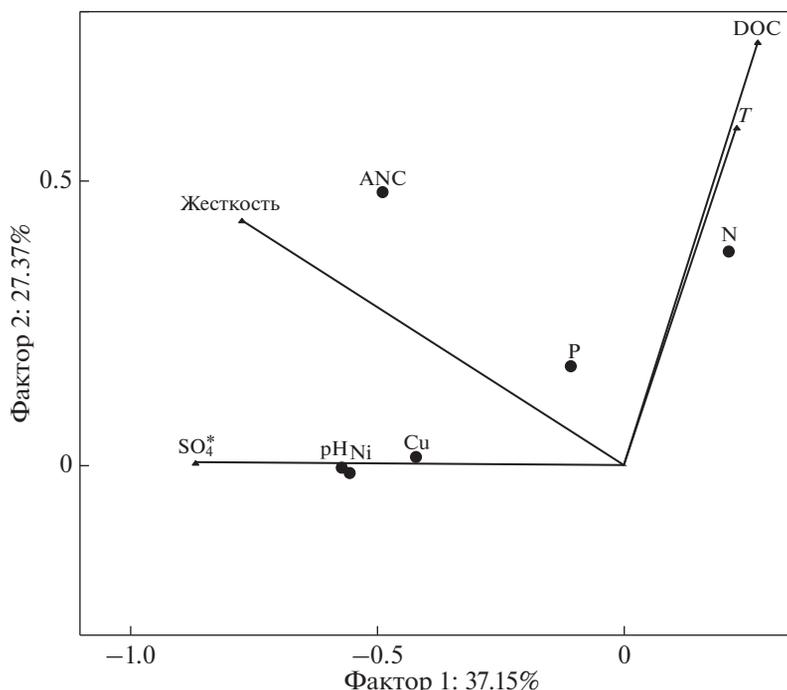
Климат является основным регулятором биогеохимических процессов на водосборах, изменение климата, несомненно, влияет на эволюцию озер при уменьшении кислотных выпадений. На большей части северо-востока США, зарегистрировано повышение температуры, особенно с 1980-х годов и увеличение количества осадков в летний период (Campbell et al., 2009; Melillo et al., 2014). Сходные тенденции мы выявили на Кольском Севере в последние 28 лет – повышение температуры и количества осадков (рис. 4а и 4б).



**Рис. 5.** Зависимости между DOC (а),  $P_{\text{tot}}$  (б),  $N_{\text{tot}}$  (в) и среднемесячной температурой приземного слоя воздуха ( $T$ ) в период 1990–2018 гг.

Возможно, снижение выпадений кислот на водосборы и повышение температуры оказывают комплексное влияние на ряд водных систем (Feuchtmayr et al., 2009; Gavin et al., 2018; San Clements et al., 2018). В работе Watmough S.A. et al. (2016) отмечаются препятствия для восстановления химического состава вод после кислотных выпадений при значительном снижении (более

70%) поступления на водосборы сульфатов и нитратов. Продолжающееся закисление вод объясняется биогеохимическими процессами, происходящими на водно-болотных угодьях под влиянием вариаций климата. Активизация вегетации в более теплом климате будет способствовать поглощению биогенных элементов и трансформации DOC (Driscoll et al., 2016).



**Рис. 6.** Осевая диаграмма RDA распределения независимых и зависимых переменных. Оси – независимые параметры: техногенные сульфаты ( $\text{SO}_4^*$ ), жесткость, температура ( $T$ ), органическое вещество (DOC); точки – зависимые параметры: ANC,  $P_{\text{tot}}$ ,  $N_{\text{tot}}$ , Cu, Ni, pH.

Мы провели многомерный факторный анализ (RDA), основанный на представлении данных в векторной шкале независимых параметров (осей) и точек как зависимых от состояния компонентов (рис. 6). Результаты анализа (RDA) для всех озер указывают на тесную взаимосвязь между повышением температуры и органическим веществом в период исследования. Жесткость воды, которую мы выбрали в качестве независимого параметра, отражает буферную емкость водосбора. Согласно полученным статистическим результатам, поступление Ni, Cu и протонов связано с обогащением системы  $\text{SO}_4^*$ , а также выявлен доминирующий вклад выщелачивания катионов в формирование жесткости воды. Влияние DOC и температурного фактора ( $T$ ) на содержание биогенных компонентов ( $P_{\text{tot}}$  и  $N_{\text{tot}}$ ) связано с увеличением биопродукции синхронно с независимым параметром температуры.

Наши исследования показали, что происходящая трансформация озер происходит синхронно с изменением климата. Из-за отсутствия исходных данных по DOC (природных концентраций) до начала антропогенного закисления, вызванного  $\text{SO}_4^*$ , неясно, представляют ли повышенные концентрации DOC в последние десятилетия возвращением к естественному состоянию, которое существовало до антропогенного атмосфер-

ного осаждения кислот, или биогеохимический статус озер эволюционировал в новое состояние, отвечающее на ряд антропогенных воздействий, таких как кислотные выпадения и изменение климата. В Квебеке D. Houle et al. (2010) предположили, что улучшение состояния 47 озер не может быть связано исключительно со снижением выпадений  $\text{SO}_4^*$ , изменения климата имеют также важное значение. В работе отмечено, что более высокие годовые температуры воздуха чаще положительно коррелируют с щелочностью и pH озер, что повышает кислотонейтрализующую способность вод. Аналогичные данные влияния температуры на химический состав вод были зарегистрированы для альпийских озер в Европе (Sommaruga-Wögrath et al., 1997).

В наших исследованиях гипотезу о преобладающем влиянии климатического фактора подтверждает нарастание биогенных элементов, проявляющееся в повышении содержаний их общих форм при стабильных содержаниях биодоступных форм – нитратов и фосфатов, которые быстро утилизируются в продукционных экосистемных процессах. Зависимости представлены для всего субрегиона за 28-летний период следующим уравнением:

$$\text{DOC} = 2.3 \times T - 17 \quad (r = 0.62, n = 75). \quad (5)$$

Активизация вегетации в более теплом климате будет способствовать поглощению биогенных элементов и трансформации DOC (Driscoll et al., 2016; Stoddard, 2016). Для региона в целом характерно снижение выбросов и поступлений токсичных металлов в озера (рис. 2, табл. 2). В работе Moiseenko, Sharov (2019) раскрыта эволюция озер Северо-Запада России, включая озеро Имандра на Кольском п-ове в период после прекращения интенсивного загрязнения. Показано, что озеро не способно вернуться к природным условиям, эволюционировало через критическое состояние в новую стадию с устойчивыми биогеохимическими циклами, обеспечивающие его более высокую продуктивность и соответственно – изменения структуры фауны и флоры.

Следствием повышения продуктивности озер может являться интенсивное образование автохтонного органического вещества и стимулирование продукционных процессов в более теплом климате.

Поэтому термин “восстановление” не отражает те процессы, которые развиваются в озерах Кольской Субарктики. Мы наблюдаем необратимую эволюцию малых озер с разной степенью изменчивости геохимии природных вод, в которую вносят вклад два фактора: снижение потока выпадений сильных кислот и потепление климата.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на широкое использование термина “восстановление”, он не характеризует те процессы, которые развиваются в водах суши Кольского Севера за последние 28 лет. В целом, в ответ на снижение эмиссии металлов и диоксида серы от Кольских медно-никелевых комбинатов произошло снижение содержаний в воде  $SO_4^*$ , Cu, Ni и повышение ANC. Однако в ряде озер сохраняются критические значения ANC, особенно в кислотоуязвимых субрегионах, которые свидетельствуют о продолжающемся закислении вод.

Для Кольского Севера, как и для других кислотоуязвимых регионов Европы и Северной Америки доказано увеличение содержания в водах озер DOC, которое нарастало в регионе до 2010 года, тогда как за последние 8 лет этот процесс либо стабилизировался, либо DOC несколько снизился, однако остался выше природных значений. Два фактора могут контролировать указанный процесс: 1) снижение поступления сильных кислот, 2) влияние потепления климата. Наряду с повышением DOC возрастают содержания биогенных веществ ( $N_{tot}$  и  $P_{tot}$ ) из года в год синхронно с повышением температуры. Возможно, этот феномен может быть связан не только с поступлением гумусовых кислот с водосбора, но также с образованием автохтонного органического веще-

ства вследствие эвтрофирования вод. Это явление может быть объяснено повышением трофического статуса озер вследствие повышения температуры в регионе. Дополнительное влияние на биогеохимический круговорот оказывает влияние антропогенных факторов со стороны горно-рудной индустрии, который приводит к дополнительному поступлению катионов и фосфора вследствие пыления складированных отходов обогащения руд.

Приведенный анализ изменчивости химического состава вод в многолетнем ряду наблюдений под влиянием снижения потока кислот на водосборы и в условиях потепления климата запускают цепь биогеохимических процессов на водосборе и в водоеме. Анализ наших данных, как и научной литературы, показывает эволюцию озер, которая проявляется с разной степенью интенсивности в изменениях: катионно-анионного состава вод, потоков и структуры гумусовых кислот, круговорота содержаний биогенных элементов. Дискуссионным вопросом является – возможно ли восстановление озер к природным показателям? Нам представляется, что биогеохимические циклы и в дальнейшем могут трансформироваться в ту или иную сторону, но возврата к природным показателям не будет в условиях продолжающегося потепления климата и изменяющихся антропогенных нагрузках, как в сторону их увеличения, так и снижения.

*Работа выполнена в рамках Госзадания ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0008 и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-60012.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Архив погоды: Мурманская область (2019) Справочно-информационный портал “Погода и климат”. (<http://www.pogodaiklimat.ru/archive.php?id=ru&region=51>).
- Атлас Мурманской области (Карты) (1971). Ред. коллегия: гл. ред. канд. геогр. наук А.Г. Дуров и др. Москва, 1 атл, 33 с.
- Вернадский В.И. (1991) *Научная мысль как планетное явление*. М.: Наука, 270 с.
- Груза Г.В., Ранькова Э.Я. (2012) Наблюдаемые и ожидаемые изменения климата Российской Федерации: температура воздуха. Обнинск: ФГБУ “ВНИИГМИ-МЦД”, 194 с. Доклады о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 1990–2018 гг. (2019).
- Ежегодник о состоянии загрязнения в городах на территории России за 2018 год (2019), Санкт-Петербург: ФГБУ “ГГО” Росгидромета
- Комов В.Т., Лазарева В.И., Степанова И.К. Антропогенное загрязнение малых озер Севера европейской России *Биология внутренних вод* 3, 5-17.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Дину М.И. (2017) *Закисление вод: уязвимость и критические нагрузки*. URSS.ЛЕНАНД, 400с.
- Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В., Жабин С.В. (2002) Геология рудных районов Мурманской

- области. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 359 с.
- Campbell J.L., Rustad L.E., Boyer E.W., Christopher S.F., Driscoll C.T., Fernandez I.J., Groffman P.M., Houle D., Kiebusch J., Magill A.H., Mitchell M.J., Ollinger S.V. (2009). Consequences of climate change for biogeochemical cycling in forests of northeastern North America *Can. J. For. Res.* **39**, 264-284.
- Clair T.A., Dennis I.F., Vet R. (2011) Water chemistry and dissolved organic carbon trends in lakes from Canada's Atlantic Provinces: no recovery from acidification measured after 25 years of lake monitoring *J. Fish. Aquat. Sci.* **68**, 663-674.
- Clark J.M., Bottrell S.H., Evans C.D., Monteith D.T., Bartlett R., Rose R., Newton R.J. and Chapman P.J. (2010) The importance of the relationship between scale and process in understanding long-term DOC dynamics *Sci. Total Environ.* **408**, 2768
- Corman J.R., Bertolet B.L., Casson N.J., Sebestyen S.D., Kolka R.K., Stanley E.H. (2018). Nitrogen and phosphorus loads to temperate seepage lakes associated with allochthonous dissolved organic carbon loads *Geoph. Res. Lett.* **45**, 5481-5490.
- De Wit H.A., Valinia S., Weyhenmeyer G.A., Futter M.N., Kortelainen P., Austnes K., Hessen D.O., Räike A., Laudon H., Vuorenmaa J. (2016) Current browning of surface waters will be further promoted by wetter climate *Environ. Sci. Technol. Lett.* **3**, 430-5.
- Driscoll C.T., Driscoll K.M., Roy K.M., Mitchell M.J. (2003) Chemical response of lakes in the Adirondack Region of New York to declines in acidic deposition *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2036-2042 (<https://doi.org/>). <https://doi.org/10.1021/es020924h>
- Driscoll C.T., Driscoll K.M., Fakhraei H., Civerolo K. (2016) Long-term temporal trends and spatial patterns in the acid-base chemistry of lakes in the Adirondack region of New York in response to decreases in acidic deposition *Atmos. Environ.* **146**, 5-14.
- Drozdova O.Yu., Aleshina A.R., Tikhonov V.V., Lapitskiy S.A., Pokrovsky O.S. (2020) Coagulation of Organo-Mineral Colloids and Formation of Low Molecular Weight Organic and Metal Complexes in Boreal Humic River Water Under UV-Irradiation *Chemosphere* **250**, 1-10.
- Evans C.D., Monteith D.T., Reynolds B., Clark J.M. (2008) Buffering of recovery from acidification by organic acids *Sci. Total Environ.* **404**, 316-325.
- Fakhraei H., Driscoll C.T. (2015) Proton and Aluminum Binding Properties of Organic Acids in Surface Waters of the Northeastern U.S. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 2939-2947.
- Feuchtmayr H., Moran R., Hatton K., Cannor L., Yeyes T., Harley J., Arkinson, D. (2009) Global warming and eutrophication: effects on water chemistry and autotrophic communities in experimental hypertrophic shallow lake mesocosms. *J. Appl. Ecol.* **46**, 713-723.
- Galloway J.N. (1995) Acid deposition: perspectives in time and space *Water, Air, Soil Pollut.* **85**, 15-24.
- Garmo O.G., Skjelkvåle B.L., de Wit H.A., Colombo L., Curtis C., Folster J., Hoffmann A. (2014) Trends in surface water chemistry in acidified areas in Europe and North America from 1990 to 2008 *Water, Air, Soil Pollut.* **225**, 1880.
- Gavin A.L., Nelson S.J., Klemmer A.J., Fernandez I.J., Strock K.E., McDowell W.H. (2018) Acidification and climate linkages to increased dissolved organic carbon in high elevation lakes *Water Resour. Res.* **54**, 5187-5877.
- Henriksen A., Kämäri I., Posh M., Wilander A. (1992) Critical loads of acidity: Nordic surface waters *Ambio* **21**, 356-363.
- Henriksen A., Skjelvåle B.L., Mannio J. et al (1998) Northern European Lake Survey, Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales *Ambio* **27**, 80-91.
- Houle D., Couture S., Gagnon C. (2010) Relative role of decreasing precipitation sulfate and climate on recent lake recovery *Global Biogeochem. Cycles* **24**, 4029.
- IPCC (2014). Climate change: fifth assessment report (ar5) <https://www.ipcc-wg1.unibe.ch/Ar5/ar5.html>.
- ICP-water report: Acidification of surface water in Europe and North America (2007): Trends, biological recovery and heavy metals.
- ICP-waters 2010 Waters Programme Manual. Report 105/2010, *International cooperative programme on assessment and monitoring effects of air pollution on rivers and lakes*. <https://niva.brage.unit.no/niva-xmlui/handle/11250/215220?locale-tribute=en>
- Kline K.M., Eshleman K.N., Garlitz J.E., U'Ren S.H. (2016) Long-term response of surface water acid neutralizing capacity in a central Appalachian (USA) river basin to declining acid deposition *Atmos. Environ.* **146**, 195-205.
- Kohler S., Buffam I., Jonsson A., Bishop K. (2002) Photochemical and microbial processing of stream and soil water dissolved organic matter in a boreal-forested catchment in northern Sweden *Aquat. Sci.* **64**, 269-281.
- Meingast K.M., Kane E., Coble A.A., Marcarelli A.M., Toczydlowski D. (2020) Climate, snowmelt dynamics and atmospheric deposition interact to control dissolved organic carbon export from a northern forest stream over 26 years *Environ. Res. Lett.* **15**, 104034.
- Melillo J.M., Richmond T.C., Yohe G.W. (2014) *Climate Change Impacts in the United States: the Third National Climate Assessment* U.S. Global Change Research Program, 841 p Moiseenko T.I. (1994) Acidification and Critical Loads in Surface Waters: Kola, Northern Russia. *Ambio* **23**, 418-424.
- Moiseenko T.I. (1999) The fate of metals in Arctic surface waters: Method for defining critical levels *Sci. Total Environ.* **236**, 19-39.
- Moiseenko T.I., Dinu M.I., Bazova M.M., de Wit H.A. (2015) Long-Term Changes in the Water Chemistry of Arctic Lakes as a Response to Reduction of Air Pollution: Case Study in the Kola, Russia *Water, Air, Soil Pollut.* **226**, 98.
- Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Jones V., Khoroshavin V.Y., Kremleva T.A. (2018) Present status of water chemistry and acidification under nonpoint sources of pollution across European Russia and West Siberia. *Environ. Res. Lett.* **13**, 105007.
- Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.I., Kremleva T.A., Khoroshavin V.Yu. (2020) Water Chemistry of Arctic Lakes under Airborne Contamination of Watersheds. *Water* **12**, 1659.
- Moiseenko T.I., Sharov A. (2019) Large Russian lakes Ladoga, Onega, and Imandra under strong pollution and in the period of revitalization: a review *Geosciences* **9**, 492.

- Monteith D.T., Stoddard J.L., Evans C.D., de Wit H.A., Forsius M., Hogasen T., Wilander A., Skjelkvale B.L., Jeffries D.S., Vuorenmaa J., Keller B., Kopacek J. and Vesely J. (2007) Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry *Nature* **450**, 537-539.
- Rogora M., Colombo L., Marchetto A., Mosello R., Steingruber S. (2016) Temporal and spatial patterns in the chemistry of wet deposition in Southern Alps *Atmos. Environ.* **146**, 44-54.
- San Clements M.D., Fernandez I.J., Lee R.H., Roberti J.A., Adams M.B., Rue G.A., McKnight D.M. (2018) Long-Term Experimental Acidification Drives Watershed Scale Shift in Dissolved Organic Matter Composition and Flux *Environ. Sci. Technol.* **52**, 2649-2657.
- Skjelkvale B.L., Stoddard J.L., Andersen T. (2001) Trends in surface water acidification in Europe and North America (1989-1998) *Water, Air, Soil Pollut.* **130**, 787-792.
- Skjelkvale B.L., Stoddard J.L., Jeffries D.S., Torseth K., Hogasen T.J. et al (2005) Regional scale evidence for improvements in surface water chemistry 1990-2001 *Environ. Pollut.* **137**, 165-176.
- Sommaruga-Wögrath S., Koinig K.A., Schmidt R., Sommaruga R., Tessadri R., Psenner R. (1997) Temperature effects on the acidity of remote alpine lakes *Nature* **387**, 64-67.
- Standart methods for the examination of water and wastewater. (1992) Wash. (D.C.): Amer. Publ. Health Assoc.
- Stoddard J.L., Jeffries D.S., Lukewille A., Clair T.A., Dillon P.J., Driscoll C.T., Forsius M. (1999) Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe *Nature* **401**, 575-578.
- Stoddard J.L., Van Sickle J., Herlihy A.T., Brahney J., Paulsen S., Peck D.V. et al. (2016) Continental-scale increase in lake and stream phosphorus: Are oligotrophic systems disappearing in the United States? *Environ. Sci. Technol.* **50**, 3409-3415.
- Strock K.E., Nelson S.J., Kahl J.S., Saros J.E., McDowell W.H. (2014) Decadal trends reveal recent acceleration in the rate of recovery from acidification in the northeastern U.S. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 4681-4689.
- Strock K.E., Theodore N., Gawley W.G., Ellsworth A.C., Saros J.E. (2017) Increasing dissolved organic carbon concentrations in northern boreal lakes: implications for lake water transparency and thermal structure *J. Geophys. Res. Biogeosci.* **122**, 1022-35
- Ward C.P., Cory R.M. (2016) Complete and partial photo-oxidation of dissolved organic matter draining permafrost soils *Environ. Sci. Technol.* **50**, 3545-3553.
- Watmough S.A., Eimers C., Baker S. (2016) Impediments to recovery from acid deposition *Atmos. Environ.* **146**, 15-27.

## КАДМИЙ В ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ФИНСКОГО ЗАЛИВА: СОДЕРЖАНИЕ И ВОЗДЕЙСТВИЕ НА МОЛЛЮСКОВ *LIMESCOLA BALTHICA*

© 2022 г. А. Н. Шаров<sup>a, b, \*</sup>, Н. А. Березина<sup>c</sup>, И. Куприянов<sup>d</sup>, С. В. Сладкова<sup>a, e</sup>, Н. Н. Камардин<sup>a</sup>,  
Т. Д. Шигаева<sup>a</sup>, В. А. Кудрявцева<sup>a</sup>, С. В. Холодкевич<sup>a, e</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН – обособленное структурное подразделение ФГБУН “Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр РАН”, Корпусная ул., дом 18, Санкт-Петербург, 197110 Россия

<sup>b</sup> Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, Некоузского района, Ярославская обл., пос. Борок, 152742 Россия

<sup>c</sup> Зоологический институт РАН, Университетская наб., дом 1, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>d</sup> Таллиннский технический университет, Эхитаджате (Ehitajate tee) 5, г. Таллинн, 19086 Эстония

<sup>e</sup> Санкт-Петербургский государственный Университет, Университетская наб., д. 7–9, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: \*sharov\_an@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2021 г.

После доработки 20.05.2021 г.

Принята к публикации 23.06.2021 г.

Определение природных концентраций кадмия (Cd), оценка его эффектов на биоту и поиск новых биоиндикаторов для мониторинга окружающей среды является актуальной задачей. Целью данной работы была оценка содержания Cd в воде, донных осадках и донных животных (моллюсках, полихетах, ракообразных) в восточной части Финского залива (Балтийского моря) и экспериментальное изучение влияния разных концентраций Cd в воде (от 0.1 до 5 мг/л) на физиологическое состояние балтийских моллюсков *Limecola balthica* и уровень накопления этого металла в пищеварительной железе. По данным 2019–2020 гг. на 31 станции акватории Финского залива, содержание Cd варьировало в воде от 0.003 до 0.058 мкг/л, а в донных отложениях от 0.1 до 3.4 мг/кг. Содержание Cd в тканях водных животных в глубоководной части Финского залива было ниже порога определения, в то время как в прибрежных районах оно достигало от 1 до 50 мкг/кг влажной массы животных. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что Cd влияет на поведение и интенсивность аэробного метаболизма моллюсков. Скорость потребления кислорода моллюсками при 10 сут воздействия 0.1 мг/л Cd и при 48 ч воздействия 0.5 мг/л Cd значительно снижалась по сравнению с контролем. При 5 мг/л Cd наблюдались токсические эффекты на состояние моллюсков, такие как снижение интенсивности дыхания, аномальное поведение и высокий уровень смертности (>50%). В ходе экспериментов аккумуляция Cd в пищеварительной железе моллюсков возрастала от 12 до 99 мкг/кг со временем экспозиции и концентрации Cd в воде. На большинстве станций концентрации Cd в донных отложениях не превышали порогового значения хорошего экологического статуса. Таким образом, в настоящее время проблема загрязнения Cd не является острой для восточной части Финского залива, однако, полученные данные свидетельствуют, что содержания Cd > 0.1 мг/л в воде может приводить к угнетению популяций водных животных.

**Ключевые слова:** кадмий, эффективные концентрации, биоаккумуляция, скорость потребления кислорода, поведение, двусторчатые моллюски, Финский залив

DOI: 10.31857/S0016752522060073

### ВВЕДЕНИЕ

Металлы являются естественными составляющими элементами донных осадков, где они обычно содержатся в малых количествах. Однако антропогенная деятельность приводит к повышению их концентрации в морской среде, особенно в прибрежных районах и устьевых акваториях рек (Синюков, 1993). В моря в составе континенталь-

ной пыли с суши и, отчасти, с морскими аэрозолями, поступает большой “букет” микроэлементов, в том числе токсичных металлов (Израэль, Цыбань, 1989; Shevchenko, 2003). Кадмий (Cd) — это высокотоксичный для водных организмов металл, даже при низких концентрациях (Neuberger-Cywiak et al., 2007; Ogunola, 2017). Накапливаясь в организмах, Cd может вызывать морфологические, физиологические и биохимические

нарушения у водных организмов (Lei et al., 2011; Sfakianakis et al., 2015; Huo et al., 2017). На сегодняшний день загрязнение природных экосистем кадмием остается одной из серьезных экологических проблем во всем мире (Моисеенко, 2019).

Источниками поступления кадмия в Балтийское море являются в основном атмосферные осадки и поступления со стоком рек (Remeikaitė-Nikiėnė et al., 2018). При этом поступление Cd с речным стоком в среднем примерно в четыре раза превышает атмосферные осадки (Bartnicki et al., 2017; HELCOM, 2018a). Концентрации Cd в воде, донных отложениях и биоте предложены Хельсинкской комиссией по Балтийскому морю (ХЕЛКОМ) в качестве основных показателей и широко используются для оценки состояния моря (HELCOM, 2018b). В Плане действий по Балтийскому морю ХЕЛКОМ была подчеркнута также острая необходимость оценки токсических эффектов Cd на местную фауну и поиска новых биоиндикаторов для мониторинга окружающей среды.

Моллюски и другие бентосные беспозвоночные часто используются в качестве биоиндикаторов при оценке состояния окружающей среды (Salánki, 2003; Ogunola, 2017). Моллюски *Limecola balthica* (Linnaeus, 1758) широко распространены в Балтийском море, особенно в его заливах (Гусев 2010; Verežina et al., 2019). Эти моллюски обитают в верхнем слое донных осадков и могут быть использованы в качестве индикаторов для оценки состояния местообитаний. Одной из характеристик для выявления эффекта потенциальной токсичности донных отложений может быть скорость аэробного метаболизма моллюска (обычно определяемая по уровню потребления кислорода). Этот показатель чувствителен к изменению многих факторов среды, в том числе, к повышенным концентрациям металлов (Depledge, 1984). Ранее показано, что уровень потребления кислорода водными животными часто снижается во время острого воздействия на них металлов, в том числе Cd (Cheung, Cheung, 1995; Sobrino-Figueroa et al., 2014; Capparelli et al., 2016).

Целью настоящего исследования была оценка содержания Cd в воде, донных отложениях и морских животных (моллюсках, полихетах и ракообразных) в акватории восточной части Финского залива, и изучение реакции моллюсков *L. balthica* по поведению и дыхательной активности на присутствие разных концентраций Cd в среде.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Расположение станций и отбор проб*

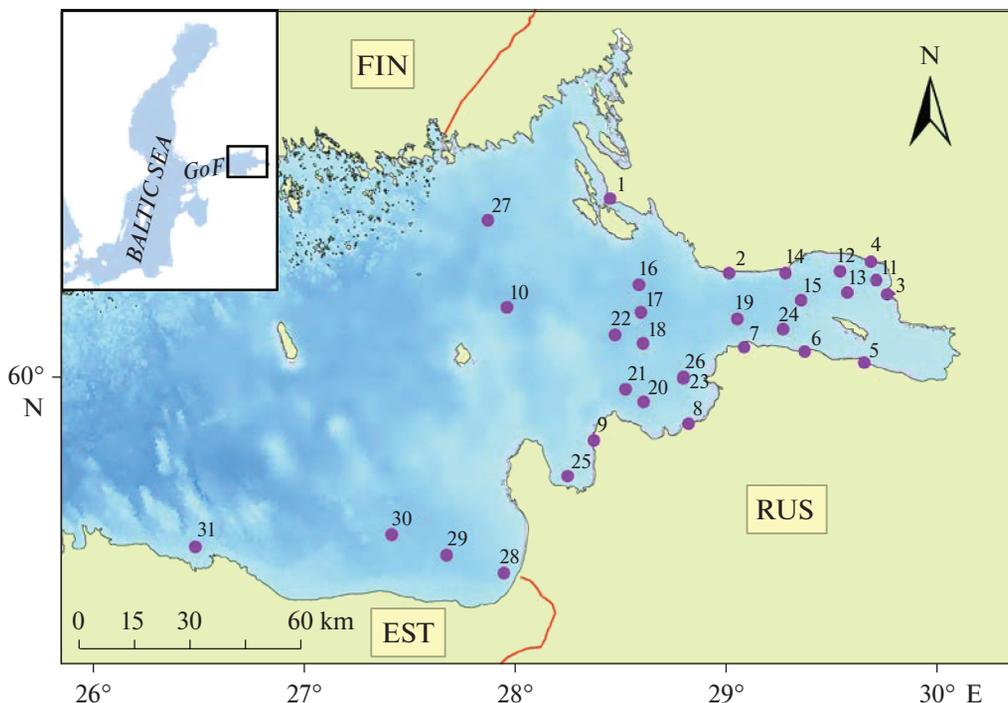
Исследования были проведены в ходе научно-исследовательских рейсов в августе 2019 г. и сентябре 2020 г. на судах “Мария”, “СН-1303 (Ро-

сприроднадзор)” и в конце января 2020 г. на судне “Salme” (Эстония). Всего обследовано 22 глубоководных и 9 прибрежных станций (рис. 1, табл. 1). Пробы воды были отобраны батометром в придонном 1 м слое. Сразу после отбора, пробы воды химически фиксировались путем подкисления  $\text{HNO}_3$ . Отбор грунта и донных животных проводили дночерпателем Ван-Вина площадью захвата 0.025 м<sup>2</sup>. Для анализа Cd в донных осадках использовали 3–5 см поверхностный слой. Анализ биоконцентраций проводили в тканях моллюсков *L. balthica*, полихет *Marenzelleria* sp., ракообразных *Monoporeia affinis* (Lindström, 1855) на глубоководных станциях и в основном в теле моллюсков унионид (*Unio* sp., *Anodonta* sp.).

### *Аналитические методы определения содержания кадмия*

Содержание растворенного в воде Cd идентифицировали на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500 Agilent (Япония) согласно официальной рекомендации № 480-X “Определение элементного состава природных и питьевых вод методом ICP-MS” (1998 г.) и ПНДФ 14.1:2:4.140-98. Концентрацию Cd определяли с помощью программы ICP-MS “Mass Hunter” (ICP-MS MassHunter Software, США) (со стандартным отклонением между образцами <5%), рассчитывая среднее по пяти измерениям. Калибровку проводили стандартным раствором для МС-анализа с массовой долей Cd 10 мг/мл. Общая концентрация кадмия из образцов грунта и воды, собранные в территориальных водах Эстонии, была определена с использованием индуктивно связанной плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS) лабораторией GBA (Германия, Gesellschaft für Bioanalytik mbH) используя аккредитованные аналитические методы по стандарту DIN EN 16171: 2017-01 (грунт, предел обнаружения 0.1 мг/кг) и DIN EN ISO 17294-2: 2017-01 (вода, предел обнаружения 0.00005 мг/л).

Для определения Cd в донных осадках образцы сушили в печи при 30°C и просеивали через пластиковое сито с диаметром пор 1 мм. Полученную фракцию измельчали в агатовой ступке и расщепляли в смеси сверхчистых кислот  $\text{HCl} : \text{HF} : \text{HNO}_3$  (1 : 1 : 1) в микроволновой печи Mars 5 (СЕМ, США). Продукты разложения переносили в полипропиленовые флаконы, разбавляли деионизированной водой до объема 50 мл (согласно ISO 3696). Образцы анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на масс-спектрометре Agilent 7500x (Япония) по методике М-МВИ 80-2008. Точность измерений (<5% извлечения) контролировали с помощью сертифицированного стандарта (CRM 5365-90).



**Рис. 1.** Карта-схема расположения станций для отбора проб донных отложений, воды и биоты в восточной части Финского залива (2019–2020 гг.). Ст. 1 расположена в районе г. Приморска, ст. 2–7, 11–15, 19 и 24 – во внутренней части эстуария р. Невы (относятся к акватории г. Санкт-Петербурга), ст. 8, 20, 21, 23 и 26 – в Копорской губе (район г. Сосновый Бор), ст. 9 и 25 – в Лужской губе, ст. 16–18 и 22 – в открытой части внешнего эстуария р. Невы, ст. 28–30 – в эстуарии р. Нарвы и ст. 31 – район г. Кунда.

Содержание Cd определяли в ткани пищеварительной железы (гепатопанкреаса), в случае моллюсков из Копорской и Нарвской губы, и в целом теле моллюсков (и ракообразных) в остальных случаях после криофиксации органа при температуре – 23°C в течение 2–3 нед. Размороженные и осушенные фильтровальной бумагой образцы тканей взвешивали на аналитических весах “ОНАУS Pioneer” PA214C (ОНАУS Corporation, Китай) с точностью до 0.1 мг. Затем образцы помещали в мерные пробирки и добавляли 2 мл 70% азотную кислоту (HNO<sub>3</sub> “ос. ч.”, ГОСТ 30178-96). Пробирки с образцами нагревали в сушильном шкафу до температуры 90°C до их полной минерализации. После остывания пробы доводили до объемов 2 или 5 мл деионизированной водой, полученной с помощью системы очистки воды “Milli-Q A10” производства “Merck” (Германия). Измерение концентрации металла осуществляли на атомно-абсорбционном спектрофотометре “SHIMADZU A-7000” (Япония), оснащенный термоатомизатором и микродозатором проб. Калибровочная кривая с использованием мультикомпонентного стандарта “MERCK” в 0.1 N HNO<sub>3</sub> создавалась перед началом измерений кадмия. Содержание Cd в ткани выражали в микрограммах на грамм влажного веса моллюска (мкг/г в.в.).

#### Определение скорости потребления кислорода

Интенсивность аэробного метаболизма моллюсков *L. balthica* измеряли экспериментально по скорости потребления кислорода ( $V_{O_2}$ ), наблюдая при этом за поведением моллюсков. В первой серии экспериментов изучали острое действие Cd высокой концентрации в воде (5.0 мг/л) на моллюсков, измеряя величины  $V_{O_2}$  при их спонтанной фильтрационной активности, а во второй серии – действие сублетальных концентраций Cd (0.1 и 0.5 мг/л) на величину  $V_{O_2}$  моллюсков при активном движении, т.е. зарывании в грунт, требующем максимальных затрат энергии. Такой подход, состоящий в измерении величин  $V_{O_2}$  при максимальной нагрузке, широко применяется для оценки функциональных возможностей кардиореспираторной системы животных (Dlugosz et al., 2013). Длительность экспозиции в обеих сериях экспериментов составила 10 сут.

В первой серии экспериментов моллюски *L. balthica* длиной раковины ( $14.2 \pm 1.3$  мм), помещались в пластиковые контейнеры с морской водой и концентрацией Cd 5.0 мг/л. Морская вода из местообитания моллюсков использовалась в качестве контрольной среды. Величины  $V_{O_2}$  и уровень накопления Cd в тканях моллюсков измеряли в начале, через 48 ч (2 сут) и на 6 сут экспози-

**Таблица 1.** Содержание Cd в воде (мкг/л), донных отложениях (ДО, мг/кг сухого вещества) и тканях моллюсков и других животных (мг/кг влажного вещества), глубина (Н), соленость (S) и названия станций отбора проб согласно сетке регионального мониторинга. ТОС – общее содержание органического углерода (%)

Станция отбора		Н, м	S, ‰	ТОС	Cd		
№	Название				Вода	ДО	Биота
1	Приморск	1	2.1–2.2	0.4	0.024–0.038	0.30–0.38	0.003
2	Мыс Флотский	1	1.6–2.4	0.3	0.039	0.05–0.42	0.005
3	Парк Дубки	1	0.2–0.3	0.1	0.003–0.033	0.19–0.51	0.002
4	Репино	1	0.2–0.4	0.5	0.008–0.034	0.09–0.45	0.005
5	Ломоносов	1–4	0.2–0.3	2.7	0.011–0.030	0.11–0.45	0.002
6	Лебяжье	1	0.4–2.4	0.5	0.011–0.053	0.07	0.001
7	Графская бухта	1	2.4	0.5	0.028–0.058	0.14	0.002
8	Систо-Палкино	1	2.2–2.8	0.5	0.005	0.10	–
9	Лужская губа	1	3.0–3.2	0.5	0.010–0.033	0.05	–
10	17F	52	3.0–3.6	7.0	–	1.4–1.86	<0.001
11	19	10	0.7–2.9	3.4	–	0.19–0.31	<0.001
12	20	12	0.8–3.0	3.0	–	2.4–2.5	<0.001
13	21	14	0.8–0.9	2.4	–	0.9–1.0	<0.001
14	22	19	1.5–5.0	2.0	–	1.2	<0.001
15	2F	23	1.1–2.0	2.6	–	0.4–0.52	<0.001
16	2F5	38	3.8–4.0	2.0	–	0.56–0.8	<0.001
17	2UGMS	36	2.1–2.6	4.3	–	1.05–3.4	<0.001
18	3F5	25	2.9–3.2	0.5	–	0.25–0.8	<0.001
19	4F	28	1.2–2.3	0.52	–	0.69–1.0	<0.001
20	6K	26	2.5–2.7	4.6	–	0.6–0.75	<0.001
21	8F	30	2.7–5.3	5.3	–	2.1–2.2	<0.001
22	9F	35	2.2–3.0	5.9	–	1.0–3.04	<0.001
23	1K	15	2.5–2.7	4.8	–	0.1–0.31	0.013*
24	3F	24	1.3–1.4	0.65	–	0.28–0.44	<0.001
25	18L	10	2.8–2.9	5.3	–	0.1–0.2	<0.001
26	1L	27	3.1–3.4	5.6	–	0.32–0.7	<0.001
27	20F	47	1.1–2.5	7.0	–	0–0.08	<0.001
28	N8	16	5.0	0.3	<0.02	<0.1	0.023*
29	N	36	5.0–5.1	2.4	–	0.19	0.050*
30	N12	36	4.9–5.1	0.4	–	<0.1	0.015*
31	KU	21	5.5	0.1	–	<0.1	0.021*

\* Содержание Cd в пищеварительной железе моллюсков, а в остальных случаях – во всем теле. Нумерация станций соответствует отметкам на карте схеме (рис. 1).

ции, а за подвижностью сифонов и степенью открытия раковин наблюдали ежедневно на протяжении всего времени экспозиции.

Для измерения величины  $V_{O_2}$  семь моллюсков осторожно перемещали из контейнеров в пластиковую прозрачную измерительную камеру объемом 250 мл, заполненную профильтрованной и аэрированной морской водой без пузырей (насыщение кислородом не менее 90%). На дно камеры опускался сердечник магнитной мешалки для пе-

ремешивания жидкости (рис. 2). Камеру герметично закрывали крышкой с вставленным в нее полярографическим электродом и лопастью для механического перемешивания воды (рис. 2). Электрод был соединен с оксиметром. Грунт в опытах первой серии не использовали. Моллюски содержались в камере 4 ч, при этом ежедневно в трех повторах измеряли концентрацию кислорода в воде.

Во второй серии экспериментов использовали моллюсков *L. balthica* длиной раковины  $16 \pm 1.6$  мм,

собранных в Нарвской губе (станция N8, табл. 1). Моллюсков помещали в пластиковые контейнеры с искусственной морской водой соленостью 5‰ и концентрацией в ней Cd: 0, 0.5 и 0.1 мг/л. Измеренная концентрация Cd в воде экспериментальных аквариумов примерно соответствовала расчетным значениям, и составляла 0.09, 0.49 и 4.87 мг/л соответственно для расчетных концентраций 0.1, 0.5 и 5 мг/л после 2 сут и 0.08, 0.46 и 4.75 мг/л после 6 сут.

Для измерения величин  $V_{O_2}$  (через 48 ч, 6 и 10 сут) использовался тот же способ, что и в первой серии экспериментов, но в измерительную камеру был добавлен грунт (промытый и прокаленный мелкозернистый песок). Интенсивность зарывания в грунт многих видов морских моллюсков, в том числе моллюсков рода *Limecola* (*Macoma*), используется как биомаркер при оценке токсичности донных отложений (McGreer, 1979).

Концентрацию кислорода в воде в обеих сериях экспериментов измеряли портативным оксиметром HI 9142 (Hanna Instruments, Германия) с автоматической температурной компенсацией и погрешностью измерения  $\pm 2.5\%$ . В момент измерения проводили перемешивание воды примерно 2 мин при помощи магнитной мешалки, это позволило равномерно распределять растворенный кислород в камере и способствовало стабилизации показаний оксиметра. Для измерения фоновых изменений концентрации кислорода, не связанного с моллюсками (например, за счет микробного потребления), проводили измерения его концентрации в контроле, т.е. воде без моллюсков.

Интенсивность потребления кислорода моллюсками определялась по формуле:

$$V_{O_2} = 60 [C(t_1) - C(t_2)]v/(t_1 - t_2)ww,$$

где  $V_{O_2}$  – скорость потребления кислорода (мг $O_2$ /г ч),  $t_1$ ,  $t_2$  – время начала и конца измерительного интервала (мин),  $C(t)$  – концентрация кислорода в среде в момент времени  $t$  (мг/л),  $v$  – объем сосуда (л),  $ww$  – влажный вес моллюска (г).  $C(t_2)$  – корректируется на величину фона, если изменение концентрации кислорода фона  $> 5\%$ .

#### Статистическая обработка результатов

Средние арифметические значения и ошибки средних (SE) были рассчитаны для концентраций Cd и  $V_{O_2}$  моллюсков. Анализ различий между средними проводился по методу Вилкоксона, а также с использованием  $t$ -теста и критерия F. Все анализы проводили с помощью программ Статистика 6.0 (StatSoft Inc., USA) и GraphPad Prism 5.0 (GraphPad Software, USA), за статистически значимые принимались различия значений при уровне  $p \leq 0.05$ .



Рис. 2. Лабораторная установка для измерения скорости потребления кислорода моллюсками.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Содержание Cd в различных средах

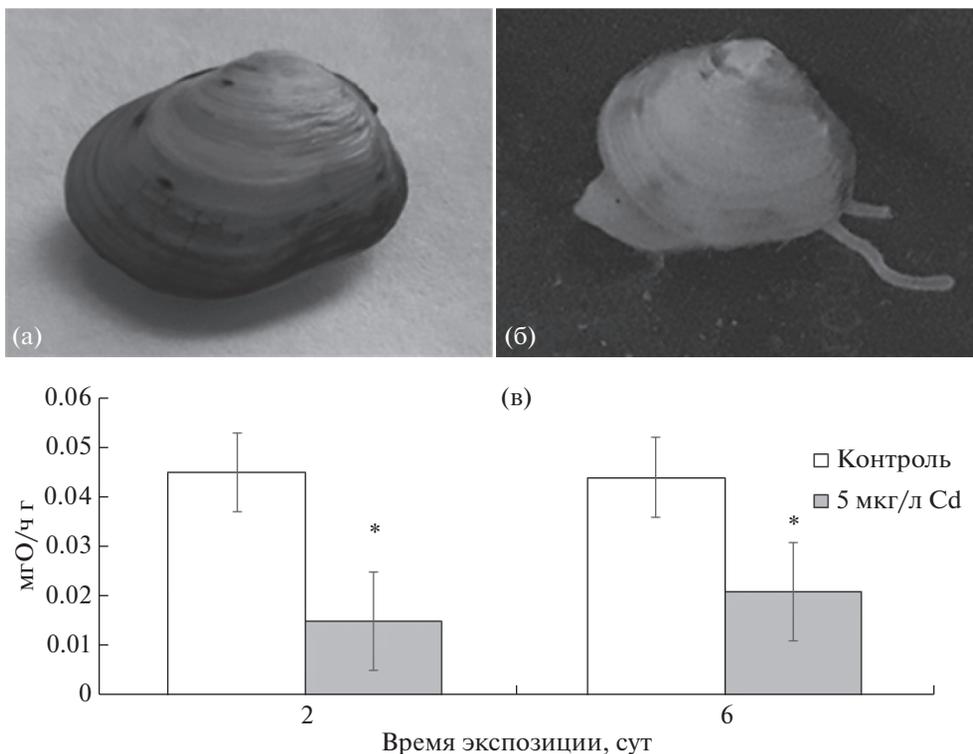
В воде исследованной акватории концентрация Cd в среднем составила  $0.021 \pm 0.015$  мкг/л. Максимальные его концентрации (0.05–0.06 мкг/л Cd) в воде были обнаружены в прибрежной зоне южной части залива, в районе впадения р. Лебяжья и в Графской бухте у г. Сосновый Бор (ст. 6 и 7, табл. 1).

Средние концентрации Cd в донных отложениях на исследованных прибрежных и глубоководных станциях в Финском заливе (российская часть) составляли  $0.22 \pm 0.05$  и  $0.98 \pm 0.15$  мг/кг, соответственно. На нескольких глубоководных станциях во внутренней и внешней части эстуария р. Невы (ст. 12, 17, 21 и 22), они были  $> 2$  мг/кг с.в. (табл. 1).

Содержание Cd в тканях водных животных в глубоководной части Финского залива было ниже порога определения, в то время как в прибрежных районах оно варьировало от 1 до 50 мкг/кг влажной массы животных (т.е. примерно 5–250 мкг/кг с.в.).

### Экспериментальные результаты

При воздействии Cd высокой концентрации (5.0 мг/л) наблюдалось аномальное поведение моллюсков уже через 24 ч. Створки моллюсков были приоткрыты, а сифоны выставлены наружу (рис. 3). При этом моллюски были неподвижны и



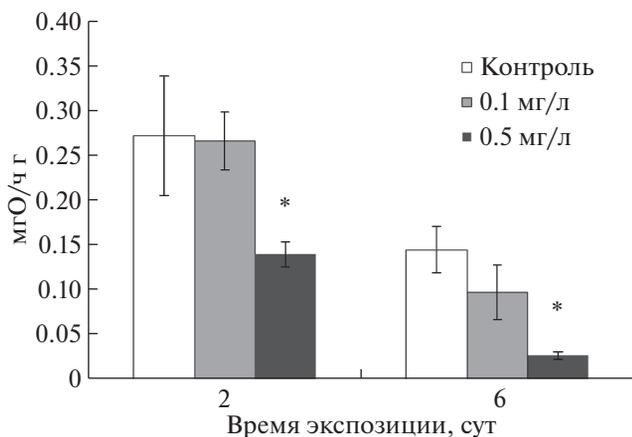
**Рис. 3.** Вид моллюска *Limecola balthica* в контроле (а) и при воздействии кадмия (б) и скорость потребления ими кислорода (в). (а) – моллюск с закрытыми створками в контроле, (б) – моллюск с выдвинутыми сифонами и ногой в растворе Cd концентрацией 5.0 мг/л. (в) – скорость потребления кислорода моллюсками через 2 и 6 сут. Значок \* указывает на статистически значимое снижение по сравнению с контролем.

никак не реагировали на движение воды, их сифоны пассивно двигались вместе с током воды. В то же время, у моллюсков сохранялась реакция (ретракции сифонов) в ответ на механическое прикосновение. Такое поведение они демонстрировали вплоть до своей гибели (>50% моллюсков погибли на 10 сут). При воздействии концентрацией Cd 0.5 мг/л подобное поведение у моллюсков началось только к концу экспозиции (на 10 сут), тогда как в контроле и при концентрации Cd 0.1 мг/л моллюски вели себя обычным способом – периодически открывали раковину, выдвигали наружу сифоны (для дыхания) и ногу, медленно передвигаясь по дну контейнера, но большую часть периода наблюдений оставались в покое с закрытыми створками раковины.

В контроле через 2 и 6 сут наблюдений потребление моллюсками кислорода из воды не зарегистрировано (потребление кислорода равно фоновому). Изредка они демонстрировали респираторную активность ( $V_{O_2} = 0.045 \pm 0.008$  мг O<sub>2</sub>/ч г в.в., рис. 3). При воздействия Cd в концентрации 5.0 мг/л моллюски с приоткрытой раковиной дышали постоянно, однако величина  $V_{O_2}$  была значительно ниже ( $0.015 \pm 0.01$  мг O<sub>2</sub>/ч), чем контроле ( $p < 0.05$ ). После 6 сут экспозиции характер дыхания оставался тем же, и его уровень низким (рис. 3).

Дыхание у моллюска *L. balthica* при зарывании в грунт (двигательной активности) было постоянным, без периодов покоя животного, когда потребление кислорода равно нулю. Величина  $V_{O_2}$  моллюсков в контроле второй серии опытов была примерно в 6 раз выше ( $0.27 \pm 0.07$  мг O<sub>2</sub>/ч), чем в контроле первой серии опытов (рис. 3). После кратковременной экспозиции (48 ч) при 0.5 мг/л кадмия у зарывающихся моллюсков наблюдали значимое почти вдвое снижение величины  $V_{O_2}$  ( $0.14 \pm 0.01$  мг O<sub>2</sub>/ч) по сравнению с контролем (рис. 4). После 6 и 10 сут воздействия Cd концентрацией 0.5 мг/л моллюски перестали активно двигаться, не было обнаружено особей в вертикальном положении на ребре раковины, что считается стартовым положением при закапывании. При этом величина  $V_{O_2}$  ( $0.03 \pm 0.004$  мг O<sub>2</sub>/ч) была в 5 раза ниже, чем в контроле ( $0.15 \pm 0.03$  мг O<sub>2</sub>/ч) и практически не отличается от величины  $V_{O_2}$  у моллюсков при концентрации 5.0 мг/л (рис. 3 и 4). В растворе 0.1 мг/л в течение всей экспозиции не отмечали значимых различий в величинах  $V_{O_2}$  по сравнению с контролем (рис. 4).

Средние значения содержания кадмия в пищеварительной железе моллюсков, собранных в Нарвской губе на ст. N8 (15 мкг/кг в.в.) и в Ко-

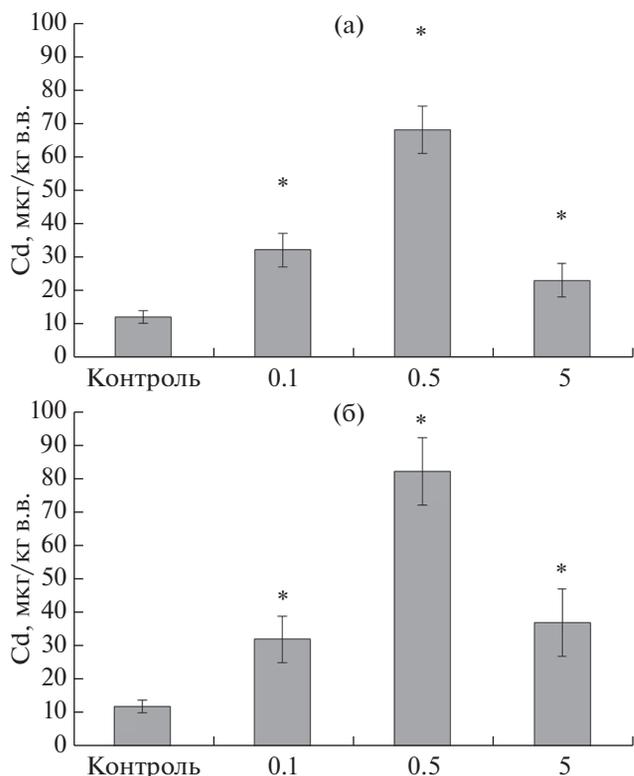


**Рис. 4.** Влияние сублетальных концентраций Cd на скорость потребления кислорода при зарывании в грунт моллюсками *Limecola balthica* в период экспозиции. Значок \* указывает на статистически значимое снижение по сравнению с контролем.

порской губе ст. К1 (13 мкг/кг) достоверно не отличалось ( $p = 0.45$ ). В ходе экспериментов концентрации Cd в гепатопанкреасе моллюсков возрастали по мере увеличения времени экспозиции и концентрации Cd в растворах (рис. 5). У моллюсков через 2 дня пребывания в растворе Cd концентрацией 0.1 мг/л наблюдается увеличение содержания Cd в гепатопанкреасе до  $24.3 \pm 3.5$  мкг/кг ( $p = 0.005$ ), а через 6 суток до  $35.6 \pm 5.7$  мкг/кг ( $p = 0.011$ ). При большей концентрации Cd в воде (0.5 мг/л) накопление металла в моллюсках идет еще быстрее и через 2 сут экспозиции достигло  $71.3 \pm 4.4$  мкг/кг ( $p = 0.002$ ), а 6 сут –  $99.25 \pm 4.4$  мкг/кг ( $p = 0.002$ ). Различия в уровне накопления Cd в пищеварительной железе после 2-х и 6-ти сут экспозиции статистически значимы ( $p = 0.005$ ). У моллюсков, после экспозиции в растворе Cd концентрацией 5.0 мг/л, его содержание в пищеварительной железе увеличилось по сравнению с контролем через 2 сут ( $p = 0.029$ ) и 6 сут ( $p = 0.028$ , рис. 5).

## ОБСУЖДЕНИЕ

На изученной акватории содержание Cd в воде в среднем было 0.02 мкг/л. Среднее содержание Cd в водоемах России (Моисеенко, Гашкина, 2018) и Скандинавии (Skjelkvale et al., 2002) составляет также около 0.02 мкг/л. В России применяются единые нормативы (Предельно допустимые концентрации, ПДК): ПДК по Cd для питьевого водоснабжения составляет 1 мкг/л; для рыбохозяйственных водоемов – 5 мкг/л (Перечень..., 1999). В соответствии со стандартом качества окружающей среды Хелком для Балтийского моря порог хорошего экологического статуса составляет 0.2 мкг/л Cd в воде (HELCOM, 2018b).



**Рис. 5.** Динамика накопления Cd в гепатопанкреасе моллюсков *Limecola balthica* через 2 (а) и 6 сут (б) экспозиции в растворах Cd с концентрацией 0.1, 0.5 и 5 мг/л ( $n = 4$ ). Вертикальные линии – ошибка среднего. Значок \* показывает значимые отличия от контроля при  $p \leq 0.05$ .

Таким образом, обнаруженное содержание Cd в воде в Финского залива, которое было не выше 0.06 мкг/л, не превышало этих нормативов, и по этому показателю статус акватории может быть определен как хороший.

В период исследований 2019–2020 гг. концентрации Cd в донных осадках варьировали от 0.1 до 3.1 мг/кг, в то время как ранее в 2005–2018 гг. на некоторых станциях отмечались и более высокие значения (Kurrijanov et al., 2021). Тем не менее, в большинстве районов Финского залива в настоящее время, как и в предыдущие годы (Vallius, 2014; The Gulf of Finland..., 2016), содержание Cd в донных отложениях не превышает 2 мг/кг. Для сравнения, средняя концентрация Cd в Ботническом заливе, наиболее чистой северной части Балтики, – наименьшая, варьируя от 0.2 до 0.4 мг/кг (HELCOM, 2018b).

Среднее содержание Cd в пищеварительной железе моллюсков-маком *L. baltica*, собранных в Копорской губе Финского залива, не превышало 13 мкг/кг в.в., соответственно. В пищеварительной железе маком из эстонской части залива определялись несколько большие концентрации

Cd (от 15 до 50 мкг/кг). На большинстве же участков в тканях моллюсков и других беспозвоночных оно было <5 мкг/кг. Существующий порог хорошего экологического статуса по стандарту качества окружающей среды Хелком для Балтийского моря был определен по содержанию Cd в мидах и составляет 137.3 мкг/кг в.в. (HELCOM, 2018b). Таким образом, можно рассматривать статус исследованной акватории хорошим по уровню био-концентрации Cd.

Присутствие Cd в экспериментальной среде вызывает патологические нарушения в моллюсках из-за прямого ингибирования клеточного дыхания и вмешательства в различные дыхательные процессы морских животных (Depledge, 1984). Увеличение внутритканевого содержания Cd у изученных моллюсков *L. baltica* сопровождалось уменьшением интенсивности аэробного дыхания. Ранее показано угнетающее воздействие Cd на скорость потребления кислорода разными видами двустворчатых моллюсков (Devi, 1996; Neuberger-Cywiak et al., 2005; Chandurvelan et al., 2013, 2015). Также во многих работах (Salánki, 2003; Neuberger-Cywiak et al., 2003; 2007), выявлено, что сублетальные концентрации токсикантов, в том числе Cd, приводили к снижению фильтрационной активности моллюска и увеличению периодов покоя с закрытыми створками, что рассматривается как защитный механизм от негативного воздействия.

При воздействии Cd концентрацией 0.1 мг/л в течение 10 дней не выявлено отличий в поведении моллюсков, и скорость потребления кислорода не изменилась по сравнению с контролем (рис. 4). Очевидно, эта концентрация является пороговой (границей хорошего качества среды), выше которой могут наблюдаться негативные эффекты на водных животных. Действительно, воздействие Cd концентрацией 0.5 мг/л приводило к снижению величины  $V_{O_2}$  и изменению поведения моллюсков с наиболее выраженным эффектом на 10-е сут экспозиции. При концентрации в воде Cd 5 мг/л наблюдали токсические эффекты: снижение интенсивности дыхания, аномальное поведение и высокий уровень смертности (>50% на 10-е сут). Похожие эффекты отмечали и для двустворчатых моллюсков *Donax trunculus* (Linnaeus, 1758) при концентрации Cd 10 мг/л в воде (Neuberger-Cywiak et al., 2005).

Аккумуляция Cd в пищеварительной железе моллюсков на фоне описанных выше патологических нарушений в их дыхании и поведении связана с токсическим действием Cd на организм на молекулярном уровне, в том числе, на белки, подживающие структуру цитоскелета и движения сифонов (Chora et al., 2009). Также, одним из возможных механизмов воздействия Cd на двигательную активность маком (т.е. движение ство-

рок, сифонов и способность закапываться в грунт) является его блокирующее действие на кальциевые токи в нейронах и мышцах моллюсков (Kits, Mansvelde, 1996).

Загрязнение Cd ингибирует группы ферментов, участвующих в транспорте кислорода, что приводит к глубокой перестройке метаболизма организма в целом (Naimo, 1995; Lowe et al., 1995; Molnar, Fong, 2012). Под воздействием Cd в схожих концентрациях 0.1; 1.0 и 10.0 мг/л выявлены нарушения энергетического обмена у моллюсков, в том числе ингибирование активности цитокромоксидазы (Mizrahi, Achituv 1989). Считается, что Cd воздействует непосредственно на дыхательную систему водных животных на всех уровнях организации, включая само клеточное дыхание (Spicer, Weber, 1991).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным о концентрациях Cd в воде, донных отложениях и биоте в 2019–2020 гг. проблема загрязнения этим металлом не является острой для изученной акватории восточной части Финского залива. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что воздействие Cd на функциональное состояние моллюсков *L. balthica* носит дозозависимый характер и накапливается со временем. При содержании Cd > 0.1 мг/л в воде может приводить к угнетению популяций местных видов.

Работа была выполнена с использованием оборудования Ресурсного центра “Обсерватория экологической безопасности” Научного парка Санкт-Петербургского Государственного университета.

Содержание этой публикации является исключительной ответственностью Санкт-Петербургского научно-исследовательского центра экологической безопасности РАН и ни в коей мере не отражает позицию стран-участниц Программы и Европейского Союза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ER90 HAZLESS Программы приграничного сотрудничества “Россия–Эстония” на период 2014–2020 гг. и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (1021051403065-4 и FFZF-2022-0011).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гусев А.А. (2010) Влияние факторов среды на распределение *Macoma balthica* (Linnaeus 1758) и *Mytilus edulis* (Linnaeus 1758) в юго-восточной части Балтийского моря. *Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. Серия: Естественные и медицинские науки.* (7), 34–39.
- Даувальтер В.А. (2006) Халькофильные элементы (Hg, Cd, Pb, As) в донных отложениях водных объектов водосбора Белого моря в пределах Кольского полуострова. *Геохимия.* (2), 237–240.

- Dauvalter V.A. (2006) Chalcophile Elements (Hg, Cd, Pb, and As) in Bottom Sediments of Water Bodies of the White Sea Catchment Area on the Kola Peninsula. *Geochem. Int.* **44**(2), 205-208.
- Израэль Ю.А., Пыбань А.В. (1989) Антропогенная экология океана. Л.: Гидрометеоздат, 528 с.
- Моисеенко Т.И. (2019) Биодоступность и экотоксичность металлов в водных системах: критические уровни загрязнения. *Геохимия.* **64**(7), 675-688.
- Moiseenko T.I. (2019) Bioavailability and Ecotoxicity of Metals in Aquatic Systems: Critical Levels of Pollution. *Geochem. Int.* **57**(7), 675-688.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2018) Биогеохимия кадмия: антропогенное рассеивание, биоаккумуляция и экотоксичность. *Геохимия.* (8), 759-773.
- Moiseenko T.I., Gashkina N.A. (2018) Biogeochemistry of cadmium: anthropogenic dispersion, bioaccumulation, and ecotoxicity. *Geochem. Int.* **56**(8), 798-811.
- Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение* (1999) М.: Изд-во ВНИРО, 304 с.
- Синюков В.В. (1993) *Развитие морских гидрохимических исследований. Черное, Азовское и арктические моря.* М.: Наука, 225 с.
- Bartnicki J., Gusev A.W. Aas, Gauss M., Jonson J.E. (2017) Atmospheric supply of nitrogen, cadmium, mercury, lead, and PCDD/Fs to the Baltic Sea in 2015. *EMEP report to HELCOM.* <https://www.emep.int/publ/helcom/2017/index.html>
- Berezina N.A., Maximov A.A., Vladimirova O.M. (2019) Influence of benthic invertebrates on phosphorus flux at the sediment-water interface in the easternmost Baltic Sea. *Mar Ecol Prog Ser.* **608**, 33-43.
- Capparelli M.V., Abessa D.M., McNamara J.C. (2016) Effects of metal contamination in situ on osmoregulation and oxygen consumption in the mudflat fiddler crab *Uca rapax* (Ocypodidae, Brachyura). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, **185-186**, 102-111.
- Chandurvelan R., Marsden I.D., Gaw S., Glover C.N. (2013) Biochemical biomarker responses of green-lipped mussel, *Perna canaliculus*, to acute and subchronic waterborne cadmium toxicity. *Aquat Toxicol.* **140-141**, 303-313.
- Chandurvelan R., Marsden I.D., Glover C.N., Gaw S. (2015) Assessment of a mussel as a metal bioindicator of coastal contamination: relationships between metal bioaccumulation and multiple biomarker responses. *Sci Total Environ.* **511**, 633-675.
- Cheung S.G., Cheung R Y.H. (1995) Effects of heavy metals on oxygen consumption and ammonia excretion in green-lipped mussels (*Perna viridis*), *Marine Pollution Bulletin*, **31**(4-12), 381-386.
- Chora S., Starita-Geribaldi M., Guignonis J.M., Samson M., Roméo M., Bebianno M.J. (2009) Effect of cadmium in the clam *Ruditapes decussatus* assessed by proteomic analysis. *Aquat Toxicol.* **94**(4), 300-308.
- Depledge M.H. (1984) Disruption of circulatory and respiratory activity in shore crabs (*Carcinus maenas*) exposed to heavy metal pollution. *Comp. Biochem. Physiol. C*, **78**, 445-459.
- Devi V.U. (1996) Bioaccumulation and metabolic effects of cadmium on marine fouling bivalve, *Mytilopsis sallei* (recluz). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **31**, 47-53
- Dlugosz E.M., Chappell M.A., Meek T.H., Szafranska P., Zub K., Konarzewski M., Jones J.H., Bicudo J.E. P.W., Careau V., Garland T. Jr. (2013) Phylogenetic analysis of mammalian maximal oxygen consumption during exercise. *J. Exp. Biol.* **216**(24), 4712-4721.
- HELCOM (2018a) Inputs of hazardous substances to the Baltic Sea. *Baltic Sea Environment Proceedings.* 161. Online [14.01.2021] [<https://helcom.fi/media/publications/BSEP162.pdf>]
- HELCOM (2018b) Metals (lead, cadmium and mercury). HELCOM core indicator report. *Online.* [08.09.2020], [<https://helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/Metals-HELCOM-core-indicator-2018.pdf>]
- Huo J.F., Dong A.G., Yan J.J., Wang L., Ma C.G., Lee S.C. (2017) Cadmium toxicokinetics in the freshwater turtle, *Chinemys reevesii*. *Chemosphere* **182**, 392-398.
- Kits K.S., Mansvelter H.D. (1996) Voltage gated calcium channels in molluscs: classification, Ca<sup>2+</sup> dependent inactivation, modulation and functional roles. *Invert. Neurosci.* **2**, 241-250.
- Kuprijanov I., Väli G., Sharov A., Berezina N., Liblik T., Lips U., Kolesova N., Maanio J., Junttila V., Lips I. (2021) Hazardous substances in the sediments and their pathways from potential sources in the eastern Gulf of Finland. *Marine Pollution Bulletin* (in press).
- Lei W.W., Wang L., Liu D.M., Xu T., Luo J.X. (2011) Histopathological and biochemical alternations of the heart induced by acute cadmium exposure in the freshwater crab *Sinopotamon yangtsekiense*. *Chemosphere.* **84**, 689-694.
- Lowe D.M., Fossato V.U., Depledge M.H. (1995) Contaminant induced lysosomal membrane damage in blood cells of mussels *Mytilus galloprovincialis* from the Venice Lagoon: an in vitro study. *Marine Ecology Progress Series.* **129**, 189-196.
- McGreer E.R. (1979) Sublethal effects of heavy metal contaminated sediments on the bivalve *Macoma balthica*(L.). *Marine Pollution Bulletin.* **10**, 259-262.
- Mizrahi L., Achituv Y. (1989) Effect of heavy metals ions on enzyme activity in the mediterranean mussel, *Donax trunculus*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **42**, 854-859.
- Molnar N., Fong P.P. (2012) Toxic effects of copper, cadmium, and methoxychlor shown by neutral red retention assay in two species of freshwater mollusks. *The Open Environmental Pollution and Toxicology Journal.* **3**, 65-71.
- Naimo T.J. (1995) A review of the effects of heavy metals on freshwater mussels. *Ecotoxicology.* **4**, 341-362.
- Neuberger-Cywiak L., Achituv Y., Garcia E.M. (2003) Effects of zinc and cadmium on the burrowing behavior, LC<sub>50</sub> and LT<sub>50</sub> on *Donax trunculus* Linnaeus (Bivalvia: Donacidae). *Bull Environ. Contam. Toxicol.* **70**, 713-722.
- Neuberger-Cywiak L., Achituv Y., Garcia E. (2005) Sublethal effects of Zn<sup>++</sup> and Cd<sup>++</sup> on respiration rate, ammonia excretion, and O:Nratio of *Donax trunculus* (Bivalvia; Donacidae). *Bull EnvironContam Toxicol.* **75**, 505-51.
- Neuberger-Cywiak L., Achituv Y., Garcia E.M. (2007) Effects of sublethal Zn<sup>++</sup> and Cd<sup>++</sup> concentrations on filtration rate, absorption efficiency and scope for growth in *Donax trunculus* (Bivalvia; Donacidae). *Bull Environ Contam Toxicol.* **79**, 622-627.

- Ogunola O.S. (2017) Physiological, Immunological, Genotoxic and Histopathological Biomarker Responses of Molluscs to Heavy Metal and Water-Quality Parameter Exposures: A Critical Review. *J Oceanogr Mar Res.* **5**, 158.
- Remeikaitė-Nikienė N., Garnaga-Budrė G., Lujanienė G., Jokšas K., Stankevičius A., Malejevas V., Barisevičiūtė R. (2018) Distribution of metals and extent of contamination in sediments from the south-eastern Baltic Sea (Lithuanian zone). *Oceanologia* **60**(2), 193-206.
- Salánki J., Farkas A., Kamardina T., Rózsa K.S. (2003) Molluscs in biological monitoring of water quality. *Toxicol Let.* 140–141, 403-410.
- Sfakianakis D.G., Renieri E., Kentouri M., Tsatsakis A.M. (2015) Effect of heavy metals on fish larvae deformities: a review. *Environ. Res.* **137**, 246-255.
- Shevchenko V. (2003) The influence of aerosols on the oceanic sedimentation and environmental conditions in the Arctic. *Berichtzur Polar- und Meeresforschung.* **464**. 149 p.
- Skjelkvale B.L., Andersen T., Fjeld E., Mannio J., Wilander A., Johansson K., Jensen J.P., Moiseenko T., Vuorenmaa J., Royseth O. (2002) Heavy Metals in Nordic Lakes; Concentrations, Geographical Patterns and Relation to Critical Limits. *AMBIO* **30**(1), 2-10.
- Sobrinho-Figueroa A.S., Cáceres-Martinez C. (2014) Evaluation of the effects of the metals Cd, Cr, Pb and their mixture on the filtration and oxygen consumption rates in catarina scallop, *Argopecten ventricosus* juveniles. *J Environ Biol.* **35**(1), 1-8.
- Spicer J.I., Weber R.E. (1991) Respiratory impairment in crustaceans and molluscs due to exposure to heavy metals. *Comp. Biochem. Physiol. C.* **100**(3), 339-342.
- The Gulf of Finland Assessment (2016) Ed.: M. Raateoja and O. Setälä. Reports of the Finnish Environment Institute 27/2016. Finnish Environment Institute (SYKE). 368 p.
- Vallius, H. (2014) Heavy metal concentrations in sediment cores from the northern Baltic Sea: Declines over the last two decades. *Marine Pollution Bulletin*, **79**(1–2), 359-364.

## ДВАДЦАТЬ ВТОРАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПЕТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ”

© 2022 г. А. В. Жариков<sup>а</sup>, \*, Е. В. Кронрод<sup>б</sup>, В. А. Минаев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН),  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

<sup>б</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vil@igem.ru

Поступила в редакцию 08.12.2021 г.

После доработки 21.12.2021 г.

Принята к публикации 12.01.2022 г.

DOI: 10.31857/S0016752522070068

С 27 по 29 сентября в Москве и 1 октября в п. Борок Ярославской области прошли заседания очередной Двадцать второй конференции “Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле”, которая, как и предыдущие, была организована четырьмя институтами РАН: ГЕОХИ, ИФЗ, ИГЕМ, ИЭМ, а также Петрофизической комиссией Межведомственного петрографического комитета.

187 участников конференции представили 30 научных, учебных и производственных организаций России: ГЕОХИ РАН, ИГЕМ РАН, ИФЗ РАН, ГО “Борок” ИФЗ РАН, ИПНГ РАН, ИПКОН РАН, ИКИ РАН, ИЭМ РАН, ИЗМИРАН, ГИН РАН, ВСЕГЕИ, ОИЯИ, ПИН РАН, ДВГИ ДВО РАН, ИГГД РАН, ФТИ РАН, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ИГМ СО РАН, ГИ КНЦ РАН, ИВИС ДВО РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, Санкт-Петербургский горный университет, Государственный университет “Дубна”, ТГУ, НИУ “МЭИ”, КФУ: ФГБОУ ВО “ВГУ”, “Системы микроскопии и анализа”, “Нвидиа” лтд.; 3 организации СНГ: БГУ, Баку, Азербайджан, Могилевский государственный университет продовольствия, Могилев, Белоруссия, ИГ им. С.И. Субботина НАН, Киев, Украина, а также 17 – дальнего зарубежья: Венский Университет, Австрия, “Сатрап ресурсиз”, Канберра, Австралия, “Парс Кани”, Тегеран, Иран, Колледж геологоразведочных работ и технологий, Университет Цзилинь, Национальные астрономические обсерватории Китайской академии наук, КНР, Национальный геофизический исследовательский Институт, Хайдерабад, Индия, Астрономический институт Чешской академии наук, Прага, Чехия, Институт геофизики Кильского университета, Институт механики

Лейпциг, Геотехнический институт Технического университета, Фрайберг, Свободный университет, Берлин, Германия, Научно-исследовательский институт горы Фудзи, Яманаси, Институт геологии и геоинформации AIST, Институт исследования землетрясений, Институт землетрясений и геологии вулканов AIST, Токийский технологический институт, Токио, Япония.

Программа конференции включала 77 докладов, которые были представлены на заседаниях шести тематических секций. Оргкомитет выпустил сборник материалов конференции, который раздавался участникам. Электронная версия сборника размещена на сайта институтов-организаторов, а также направлена в РИНЦ.

Открытие конференции состоялось 27 сентября в Москве, в ГЕОХИ РАН. Открыл конференцию и выступил с приветствием член Оргкомитета Кронрод В.А. Председатель Оргкомитета Лебедев Е.Б. в своем выступлении рассказал о более чем двадцатилетней истории организации и проведения конференции.

На заседании было представлено 28 докладов. На секции “Петролого-геофизические подходы построения моделей состава и строения планетарных тел – построение моделей состава и строения планетарных тел и космохимия” были проанализированы причины оледенений и  $\delta^{13}\text{C}$  аномалий карбонатов в неопротерозое на основе галактической модели (Баренбаум А.А., ИПНГ РАН), особенности микроэлементного состава минеральных составляющих равновесного энстатитового хондрита Atlanta EL6 (Лаврентьева З.А., Люль А.Ю., ГЕОХИ РАН); рассмотрена миграция планетезималей в экзопланетной системе Траппист и в зоне планет земной группы (Ипатов С.И.,

ГЕОХИ РАН); тепловая эволюция железо-каменного ядра Ганимеда (Кронрод Е.В., Кронрод В.А., Кусков О.Л., ГЕОХИ РАН); результаты термодинамического моделирования поведения Fe и Ca во время метеорных событий в атмосфере Земли (<sup>1</sup>Бережной А.А., <sup>2</sup>Попов А.М., <sup>3</sup>Vorovička J., <sup>2</sup>Лабутин Т.А., <sup>2</sup>Зайцев С.М., <sup>2</sup>Столяров А.В., <sup>1</sup>ГАИШ МГУ им. М.В. Ломоносова, <sup>2</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, <sup>3</sup>Astronomical Institute, Czech Academy of Sciences, Чешская Республика); данные о гетерогенности оливина хондр и матрицы равновесных обыкновенных хондритов (Суханова К.Г., ИГГД РАН); о распределении треклов VН ядер космических лучей в обыкновенных хондритах (Павлова Т.А., ГЕОХИ РАН); термолюминесцентных исследований неравновесных обыкновенных хондритов (Куюнко Н.С., ГЕОХИ РАН); исследований астрофизических процессов сепарации вещества по массе (Устинова Г. К., ГЕОХИ РАН); влияния метаморфических процессов на содержание литофильных элементов в хондрах и тонкозернистой фракции обыкновенных хондритов (Люль А.Ю., Лаврентьева З.А., ГЕОХИ РАН); изучения дегазации летучих на примере хондрита Аба Рапи (L3) (Воропаев С.А., Душенко Н.В., Федюлов В.С., Наймушин С.Г., ГЕОХИ РАН); представлен обзор полезных ископаемых на Луне: реголит, летучие, редкие элементы и анализ их земных аналогов (<sup>1</sup>Гусев А.В., <sup>1</sup>Хасанов Р.Р., <sup>2</sup>Мен Чжиго, <sup>3</sup>Пин Цзиньсонг, <sup>1</sup>ИГиНГТ, КФУ, <sup>2</sup>Колледж геолого-разведочных работ и технологий, Университет Цзилинь, КНР, <sup>3</sup>Национальные астрономические обсерватории Китайской академии наук, КНР); описана экспериментальная модель образования нанофазного металлического железа в реголите Луны (<sup>1</sup>Сорокин Е.М., <sup>1</sup>Яковлев О.И., <sup>1</sup>Слюта Е.Н., <sup>2</sup>Герасимов М.В., <sup>2</sup>Зайцев М.А., <sup>3</sup>Щербаков В.Д., <sup>1</sup>Рязанцев К.М., <sup>1</sup>Крашенинников С.П., <sup>4</sup>Шкловер В.Я., <sup>1</sup>ГЕОХИ РАН, <sup>2</sup>ИКИ РАН, <sup>3</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, <sup>4</sup>“Системы микроскопии и анализа” (СМА)) и результаты реконструкции состава исходной магмы придонного апофиза Йоко-Довыренского массива (<sup>1</sup>Пшеницын И.В., <sup>2</sup>Арискин А.А., <sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, <sup>2</sup>ГЕОХИ РАН).

В рамках секции “Петрофизические и геодинамические исследования в интересах экологии” был представлен доклад о трансформации потоков тяжелых металлов (Pb, Zn, Cu, Cd) в Садонском горно-рудном районе после прекращения рудодобычи (Дегтярев А.П., ГЕОХИ РАН), а в рамках секции “Региональные геолого-геофизические, петрофизические и геоэкологические исследования: модели строения литосферы” — результаты реконструкции вертикальных перемещений литосферы СЗ Шпицбергена (арх. Свальбард) в палеозое по данным ксенолитов высокоглиноземистых пироксенитов в кайнозойских базальтах (<sup>1</sup>Никитина Л.П.,

<sup>2</sup>Марин Ю.Б., <sup>3</sup>Корешкова М.Ю., <sup>4</sup>Сергеев С.А., <sup>4</sup>Беляцкий Б.В., <sup>4</sup>Крымский Р.Ш., <sup>1</sup>Богомолов Е.С., <sup>1</sup>Бабушкина М.С., <sup>1</sup>ИГГД РАН, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет, <sup>3</sup>СПбГУ, Институт наук о Земле, <sup>4</sup>ФГБУ “ВСЕГЕИ”).

На секции “Современные методы экспериментальных исследований” были представлены результаты электрохимического определения собственной летучести кислорода минералов шпинелевых лерцолитов из щелочных базальтоидов (Жаркова Е.В., Луканин О.А., ГЕОХИ РАН); исследований активности почвенных ферментов металлогенических районов как биогеохимического индикатора (Данилова В.Н., Ермаков В.В., Гуляева У.А., Голубев Ф.В., ГЕОХИ РАН); поиска и исследования микрочастиц в датированных слоях донных осадков методом РФА-СИ (Дарьин А.В., ИГМ СО РАН); а также исследования миграции щелочей под воздействием пучка электронов в водосодержащих риолитовых стеклах (Некрасов А.Н., Девятова В.Н., ИЭМ РАН).

На секции “Физико-химические свойства пород и расплавов при высоких давлениях и температурах” были представлены результаты измерений скоростей упругих волн в мафических ультраосновных породах при высоком давлении, температуре, а также в присутствии водного флюида с целью объяснения природы зоны низких скоростей в литосфере (<sup>1</sup>Лебедев Е.Б., <sup>2</sup>Керн Х., <sup>3</sup>Павленкова Н.И., <sup>1</sup>Луканин О.А., <sup>4</sup>Лобанов К.В., <sup>4</sup>Жариков А.В., <sup>5</sup>Попп Т., <sup>1</sup>ГЕОХИ РАН, <sup>2</sup>Институт геофизики Кильского университета, ФРГ, <sup>3</sup>ИФЗ РАН, <sup>4</sup>ИГЕМ РАН, <sup>5</sup>Институт механики, ФРГ); экспериментального исследования диффузии карбонат-иона  $\text{CO}_3^{2-}$  при взаимодействии модельных базальтовых и кимберлитовых расплавов при давлении 5.5 ГПа и температуре 1850°C (<sup>1</sup>Персиков Э.С., <sup>1</sup>Бухтияров П.Г., <sup>2</sup>Сокол А.Г., <sup>1</sup>Некрасов А.Н., <sup>1</sup>ИЭМ РАН, <sup>2</sup>ИГМ СО РАН); построения равновесно-динамических моделей рудообразования на основе данных о распределении РЗЭ в полиметаллических жилах (Борисов М.В., Бычков Д.А., Шваров Ю.В., МГУ им. М.В. Ломоносова); данные об эволюционных контрастах метаморфизма эклогит-глаукофансланцевого комплекса Атбаши (Южный Тянь-шань) (Федькин В.В., ИЭМ РАН); результаты модификации алгоритма в методе минимизации энергии Гиббса для расчетов термодинамических свойств оксидных расплавов (<sup>1</sup>Минаева М.С., <sup>2</sup>Шорников С.И., <sup>1</sup>Нвидиа Лтд., <sup>2</sup>ГЕОХИ РАН); термодинамического исследования фракционного испарения расплава форстерита в различных окислительно-восстановительных условиях (Шорников С.И., Яковлев О.И., ГЕОХИ РАН); условий плавления циркона в импактном процессе (Глазовская Л.И., МГУ им. М.В. Ломоносова); влияния температуры и

$f(\text{O}_2)$  на растворимость шеелита в растворах HCl по экспериментальным и расчетным данным (Редькин А.Ф., Котова Н.П., ИЭМ РАН); исследований фазовых соотношений и распределения элементов в системе базальт–Fe–S–C при  $P = 3$  ГПа,  $T = 1400^\circ\text{C}$  (Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М., ИЭМ РАН), а также фазовых соотношений в системе базальт–перидотит– $\text{H}_2\text{O}$  при  $P = 3.7$  ГПа,  $T = 1000$ – $1150^\circ\text{C}$  (Костюк А.В., Горбачев Н.С., Некрасов А.Н., Султанов Д.М., ИЭМ РАН).

Работа конференции была продолжена 28 сентября в ИФЗ РАН. Заместитель директора ИФЗ РАН Камзолкин В.А. открыл заседание и выступил с приветствием к участникам конференции. На заседании было заслушано 18 докладов.

На секции “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” были представлены: методика применения идентификационного моделирования для анализа петрофизических данных (Пономаренко И.А., Муравина О.М., ВГУ); данные о теплогенерации пород фундамента центральной части восточно-европейского кратона (<sup>1</sup>Глазнев В.Н., <sup>1</sup>Муравина О.М., <sup>2</sup>Миц М.В., <sup>1</sup>Чернышова Д.М., <sup>1</sup>ВГУ, <sup>2</sup>ГИН РАН); результаты анализа параметра  $V_p/V_s$  региональных вулканических землетрясений – как маркера состояния и распределения магматического вещества в вулканических постройках Камчатки (Славина Л.Б., Кучай М.С., ИФЗ РАН); влияния каналов низкого фильтрационного сопротивления в поровых коллекторах нефтяных месторождений на фильтрацию пластовых флюидов (<sup>1</sup>Хозяинов М.С., <sup>1</sup>Чернокожеев Д.А., <sup>2</sup>Кузнецова К.И., <sup>1</sup>Университет “Дубна”, <sup>2</sup>ОИЯИ); исследование механизма связанности нормальных и касательных напряжений при подготовке землетрясений (Гарагаш И.А., ИФЗ РАН); предварительные исследования деформирования твердых материалов при определении их твердости по Шору (Бурмистров А.А., Самсонов А.А., МГУ им. М.В. Ломоносова); в качестве перспективного поискового признака рассмотрено соотношение длин конечных мод тектонического расслоения рудоносных ксенолитов и их вмещающих горных пород (Ильченко В.Л., ГИ КНЦ РАН).

На секции “Региональные геолого-геофизические исследования” были представлены результаты исследований природы сейсмических границ в мантийной литосфере континентов и океанов (Павленкова Н.И., Павленкова Г.А., ИФЗ РАН); упругих модулей пород и их информативности с глубиной для сейсмоактивных зон Закарпатья (Корчин В.А., ИГФ НАН Украины); механизмов очагов землетрясений восточной Арктики по данным поверхностных волн (Филиппова А.И., ИЗМИРАН, ИТПЗ РАН); глубины залегания магнитоактивного слоя литосферы под Восточно-

Сибирским морем (Филиппова А.И., Филиппов С.В., ИЗМИРАН, ИТПЗ РАН); влияния температуры на образование “первичных” трещин при разрушении поверхности кварца (<sup>1,2</sup>Веттегрень В.И., <sup>1</sup>Пономарев А.В., <sup>1,2</sup>Мамалимов Р.И., <sup>2</sup>Шербаков И.П., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН).

На секции “Современные методы экспериментальных исследований” было представлено микро- и наноиндентирование как метод исследования упругих и прочностных свойств минеральных зерен и их границ (<sup>1</sup>Викторов С.Д., <sup>2</sup>Головин Ю.И., <sup>2</sup>Тюрин А.И., <sup>1</sup>Кочанов А.Н., <sup>1</sup>ИПКОН РАН, <sup>2</sup>Научно-исследовательский институт “Нанотехнологии и наноматериалы”, ТГУ); обзор современного состояния вопроса изучения геоматериалов методом рентгеновской микротомографии (Якушина О.А., Хозяинов М.С., Университет “Дубна”); результаты ультразвуковых исследований гранитоидов сейсмогенной зоны Койна-Варна при нормальных условиях (Краснова М.А., Белобородов Д.Е., Пономарев А.В., ИФЗ РАН).

На секции “Физико-химические свойства пород и расплавов при высоких давлениях и температурах” были представлены новые данные о состоянии флюида в нижней коре зоны субдукции сев. Камчатки (Симакин А.Г., ИЭМ РАН, ИФЗ РАН); численного моделирования плавления фельзита перегретым риолитом в кальдере Крафлы, Исландия (Симакин А.Г., ИЭМ РАН, ИФЗ РАН) и об особенностях плавления пород и кристаллизации расплава в ходе сейсмического процесса (Смольская А.И., Матвеев М.А., Морозов Ю.А., ИФЗ РАН).

29 сентября заседание конференции состоялось в ИГЕМ РАН. Заместитель директора ИГЕМ РАН Жариков А.В. открыл заседание и поприветствовал участников. На сессии было заслушано 11 докладов. На трех секциях было представлено по одному докладу. На секции “Современные методы экспериментальных исследований” были представлены новые данные о растворимости родия в силикатных расплавах (Борисов А.А., ИГЕМ РАН). На секции “Физико-химические свойства пород и расплавов при высоких давлениях и температурах” рассматривались резервуары флюида в нижней коре зоны субдукции Камчатки и их петрологические проявления (<sup>1,2</sup>Симакин А.Г., <sup>1</sup>Шапошникова О.Ю., <sup>1</sup>Девятова В.Н., <sup>1</sup>ИЭМ РАН, <sup>2</sup>ИФЗ РАН). На заседании секции “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” были представлены результаты применения логико-информационного анализа геохимических данных для характеристики геодинамической обстановки формирования магматических рудоносных комплексов (<sup>1</sup>Чижова И.А., <sup>1,2</sup>Ханчук А.И., <sup>1</sup>Гореликова Н.В., <sup>2</sup>Раткин В.В., <sup>1</sup>Шелястина Е.В., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>ДВО РАН); анализа соотношения

метаморфизма и тектонических деформаций пород по петрофизическим данным (на примере Саатлинской и Кольской сверхглубоких скважин) (Лобанов К.В., Чичеров М.В., ИГЕМ РАН); исследований анизотропии остаточной намагниченности в плагиоклазе океанического габбро (<sup>1,2</sup>Агеева О.А., <sup>3</sup>Пилипенко О.В., <sup>2</sup>Хаблер Г., <sup>2</sup>Абарт Р., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>Венский Университет, Австрия, <sup>3</sup>ИФЗ РАН).

На секции “Петрофизические и геодинамические исследования в интересах экологии” были представлены результаты исследования влияния потенциального оледенения на безопасность подземного хранилища радиоактивных отходов на участке Енисейский (<sup>1</sup>Мальковский В.И., <sup>2,3</sup>Магри Ф., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>Bundesamt für die Sicherheit der nuklearen Entsorgung, ФРГ, <sup>3</sup>Freie Universität Berlin, ФРГ); оценки механической задержки радиоколлоида при миграции в гнейсах Нижнеканского массива (Мальковский В.И., Юдинцев С.В., Жариков А.В., ИГЕМ РАН), разработки трехмерной модели миграции радионуклидов из подземного хранилища радиоактивных отходов на участке Енисейский с учетом неоднородной проницаемости пород и тектонической активности (<sup>1</sup>Мальковский В.И., <sup>2</sup>Нагель Т., <sup>3,4</sup>Магри Ф., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>Geotechnical Institute, Technische Universität Bergakademie Freiberg, ФРГ, <sup>3</sup>Bundesamt für die Sicherheit der nuklearen Entsorgung, ФРГ, <sup>4</sup>Freie Universität Berlin, ФРГ), а также уточнения строения квазитройной системы NdO<sub>1,5</sub>–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> (Уланова А.С., Никольский М.С., ИГЕМ РАН).

На заседании секции “Региональные геолого-геофизические, петрофизические и геоэкологические исследования, исследования в целях освоения Арктики” были заслушаны доклады об особенностях гипергенного минералообразования в латеритизированных аллювиальных отложениях Керале, Индия (<sup>1</sup>Слукин А.Д., <sup>1</sup>Боева Н.М., <sup>2</sup>Жегалло Е.А., <sup>2</sup>Зайцева Л.В., <sup>1</sup>Шипилова Е.С., <sup>1</sup>Макарова М.А., <sup>1,3</sup>Мельников Ф.П., <sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>ПИИ РАН, <sup>3</sup>НИУ “МЭИ”); магнитной характеристике пород восточной и юго-восточной части Карской астроблемы (Пай-Хой) (Пономарева Т.А., Шумилова Т.Г., Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН); о новых данных о геохимии, тектонике и альпийской металлогении некоторых структур востока Ирана и Малого Кавказа (<sup>1</sup>Романько А.Е., <sup>2</sup>Имамвердиев Н.А., <sup>3</sup>Викентьев И.В., <sup>1</sup>Савичев А.Т., <sup>4</sup>Рашиди Б., <sup>5</sup>Хейдари М., <sup>1</sup>ГИН РАН, <sup>2</sup>БГУ, Азербайджан, <sup>3</sup>ИГЕМ РАН, <sup>4</sup>Сатрап ресурсиз, гео-компания, Австралия, <sup>5</sup>Парс Кани, Иран), а также об островодужном четвертичном магматизме на севере Срединного хребта Камчатки (<sup>1</sup>Нишизава Т., <sup>2,3</sup>Накамура Х., <sup>4</sup>Чурикова Т.Г., <sup>5</sup>Гордейчик Б.Н., <sup>6,7</sup>Ишизука О.,

<sup>8</sup>Певзнер М.М., <sup>9</sup>Ивамори Х., <sup>1</sup>Научно-исследовательский институт горы Фудзи, Япония, <sup>2</sup>Институт землетрясений и геологии вулканов, Геологическая служба Японии/АИСТ, Япония, <sup>3</sup>Отделение наук о Земле и планетах, Школа наук, Токийский технологический институт, Япония, <sup>4</sup>ИВиС ДВО РАН, <sup>5</sup>ИЭМ РАН, <sup>6</sup>Институт геологии и геоинформации, Геологическая служба Японии/АИСТ, Япония, <sup>7</sup>Научно-исследовательский институт морской геодинамики, Япония; <sup>8</sup>ГИН РАН, Москва, Россия; <sup>9</sup>Институт исследования землетрясений, Токийский университет, Япония).

По традиции завершала конференцию выездная сессия, заседание которой состоялось 1 октября в Геофизической обсерватории “Борок” ИФЗ РАН (п. Борок, Ярославская область). Директор ГО “Борок” Анисимов С.В. открыл заседание и выступил с приветственным словом. В ходе заседания было заслушано 17 докладов. Секция “Петролого-геофизические подходы построения моделей состава и строения планетарных тел и космохимия” была представлена докладами о космогенной природе микросфер из трепела и из пустынных песков (<sup>1</sup>Цельмович В.А., <sup>2</sup>Максе Л.П., <sup>1</sup>Геофизическая обсерватория “Борок” ИФЗ РАН, <sup>2</sup>БГУТ, Республика Беларусь) и о гранулометрии лунной пыли и методах ее исследований (Кузнецов И.А., Захаров А.В., Дольников Г.Г., Ляш А.Н., Шашкова И.А., Карташева А.А., Шеховцова А., Бычкова А., ИКИ РАН), а также об оценке величины поверхностного теплового потока Титана (Кронрод В.А., Кронрод Е.В., Кусков О.Л., ГЕОХИ РАН).

В рамках секции “Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых” были представлены результаты изучения особенностей строения пустотного пространства карбонатных коллекторов при помощи петроупругого моделирования (Григорян Я.С., Баюк И.О., ИФЗ РАН); оценки анизотропии упругих свойств в масштабах геофизических исследований скважин и сейсмических съемок (Савойская М.К., Баюк И.О., ИФЗ РАН); применения петроупругого моделирования для определения ориентации трещин в различных масштабах (Рязанова М.В., Баюк И.О., ИФЗ РАН); петрофизических исследований образцов сопочной брекчии грязевого вулкана Джау-Тепе при моделировании процесса термального метаморфизма (<sup>1</sup>Белобородов Д.Е., <sup>1,2</sup>Краснова М.А., <sup>3</sup>Афиногенова Н.А., <sup>1</sup>Матвеев М.А., <sup>1</sup>Егоров Н.А., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>МФТИ, <sup>3</sup>Геофизическая обсерватория “Борок” ИФЗ РАН).

В докладе, прозвучавшем на секции “Региональные геолого-геофизические, петрофизические и геоэкологические исследования, исследования в целях освоения Арктики”, были представлены результаты сопоставления двух разных

цирконов в одном экструзивном куполе на Камчатке (<sup>1</sup>Ермаков В.А., <sup>2</sup>Ермаков А.В., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>ГИН РАН).

На секции “Современные методы экспериментальных исследований” были представлены результаты исследований упругих волн в массиве горных пород при механоэлектрических преобразованиях (Майбук З.-Ю.Я., Дьяур Н.И., Камшилин А.Н., ИФЗ РАН); использования ферроколлоида для создания магнитного контраста при микроскопическом изучении палеомагнитных образцов (<sup>1</sup>Цельмович В.А., <sup>1</sup>Афиногенова Н.А., <sup>2</sup>Бобровникова Е.М., <sup>1</sup>Геофизическая обсерватория “Борок” ИФЗ РАН, <sup>2</sup>ИФЗ РАН); исследования особенностей калибровки датчиков акустической эмиссии в лабораторных экспериментах (<sup>1</sup>Патонин А.В., <sup>1</sup>Шихова Н.М., <sup>1,2</sup>Смирнов В.Б., <sup>1</sup>Пономарёв А.В., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова); а также анализа непрерывной регистрации событий акустической эмиссии в лабораторных экспериментах (<sup>1</sup>Патонин А.В., <sup>1</sup>Шихова Н.М., <sup>1,2</sup>Смирнов В.Б., <sup>1</sup>Пономарёв А.В., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова); исследований упругих свойств гранитоидов сейсмогенной зоны Койна-Варна при многостадийном нагружении (<sup>1</sup>Пономарев А.В., <sup>1</sup>Дьяур Н.И., <sup>2</sup>Арора К., <sup>1</sup>Фокин И.В., <sup>1</sup>Леонова А.М., <sup>1</sup>Егоров Н.А., <sup>1,3</sup>Смирнов В.Б., <sup>1</sup>Баяк И.О., <sup>1</sup>Баженова Г.Н., <sup>1</sup>ИФЗ РАН, <sup>2</sup>Национальный геофизический исследовательский Институт, Индия, <sup>3</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова); данные паспорта прочности коллектора ленинградского газоконденсатного месторождения (Жуков В.С., ИФЗ РАН); изменения трещинной пористости при подготовке разрушения горных пород (Жуков В.С., Кузьмин Ю.О., Тихоцкий С.А., Егоров Н.А., Фокин И.В., ИФЗ РАН); исследований механоэлектрических преобразований на образцах полиметаллических руд (Майбук З.-Ю.Я., Казначеев П.А., ИФЗ РАН); установления связи между механическими свойствами и микроструктурой карбонатных пород (Березина И.А., Патонин А.В., ИФЗ РАН).

На заседаниях всех секций конференции подчеркивалась важность комплексного подхода к решению важнейших проблем наук о Земле, включающего как геохимические, геофизические, геодинамические и численные эксперименты, так и полевые геологические и геофизические исследования, которые позволяют предлагать новые, прорывные решения наиболее актуальных задач, отвечающие приоритетным направлениям развития фундаментальной науки, технологий и техники в Российской Федерации.

Результаты проведенных экспериментальных физических и физико-химических исследований дают новую важную информацию как для выяснения особенностей процессов в глубинных зо-

нах Земли, так и уточнения вещественного состава и строения космических тел. Большое значение для понимания механизмов землетрясений и эволюции вещества планет имеют также исследования наноструктур в горных породах. В ряде докладов было уделено внимание методическим проблемам аппаратного анализа вещественного состава и структуры геоматериалов. Накопленный научный материал находит применение для теоретического анализа и моделирования строения космических тел, а в прикладных направлениях для поиска и разведки месторождений полезных ископаемых, в том числе энергоносителей, а также для решения проблем экологии в связи с угрозами радиоактивного загрязнения при захоронении радиоактивных отходов в геологической среде.

В ходе состоявшейся дискуссии участники конференции также подчеркивали важность и плодотворность идеи углубления междисциплинарных связей в науках о Земле, заложенной в тематике конференции. Совместный анализ результатов физико-химических и петрофизических исследований, комплексирование данных численного и физического эксперимента, а также результатов региональных геолого-геофизических исследований дает возможность достичь качественно нового уровня интерпретации геофизических данных. Такой подход позволяет установить связи между наблюдаемыми геофизическими полями и вещественным составом, структурой и состоянием глубинных зон Земли, по-новому интерпретировать природу геофизических границ. Полученные результаты, особенно данные экспериментальных исследований при высоких *PT*-параметрах очень важны для построения и уточнения региональных моделей литосферы и понимания течения эндогенных процессов. Не менее актуальной областью применения полученных результатов физико-химических, петрофизических и геодинамических исследований являются проблемы генезиса рудных месторождений и поиска рудоносных структур. Наконец, важнейшей областью применения результатов работ, объединенных тематикой конференции, является геоэкология.

Подавляющая часть исследований, результаты которых были представлены в докладах, прозвучавших на конференции, поддержана Министерством науки и высшего образования РФ и грантами российских научных фондов: РФФИ и РНФ.

Участники конференции выразили благодарность ее Оргкомитету, институтам-организаторам и высказали мнение о целесообразности проведения следующей конференции в 2022 г.

*Работа поддержана госзаданиями ИГЕМ РАН и ГЕОХИ РАН.*