

СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, номер 6, 2022

Эволюция плюма Кару-Мод и его влияние на формирование мезозойских магматических провинций в Антарктиде

Н. М. Сущевская, Г. Л. Лейченков, Б. В. Беляцкий, А. В. Жилкина 503

Наноалмаз метеоритов: концентрации и кинетика выделения возможных исходных компонентов ксенона

А. В. Фисенко, Л. Ф. Семенова 526

Летучие, редкие и рудные элементы в магматических расплавах и природных флюидах по данным изучения включений в минералах II. Влияние кристаллизационной дифференциации на концентрации элементов

В. Б. Наумов, А. В. Гирнис, В. А. Дорофеева, В. А. Коваленкер 534

Сравнительный анализ плейстоценовых отложений Атлантического океана

*М. А. Левитан, Т. А. Антонова, Т. Н. Гельви, Л. Г. Доморацкая,
А. В. Кольцова, К. В. Сыромятников* 549

Биогеохимические особенности функционирования малых арктических озер хибинского горного массива в условиях изменения климата и окружающей среды

В. А. Даувальтер, Д. Б. Денисов, М. И. Дину, З. И. Слуковский 559

Пространственное распределение состава вод болотного массива разгрузки Кучигерских гидротерм

*Н. Б. Хитров, В. Л. Убугунов, В. И. Убугунова, Т. А. Аюшина,
А. Д. Жамбалова, Э. Г. Цыремпилов, Ц. Н. Насатуева* 576

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Энтальпии образования алунита и натроалунита (по калориметрическим данным)

*Л. П. Огородова, Ю. Д. Гриценко, М. Ф. Вигасина,
Л. В. Мельчакова, Д. А. Ксенофонов* 590

Титановый барьер в геохимии фосфора

Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, О. Б. Котова, А. В. Понарядов, Н. В. Рыбина 597

ЭВОЛЮЦИЯ ПЛЮМА КАРУ-МОД И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕЗОЗОЙСКИХ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОВИНЦИЙ В АНТАРКТИДЕ¹

© 2022 г. Н. М. Сушевская^{a, *}, Г. Л. Лейченков^{b, c, **}, Б. В. Беляцкий^{d, ***}, А. В. Жилкина^a

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^bВсероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана им. И.С. Грамберга, Английский пр., 1, Санкт-Петербург, 190121 Россия

^cСанкт-Петербургский Государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^dВсероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, ФГБУ “ВСЕГЕИ”,
Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: nadyas@geokhi.ru

**e-mail: german_l@mail.ru

***e-mail: bbelyatsky@mail.ru

Поступила в редакцию 18.02.2021 г.

После доработки 24.08.2021 г.

Принята к публикации 24.09.2021 г.

Проведено петролого-геохимическое сравнение трех мезозойских магматических провинций Южной Африки (провинция Кару) и восточной Антарктиды (Земля Королевы Мод (ЗКМ) и Феррар). Результаты подтверждают предполагаемую связь образования феррарской магматической провинции, протягивающейся более чем на 3000 км вдоль окраины восточной Антарктиды, с мезозойским плюмом Кару–Мод. Состав источника магматических расплавов во всех трех регионах характеризуется заметными отрицательными Nb и Ta аномалиями. Такими же особенностями обладают и магмы древних даек (позднепротерозойские и раннепалеозойские) в пределах мезозойской магматической провинции Феррар. Причиной указанного сходства составов является единый долгоживущий источник магм, которым в течение длительного времени являлась литосфера Восточно-Антарктического кратона. К особенностям феррарских магматитов относится и преимущественное распространение базальтов с пониженным содержанием титана, которые выплавляются из деплетированного (претерпевшего неоднократное плавление) сублитосферного мантийного источника, обогащенного в процессе палеосубдукции калием (флюидное обогащение). Образование магматической провинции Феррар происходило за счет латерального распространения материала плюма Кару–Мод (в виде мегаапофиза от основной области его проявления) при плавлении метасоматически измененной гондванской мантии вблизи тихоокеанской зоны палеосубдукции. Специфические условия образования под воздействием субдукционного флюида привели к обогащению первичных расплавов провинции Феррар крупноионными литофильными элементами, такими как U, Th, и Rb. Вариации изотопного состава этих расплавов образуют тренд смешения от мантийного источника, по составу близкого к обогащенным магмам провинций Кару и ЗКМ ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.708, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$: 0.5122, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18.2, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.6, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 37.6), до источника с повышенными значениями $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 20.5, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.7, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 40.3 и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.716 и пониженными $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$: 0.5124, который может быть результатом проявления процесса флюидного обогащения мантийного вещества в зоне палеосубдукции. Определенный нами изотопный состав древних магм, территориально приуроченных к области распространения изверженной провинции Феррар, попадает в поле составов мезозойских магматических пород провинций Кару и ЗКМ.

Ключевые слова: плюм Кару–Мод, магматическая провинция Феррар, изотопный состав расплавов, геохимия литофильных элементов

DOI: 10.31857/S0016752522060097

ВВЕДЕНИЕ

Образование крупных изверженных (трапповых) провинций и их связь с мантийными плюма-

ми глубинного заложения продолжает оставаться предметом активных дебатов (Albarede, 1992; Anderson 1994; Anderson, Natland, 2005; Arndt, Christensen, 1992; Ernst, Buchan, 2001; Ernst et al., 2021; Farmer, 2003; Farnetani, Richards, 1994; Foulger et al., 2005; Peters, Day, 2017; Storey, Kyle, 1997 и др.).

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752522060097 для авторизованных пользователей.

Многие исследователи связывают появление таких провинций с декомпрессионным плавлением нижележащей мантии в ходе плитотектонических процессов (Anderson, 2000, 2005; Foulger, Jurdy, 2007; King, Anderson, 1995; Natland, 1989; Elkins-Tanton, 2005). Тем не менее, очевидная причина появления крупных магматических провинций связана с термальной аномалией в субконтинентальной мантии (Coltice et al., 2007; Garfunkel, 2008; Johnston, Thorkelson, 2000; Richards et al., 1989; Thompson, Gibson, 2000; White, McKenzie, 1989). Внедрение мантийного плюма Кару–Мод в литосферу суперконтинента Гондвана около 180 млн лет назад привело к образованию крупных изверженных провинций на смежных территориях южной Африки (провинция Кару) и Антарктиды (восточная часть Земли Королевы Мод) и, возможно, к последующему распаду суперконтинента (Dalziel et al., 2000; Elliot, Fleming, 2000). Предполагается, что этот плюм способствовал так же формированию линейно вытянутых магматических провинций (Elliot, Fleming, 2004, Sushchevskaya et al., 2011; Сушевская и др., 2017), которые можно рассматривать в качестве мегаапофизов от основной, изометричной в проекции на земную поверхность, области проявления плюмового магматизма (рис. 1). Одна из них прослежена подо льдом и осадками шельфа вдоль побережья Земли Королевы Мод вплоть до Земли Эндерби и маркируется высокоинтенсивной линейной магнитной аномалией, а также моделируется на основании гравиметрических данных (Лейченко и др., 2003; Leitchenkov et al., 2008). Другая, известная как провинция Феррар (Elliot, Fleming, 2004, 2008, 2018), протягивается почти на 3500 км вдоль границы Восточной и Западной Антарктиды до юго-восточной оконечности Австралии, Тасмании и Новой Зеландии (рис. 1).

В настоящее время трапповый магматизм, связанный с плюмом Кару–Мод в пределах Антарктиды и Африки, охарактеризован как детальными геологическими, так и геохимическими, и изотопно-геохимическими исследованиями в разных районах проявления (Coetzee, Kisters, 2018; Duncan et al., 1997; Ellam, Cox, 1991; Ellam et al., 1992; Ellam, 2006; Jourdan et al., 2006, 2007; Nastie et al., 2014; Heinonen, Luttinen, 2010; Heinonen et al., 2010, 2013; Luttinen, Furnes, 2000; Luttinen et al., 2010, 2015; Neumann et al., 2011; Sushchevskaya et al., 2011; Svensen et al., 2012; Сушевская и др., 2019, 2021; и др.). В настоящей статье рассматриваются геохимические особенности мезозойского магматизма Антарктиды на основе детального изучения базальтоидных образований провинции Феррар. Не менее важным, на наш взгляд, является сравнение древних базальтоидов и мезозойских пород, распространенных, по существу, в одних и тех же районах; до сих пор из-за малочисленности данных по древним проявлени-

ям магматизма такое сравнение не проводилось. Особое внимание уделено описанию модели эволюции плюма Кару–Мод в пределах Антарктиды и места изверженной провинции Феррар в распространении мезозойского плюма.

Взаимодействие плюмовой тектоники и плитотектоники для палеоконтинента Гондвана (750–160 млн лет назад) изучены в недостаточной мере (Dalziel et al., 2000; Elliot, Fleming, 2000; Storey et al., 2013; Svensen et al., 2018). Мезозойские плюмы приурочены, главным образом, к окраинам современных континентов и их формирование происходило в краткий промежуток времени, но являются ли восходящие плюмы причиной раскола суперконтинента в мезозойское время, или горизонтальное перемещение тектонических плит, – остается до конца не ясным (Hole et al., 1995; Martin, 2007; Betts et al., 2012; Dalziel, 2013). Для объяснения причины формирования протяженных магматических провинций, может быть использована модель существования в субконтинентальной астеносферной мантии долгоживущих термальных аномалий (White, McKenzie, 1989; Thompson, Gibson, 2000; Sweeney et al., 1991; Coltice et al., 2007), описывающая возникновение и развитие крупных плюмов, либо модель декомпрессионного плавления мантии в процессе субгоризонтального перемещения плит (Anderson, 2000, 2005; Elkins-Tanton, Hager, 2000; Gallagher, Hawkesworth, 1992; Hole, 2015).

Главная цель данной статьи – провести петролого-геохимическое сравнение магматической провинции Феррар с одновозрастными крупными изверженными провинциями Кару (Южная Африка) и Земли Королевы Мод (ЗКМ) (Encarnacion et al., 1996; Duncan et al., 1997; Fleming et al., 1997; Minor, Mukasa, 1997; Riley, Knight, 2001) для выявления особенностей развития плюма Кару–Мод и определения его специфики. Исследование выполнено на основе геохимической базы данных магматических пород провинции Феррар, созданной по литературным источникам и отчетам Российских антарктических экспедиций, и с использованием международной базы GEOROC (Antonini, et al., 1999; Brewer et al., 1992, 1996; Brotzu et al., 1988; Compston et al., 1968; Demarchi et al., 2001; Elliot et al., 1995; 1999; Faure et al., 1974, 1982, 1991; Fleck et al., 1977; Fleming et al., 1992, 1995, 1997; Foland et al., 1993; Ford, Kistler, 1980; Gunn, 1966; Heimann et al., 1994; Hergt et al., 1989; Hoers et al., 1980, 1989; Hornig, 1993; Kyle, 1980; Melluso et al., 2014; Mensing et al., 1991, 1996; Molzahn et al., 1996; Riley et al., 2001; Semenov et al., 2014; Sidcrs, Elliot, 1985; Sung et al., 2019; Zavala et al., 2011; Zieg, Marsh, 2012). Дополнительно были изучены 28 образцов из коллекции ФГБУ “ВНИИОкеангеология” (табл. 1 и 2, приложение). Всего для геохимического сравнения использовано более 300 анализов образцов с установленным возрастом, из

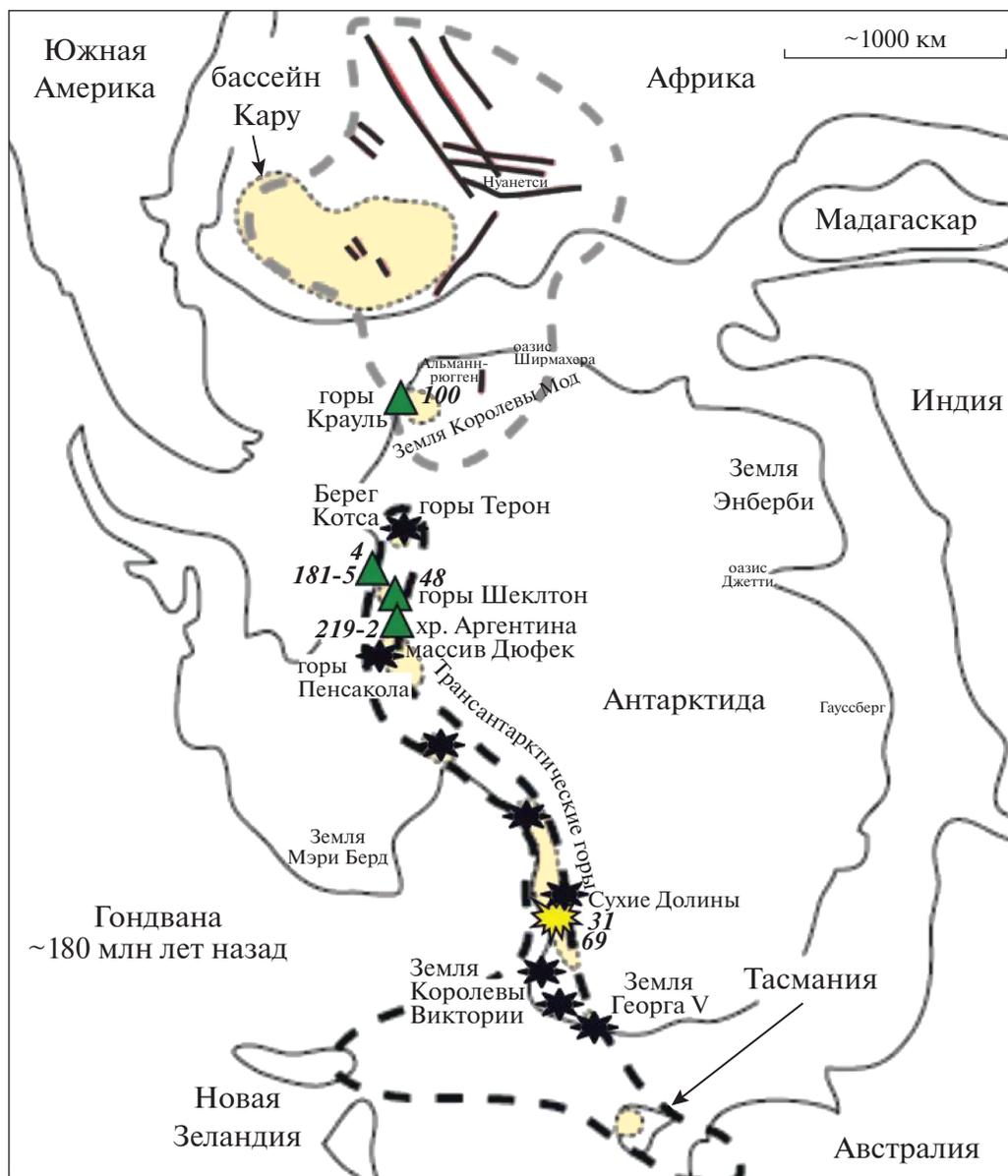


Рис. 1. Положение основных магматических проявлений крупной изверженной провинции Феррар на реконструкции древней Гондваны (по Encarnación et al., 1996) и изученных образцов. Серой штриховой линией показаны контуры магматической провинции Кару–Мод, черной – Феррар. Треугольники – древние дайки в пределах Феррарской провинции; звездочки – мезозойские породы; отрезки черного цвета – мезозойские дайки плюма Кару–Мод. Номера образцов соответствуют образцам табл. 1. Серым цветом залиты площади распространения пород девонской группы Бикон и их аналогов (включая осадки бассейна Кару, Африка).

которых 46 имели полную информацию о составе как петрогенных, так и следовых элементов, и только 35 сопровождалась изотопным составом Sr, Nd и Pb. На рисунке 1 показаны районы распространения магматизма, связанного с плюмом Кару–Мод (183–180 млн лет назад), и положение основных ранее опробованных геологических объектов феррарской провинции – горы Терон (60 образцов), массив Дюфек (20 образцов), Сухие Долины и горы Принца Альберта (193 образца). В коллекцию дополнительно изученных об-

разцов магматических пород основного состава провинции Феррар были включены образцы древних (протерозойского и палеозойского возраста) долеритовых даек, развитых в пределах гор Шеклтон и Земли Котса (Marsh et al., 1984; Brewer et al., 1992; Gose et al., 1997; Spaeth et al., 1995; Krohne et al., 2018), для характеристики внутриплитного магматизма, предшествовавшего внедрению мезозойского плюма, и уточнения закономерностей эволюции верхнемантийных источников в пределах провинции на протяжении геологиче-

ского времени. Надо подчеркнуть, что принадлежность базитов к мезозойскому или более древнему магматизму не всегда очевидна, т.к. часто дайки и силлы залегают в одних и тех же структурах, а их взаимоотношения в полевых условиях невозможно установить. Так, в районе гор Шеклтон упомянутые палеозойские дайки встречены среди описанных находок долеритов мезозойского возраста (Hotten, 1993, 1995; Spaeth et al., 1995). Единственным доказательством принадлежности к феррарскому магматизму в этом случае остается независимое определение абсолютного возраста конкретного проявления базитов.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Валовые составы базальтов (табл. 1, приложение) определены рентгено-флюоресцентным методом в ГЕОХИ РАН на спектрометре AXIOS Advanced (PANalytical B.V.). Прибор оснащен рентгеновской трубкой с Rh анодом, мощностью 3 kW сканирующим каналом с кристаллами-анализаторами (PE-002-C, PX-1, GeIII-C, LIF-200, LIF-220) и детектирующим устройством. Пробы для анализа были изготовлены прессованием в таблетки диаметром 20 мм растертого до 200 меш исходного материала весом 300 мг с добавлением в качестве связывающего вещества полистирола в соотношении 5 : 1. Из отдельной навески определялась “потеря при прокаливании”.

Содержание литофильных элементов определялось в Центральной Аналитической Лаборатории ГЕОХИ РАН (Москва) по оригинальной методике разложения геологических проб массой 100 мг в открытой системе (Колотов и др., 2020). В работе использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой XSeries II (Thermo Scientific) Для верификации процедуры анализа использовались стандартные образцы базальтов (BHVO-2, VIR-1, BCR-2). Долговременная воспроизводимость анализа для большинства элементов достигала 2–5%, для тугоплавких металлов (Mo, W, Ta), Cd и Cs 5–7%, редкоземельных элементов 5–10%.

Изотопный состав Sr, Nd и Pb в породах определялся в Центре изотопных исследований ФГБУ “ВСЕГЕИ” (С.-Петербург, табл. 4, приложение). Химическая сепарация элементов осуществлялась хроматографическим методом на ионообменных колонках. Бланки (холостой опыт) при проведении анализов не превышали 0.01 и 0.1 нг для Rb и Sr, и 0.02 нг для Sm, Nd, и 0.01 нг для Pb. Содержания элементов определялись методом изотопного разбавления с добавлением калиброванного изотопного трассера по ранее опубликованной методике (Лучицкая и др., 2017). Измерения изотопного состава элементов проводились на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре TRITON (Thermo Scientific) в статиче-

ском режиме регистрации масс-спектров. Для нормализации измеренных изотопных отношений использовались природные значения отношений $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 8.375209 и $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 0.7219. Изотопный состав международных стандартов в процессе аналитических сессий соответствовал: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$: 0.512109 ± 0.000006 (JNdi-1), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.710225 ± 12 (SRM-987), $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 16.913 ± 0.001 , $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.451 ± 0.001 , $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 36.594 ± 0.001 (SRM-981).

Датирование единичных зерен бадделита из образца (48Г) долерита дайки гор Шеклтон (табл. 3, приложение) производилось локальным U-Th-Pb изотопным методом на вторично-ионном масс-спектрометре SHRIMP-II в ЦИИ ФГБУ “ВСЕГЕИ” по ранее разработанной и описанной методике (Rodionov et al., 2012). Интенсивность первичного пучка молекулярных отрицательно заряженных ионов кислорода составляла 4 нА, при этом диаметр аналитического пятна на поверхности зерен бадделита достигал 25 мкм. Обработка полученных данных осуществлялась в программе SQUID-1.0 (Ludwig, 2001), а построение графиков с конкордией — с применением ISOPLOT/EX (Ludwig, 2013). Измерения проводились относительно стандарта бадделита “Phalaborwa” с известным изотопным отношением $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ равным 0.37652, что соответствует возрасту 2060 млн лет. Коррекция измеренных изотопных отношений на состав и содержание нерадиогенного свинца производилась по измеренному ^{208}Pb изотопу и современному изотопному составу свинца согласно модели Стейси-Крампера (Stacey, Kramers, 1975).

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПРОВИНЦИИ ФЕРРАР И ОСОБЕННОСТИ МАГМАТИЗМА

Магматическая провинция Феррар, в сегодняшних географических координатах протягивающаяся от Земли Котса через Трансантарктические горы до Земли Виктории и Земли Георга V и далее в Юго-Восточную Австралию и Новую Зеландию (Kyle, 1980; Kyle et al., 1981; Elliot, Fleming, 2004, 2008; Hergt et al., 1989, 1991; Mortimer et al., 1995), была сформирована 183 млн лет назад практически синхронно с проявлением магматизма в провинции Кару (Южная Африка) и на Земле Королевы Мод (Восточная Антарктида). Это позволяет связать эти события с воздействием крупного суперплюма Кару на юго-западную часть палеоконтинента Гондвана (Heimann et al., 1994; Encarnacion et al., 1996; Duncan et al., 1997; Fleming et al., 1997; Minor, Mukasa, 1997; Riley, Knight, 2001; Riley et al., 2005; 2006). При этом провинция Феррар пересекает регионы с различным тектоническим строением и возрастом земной коры. Так горы Терон и Шеклтон сложены

преимущественно архейскими и протерозойскими метаморфическими комплексами кристаллического щита Восточной Антарктиды (Leat et al., 2005; Will et al., 2009), тогда как Трансантарктические горы и юго-восточная Австралия комплексами раннепалеозойского подвижного пояса (Elliot, 2013).

Общий объем изверженных магм в пределах Антарктиды оценивается приблизительно в 200000 км³ (Leat, 2008; Dalziel, 2013). Магматическая провинция Феррар сформировалась практически одновременно, менее чем за 0.4 млн лет (средний возраст 182.7 млн лет, Burgess et al., 2015; Ivanov et al., 2017; Elliot, Fleming, 2018), на всей площади проявления и включает в свой состав эффузивные и интрузивные образования. Юрский магматизм Трансантарктических гор представлен силлами и дайками (долериты Феррар), внедренными в палеозойскую (платформенную) осадочную толщу (Riley, Knight, 2001; Elliot, Fleming, 2004), а также лавовыми потоками, и расслоенными интрузиями. Наиболее изученным и хорошо опробованным районом провинции Феррар является расслоенный интрузив горы Дюфек в горах Пенсакола, общая площадь которого составляет 34000 км² (Semenov et al., 2014). Другим представительным районом являются горы Терон на Земле Котса (Leat et al., 2005, рис. 1). Далее на юг магматизм распространяется вдоль Трансантарктических гор, образуя отдельные магматические провинции в районе Сухих Долин и на самом южном окончании – в районе Земли Королевы Виктории и Георга V. Остальные находки мезозойских пород единичны, хотя и важны для понимания характера распространения мезозойского магматизма в провинции Феррар. При отсутствии надежных данных о возрасте, говорить об их принадлежности к тому или иному проявлению плюмового магматизма преждевременно. Так, при детальном исследовании возраст даек долеритового состава гор Шеклтон (г. Гасс) оказался не мезозойским, как предполагалось ранее (Spraeth et al., 1995), а раннеордовикским, 500 млн лет (табл. 3, рис. приложение), что указывает на их образование в росскую орогению (Vogel, Miller, 2004).

Относительное положение изученных образцов провинции Феррар показано на рисунке 1, а результаты силикатного анализа и содержание редких элементов приведены в табл. 1 (приложение).

Ранее были установлены основные характерные черты магматизма провинции Феррар, в частности, широкое распространение двух типов магм – высоко- и низкокремнистых (Antonini et al., 1999; Kyle, 1980; Hergt, 2000). По возрасту и общему химическому составу они сходны с низкотитанистыми базальтами плюма Кару, развитыми на юге Африки и в горных системах Земли

Королевы Мод (Восточная Антарктида), но существенно отличаются изотопными характеристиками, прежде всего, радиогенным составом стронция (Compston et al., 1968; Elliot, Fleming, 2018; Encarnacion et al., 1996; Faure et al., 1991; Melusso et al., 2014; Riley et al., 2006; Storey et al., 2013).

Сравнение составов магм трех провинций: Земли Королевы Мод (ЗКМ), Кару и Феррар, связанных с плюмом, которое мы выполнили на основе общих выборок по литературным данным, показало, что все магмы близки по вариациям основных компонент (рис. 2). Вариации содержания MgO находятся в интервале 0.1–20 мас. % (рис. 2а), CaO: 2–13 мас. % (рис. 2б), FeO: 7–20 мас. % (образцы феррарских долеритов имеют и более низкие содержания до 4 мас. %, рис. 2г). В тоже время, как ранее и отмечалось (Ellam, Cox, 1991; Luttinen et al., 2010; Riley et al., 2005), для магматитов провинций Кару и ЗКМ существуют некоторые региональные особенности. Так, для провинции Кару типичным является проявление двух типов магм: высоко- и низкотитанистых (Jourdan et al., 2007; Hastie et al., 2014; Luttinen 2018; Меланхолина, Сушевская, 2019), что отражено на графиках рис. 2 (рис. 2а и 2б). При этом в районе ЗКМ расплавы высокотитанистых разновидностей распространены локально. Феррарские магматиты относятся к низко-Ti разновидностям. Причем их первичные расплавы, согласно трендам дифференциации рис. 2, по содержанию титана наиболее обедненные. Это может указывать на более деплетированный характер источника, испытавшего предшествующее плавление. В тоже время большая часть изученных образцов феррарских магматитов содержит повышенные количества калия по сравнению с мезозойскими базальтами восточной Антарктиды и южной Африки. Лишь незначительное количество образцов пород можно отнести к высококремнистым в пределах провинции Феррар, остальные представляют собой типичные толеиты с содержанием 50–55 мас. % SiO₂ (рис. 2в), как и расплавы провинций ЗКМ и Кару. Хорошо проявленный тренд фракционирования от толеитов до андезитов с увеличением SiO₂ свидетельствует о длительной кристаллизации в условиях промежуточных очагов.

На эти же графики, для сравнения и выявления особенностей, нанесены и составы древних базальтов провинции Феррар, из районов гор Крауль и Шеклтон (Spraeth et al., 1995), и таблицы 1 (приложение). Несмотря на то, что древние базальтоиды имеют возраст 500–1000 млн лет, даже по содержанию K₂O их составы незначительно отличаются от мезозойских магм. Они попадают в основное поле составов мезозойских магм провинций Кару – ЗКМ, что указывает на определенное сходство их источника и условий форми-

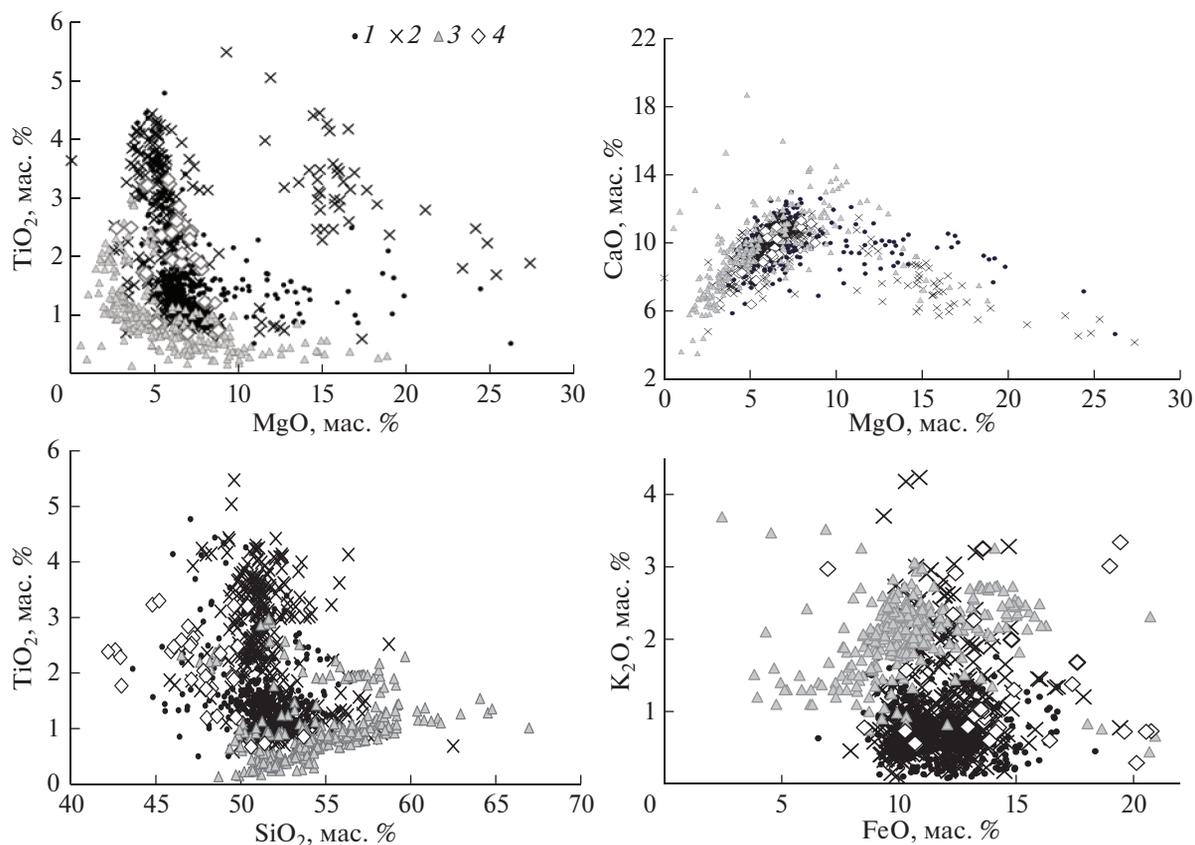


Рис. 2. Сравнительная характеристика магматизма провинции Кару (Южная Африка), Земли Королевы Мод и провинции Феррар (Восточная Антарктида), связанного с распространением мезозойского плюма Кару–Мод.

1 – магмы ЗКМ, 2 – провинции Кару, 3 – провинции Феррар, 4 – древние дайки. Составы даек, распространенных в пределах провинции Феррар, приведены по данным работ (Antonini, et al., 1999; Brewer et al., 1992, 1996; Brotzu et al., 1988; Compston et al., 1968; Demarchi et al., 2001; Elliot et al., 1995; 1999; Faure et al., 1974, 1982, 1991; Fleck et al., 1977; Fleming et al., 1992, 1995, 1997; Foland et al., 1993; Ford, Kistler, 1980; Gunn, 1966; Heimann et al., 1994; Hergt et al., 1989; Hoers et al., 1980, 1989; Hornig, 1993; Kyle, 1980; Melluso et al., 2014; Mensing et al., 1991, 1996; Molzahn et al., 1996; Riley et al., 2001; Semenov et al., 2014; Sidcers, Elliot, 1985; Sung et al., 2019; Zavala et al., 2011; Zieg, Marsh, 2012; Spaeth et al., 1993) и табл. 1 (приложение).

рования. В то же время от мезозойских магм провинции Феррар древние расплавы отличаются более высокими содержаниями титана. Сходство составов древних и молодых долеритов в пределах этой провинции может свидетельствовать о близкой геодинамической обстановке формирования литосферной мантии после распада Родинии в условиях зарождения зоны субдукции на юго-восточной окраине Гондваны (Dalziel et al., 2013; Jordan, Becker, 2018).

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРРАРСКИХ МАГМ

Вариации нормированных к составу примитивной мантии содержаний литофильных элементов в изученных образцах из провинции Феррар на рис. 3 показаны в сравнении с аналогичными характеристиками базальтов провинций ЗКМ и Кару (Luttinen, 2018) На графике 3а приведены

спектры распределения элементов, как для мезозойских магматитов, так и для более древних, и хорошо видно принципиальное сходство этих распределений. Средняя величина нормированных отношений $(Nb/Ta)_n$, $(Nb/Th)_n$ и $(La/Lu)_n$ для древних магматитов 0.6, 0.45, 3.72, а для мезозойских – 0.75, 0.23 и 3.37, соответственно. Такие же соотношения получены и для долеритов гор Шеклтон, где помимо протерозойских даек были изучены и мезозойские (Spaeth et al., 1995).

К особенностям спектров распределения элементов феррарских магм, как древних, так и мезозойских, можно отнести обогащение несовместимыми литофильными элементами: величина отношения $(La/Lu)_n$ в среднем составляет 3.37 (127 анализов). Спецификой спектров является и отчетливая Nb–Ta отрицательная аномалия, характерная для пород трапповых формаций и субдукционных магм (Wang et al., 2016; Zheng et al., 2020). Надо подчеркнуть, что подоб-

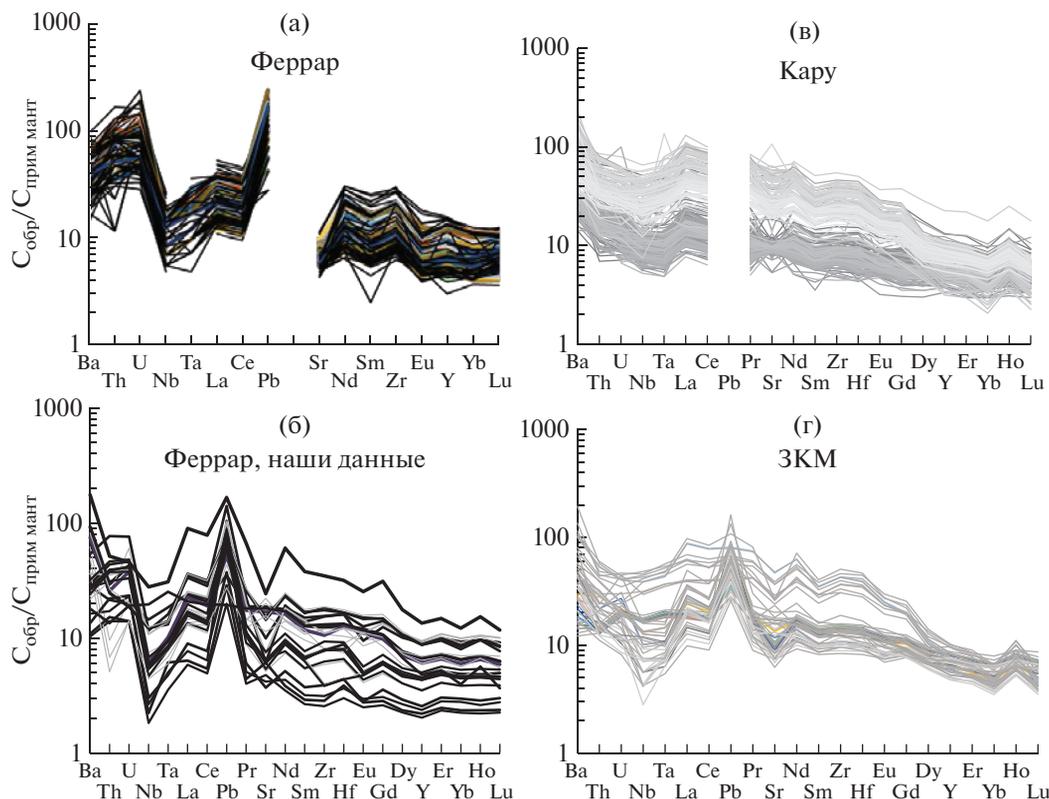


Рис. 3. Вариации содержания литофильных элементов, нормированных к составу примитивной мантии по (McDonough, Sun, 1995), в изученных образцах (табл. 1) в сравнении с составами базальтов ЗКМ и Кару. Составы базальтов провинции Феррар по литературным данным (а) и по данным табл. 1 (б). Более жирными линиями отмечены базальты мезозойского возраста. Составы базальтов провинций Кару (в) и ЗКМ (г) по (Luttinen, 2018).

ный характер распределения типичен и для состава большинства образцов базальтов провинций Кару (300 анализов) и ЗКМ (200 анализов) (рис. 3б и 3в). Средние значения нормированных отношений $(Nb/Ta)_n$, $(Nb/Th)_n$ и $(La/Lu)_n$ для выборки феррарских базальтов и базальтов провинции Кару и ЗКМ близки между собой: 0.63, 0.91, 7.01, и 0.89, 0.75, 5.89, соответственно (ср. феррарские: 0.75, 0.23, и 3.37). Возможно, тем не менее, плюмовые магмы провинций ЗКМ и Кару более обогащенные, так величины отношения $(La/Lu)_n$ в 1.5–2 раза превышают значения характерные для базальтов провинции Феррар. В тоже время среди мезозойских базитов ЗКМ встречены магмы с высокими значениями отношения Nb/Ta, которые не имеют подобной тенденции и отрицательной Nb–Ta аномалии (Luttinen, Furnes, 2000; Luttinen, 2018; Сушевская и др. 2019). Такие расплавы пространственно связывались с центральной областью плюма (Сушевская и др., 2021).

На рис. 4 приведены корреляционные диаграммы для отдельных элементов и характеристических отношений, которые позволяют оценить специфику источников первичных расплавов феррарских базальтов. Так, на диаграммах

типа Ce/Y–Zr/Nb, Ce/Pb–Ce, и La/Ba–La/Nb (рис. 4а, 4б, 4г) хорошо видно, что по содержанию Zr и Ce магмы всех трех провинций близки и образуют поле, вариации в пределах которого связаны с меняющейся степенью и глубиной плавления источника, и литосферной контаминацией (Ce/Y vs Zr/Nb и La/Ba vs La/Nb). На корреляционной диаграмме Ce/Pb–Ce (рис. 4б) составы всех магм находятся ниже области составов магм астеносферных источников (Hofmann, 1997) и попадают в поле магм, связанных с плавлением ниже- и верхнекоровых источников, что на графике в координатах La/Ba–La/Nb сопровождается более низкими значениями La/Ba и повышенными величинами отношения La/Nb (рис. 4г).

Основное геохимическое отличие мезозойских базальтов провинции Феррар – повышенные содержания U, что проявляется и на бинарном графике зависимости вариаций содержания U и Zr (рис. 4з), и пониженные величины отношения TiO_2/Yb (рис. 4ж). На диаграммах в координатах отношений элементов, типа Th/Yb–Nb/Yb и Nb/U–Nb (рис. 4в и 4е), эти особенности состава выражены особенно наглядно. Элементное отношение Nb к U было предложено использовать для

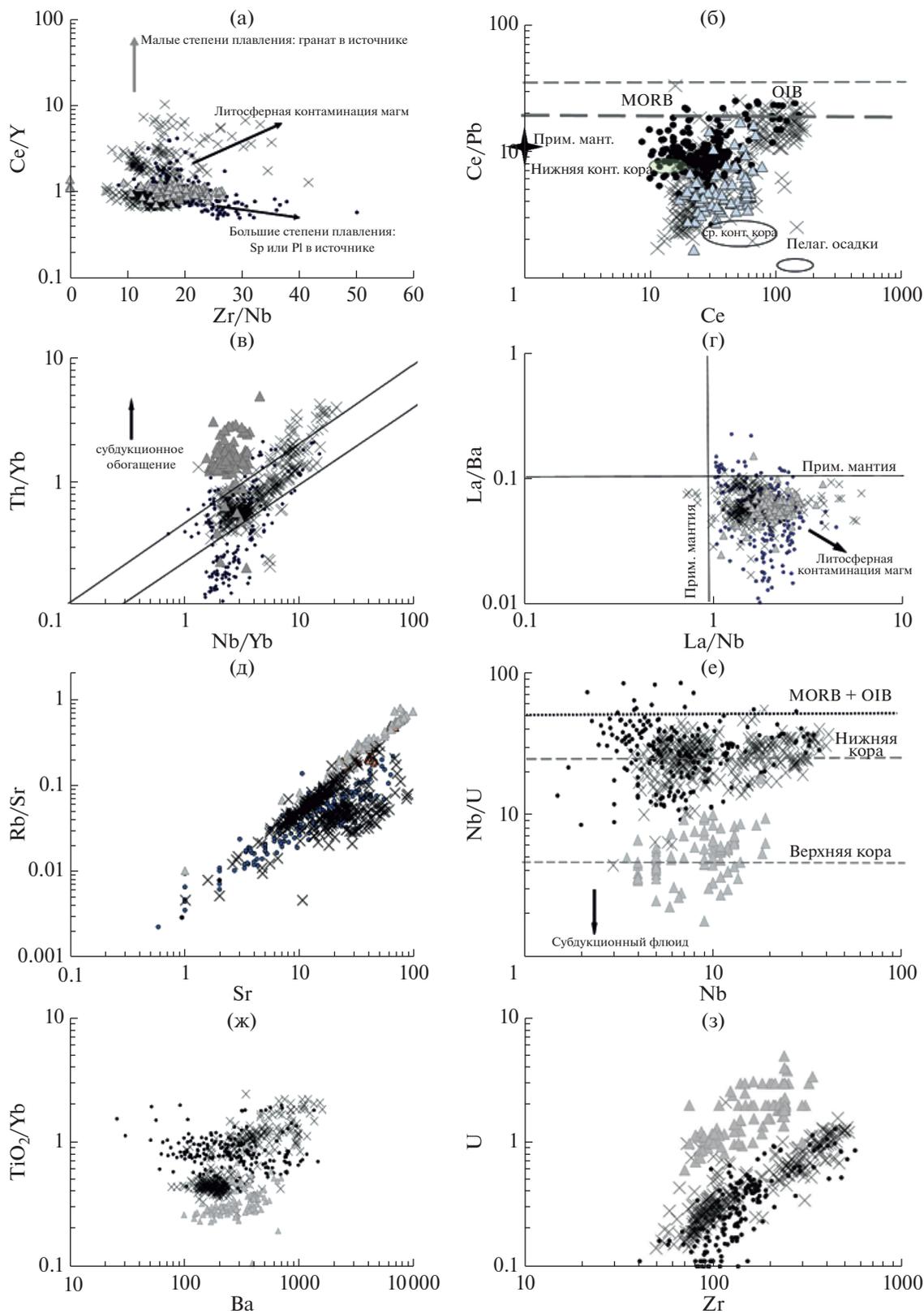


Рис. 4. Корреляционные зависимости характеристических отношений литофильных элементов, позволяющие идентифицировать обогащенный компонент в траповых магмах. Условные обозначения идентичны рис. 2.

характеристики источника расплавов (Hofmann, 2003), так как близость коэффициентов распределения этих элементов делает это отношение инертным к процессам кристаллизационного фракционирования расплавов (рис. 4е). Несмотря на возможные вторичные изменения, которые в пределах континентальных областей Антарктиды и Африки, так или иначе, проявлены, для траппов провинций Кару и ЗКМ величина отношения Nb/U в среднем около 25 и близка среднему значению для пород нижней коры (Rudnick, Gao, 2014). В то же время величина этого отношения для базальтов провинции Феррар варьирует от 2 до 10, что сопоставимо с различными оценками среднего состава верхней и континентальной коры в целом (8 – для континентальной коры, и 3–5 для верхней коры; Collerson, Kamber, 1999; Carpentier et al., 2013; McLennan, 2001; Rudnick, Gao, 2014), причем, чем более молодая кора, и более проявлено метасоматическое воздействие субдукционного флюида, тем эта величина меньше (Bebout, 2014; Bebout, Penniston-Dorland, 2016; Carpentier et al., 2013). Также о наличии субдукционного компонента свидетельствуют повышенные значения Th/Yb отношения при данных величинах Nb/Yb (рис. 4в). Аналогичные зависимости отмечаются и на диаграмме в координатах Rb/Sr vs Sr (рис. 4д), где повышенные содержания рубидия по сравнению со стронцием коррелируют с привнесением корового компонента (Hofmann, 2003; Keleman et al., 2014; Plank, 2014).

ИЗОТОПНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕРРАРСКИХ МАГМ

При сравнении изотопного состава Sr, Nd, и Pb мезозойских базитов, очевидно, что базальты провинции Феррар отличаются в целом от состава магм провинции Кару и ЗКМ (рис. 5 и 6) повышенными значениями отношений изотопов Pb и Sr, и пониженными Nd. Средние величины отношений, характеризующие изотопный состав магм провинции Феррар, следующие: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$: 0.5124, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.712, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18.5, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.6, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 38.5. Более того, вариации состава магм провинции Феррар образуют протяженное поле на диаграммах в координатах изотопных отношений, крайний компонент, которого имеет повышенные значения отношений изотопов $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 20.5, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.7, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 40.3, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.716 и пониженные $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$: 0.5122 (рис. 5 и 6а). Изотопный состав изученных нами образцов долеритов мезозойского возраста из района Сухих Долин (рис. 1; табл. 2, приложение) находится в центральной части поля изотопных составов феррарских магм. Наименее радиогенные составы магм провинции Феррар сравнимы с наиболее обогащенными составами базальтов провинций Кару–ЗКМ (рис. 5). Несмотря на

установленную изотопную гетерогенность магматизма провинций Кару и ЗКМ (Heinonen et al., 2010, 2014, 2016; Jourdan et al., 2007; Luttinen et al., 1998, 2015; Natali et al., 2017; Neumann et al., 2011; Riley et al., 2005; Сушевская и др., 2019, 2021), менее проявленную для последней, базальты Кару–Мод образуют более компактное поле вариаций состава по сравнению с составами мезозойских магм провинции Феррар. В изотопном составе ранее изученных в пределах северной части провинции Феррар магнезиальных лампрофиров (Riley et al., 2003) обнаружена изотопная метка глубинной метасоматизированной мантии, по составу близкая НМУ компоненту, которая отличает их от феррарских магм. Тренд на диаграмме в координатах $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, связанный с увеличением доли радиогенного Sr в расплавах и повышением величины изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, обусловлен увеличением доли флюидной составляющей в источнике, что не типично для источника расплавов лампрофиров (рис. 5а).

Древние долериты, начальные составы которых были пересчитаны на соответствующий возраст (образцы 48в и 48г горы Шеклтон – 510 млн лет (наши данные); 181-5 и 4з нунатаки Литлвуд и Бертраб, Земля Котса – 1000 млн лет (Gose et al., 1997; Kleinschmidt, Boger, 2009); 219-2 хребет Аргентина в горах Пенсакола – 510 млн лет (Rowell et al., 2001)) и нанесены на те же графики в координатах изотопных отношений, имеют изотопные характеристики близкие к низкотитанистым разновидностям магм Кару и отличаются по этим параметрам от большинства феррарских базальтов (рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пространственно-временные особенности феррарской изверженной провинции. Феррарская изверженная провинция отличается от других известных магматических провинций линейно вытянутой структурой, протягивающейся более чем на 3000 км, и отсутствием значительных дайковых полей, что может отражать специфику распространения плюма в пределах Антарктической окраины (Fleming et al., 1995; Elliot et al., 1999). Характерной особенностью магматизма, связанного с плюмом Кару–Мод, является относительная длительность его проявления: от 188 до 160 млн лет назад (Storey et al., 2013). При этом пик активности в Африканской области распространения плюма приходится на узкий интервал времени 183–182 млн лет назад, тогда как основная вулканическая активность в Антарктическом секторе охватывает значительно более широкий интервал времени: 184–178 млн лет назад (Duncan et al., 1997; Jourdan et al., 2007; Luttinen et al., 2015). Однако, комплексное прецезионное датирование циркона и бадделита (U–Pb метод) из габброидов силлов, внедрившихся в осадочный бассейн Кару в

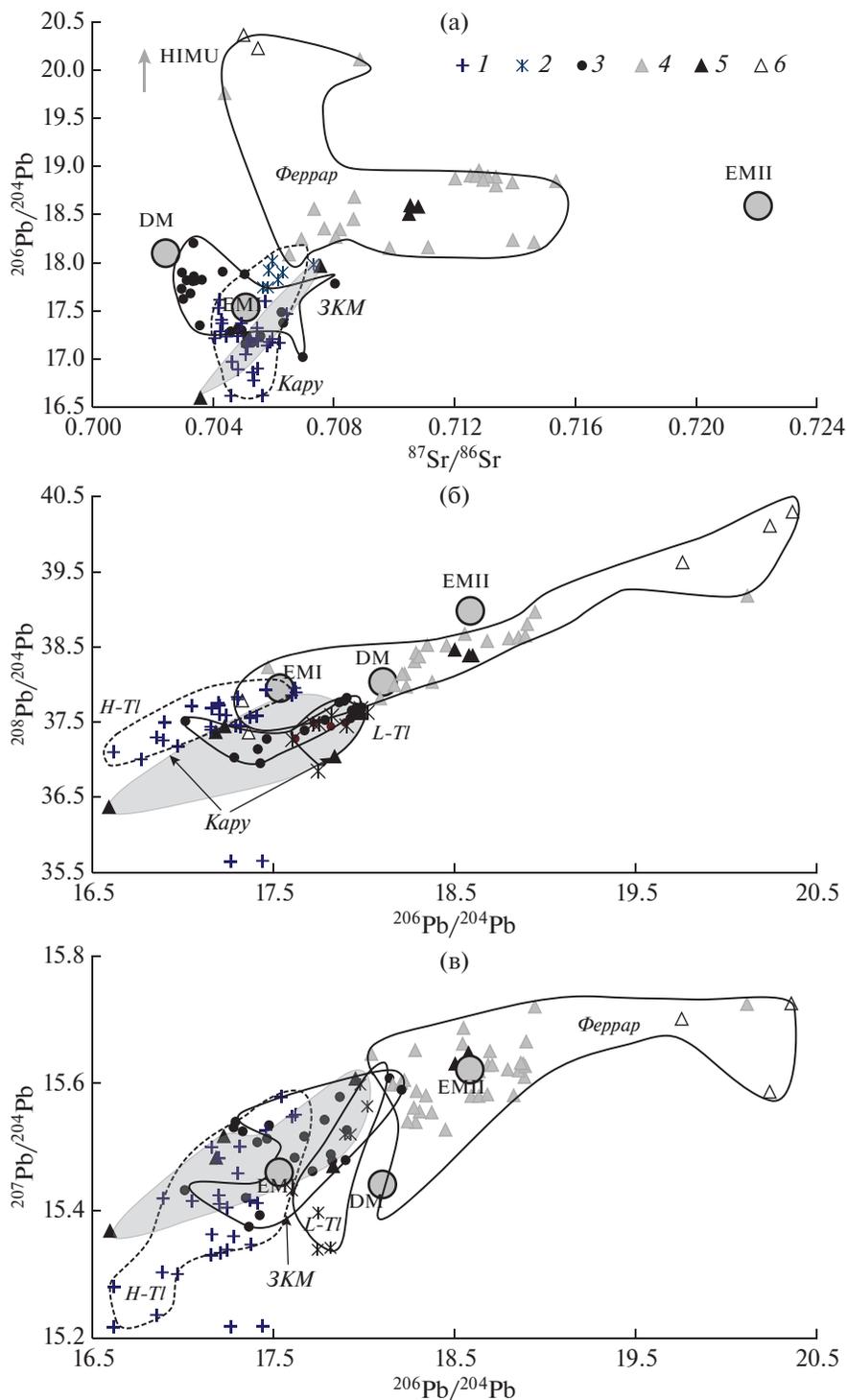


Рис. 5. Вариации изотопного состава Pb, Nd и Sr в магмах, связанных с плюмом Кару–Мод. Магматические породы провинции Кару: низко-титанистый тип магм (1), высоко-титанистый тип (2); Земли Королевы Мод (3); провинции Феррар: по литературным данным (4), по данным табл. 1 – (5); магнезиальные лампрофиды центральной части провинции (6) по (Riley et al., 2003). Серыми кружками показаны модельные мантийные источники по (Armienti, Longo, 2011). Полями показаны отдельные провинции. Серым полем очерчены изотопные значения древних даек феррарской провинции (табл. 1, 3, приложение). Данные пересчитаны на соответствующий возраст излияния.

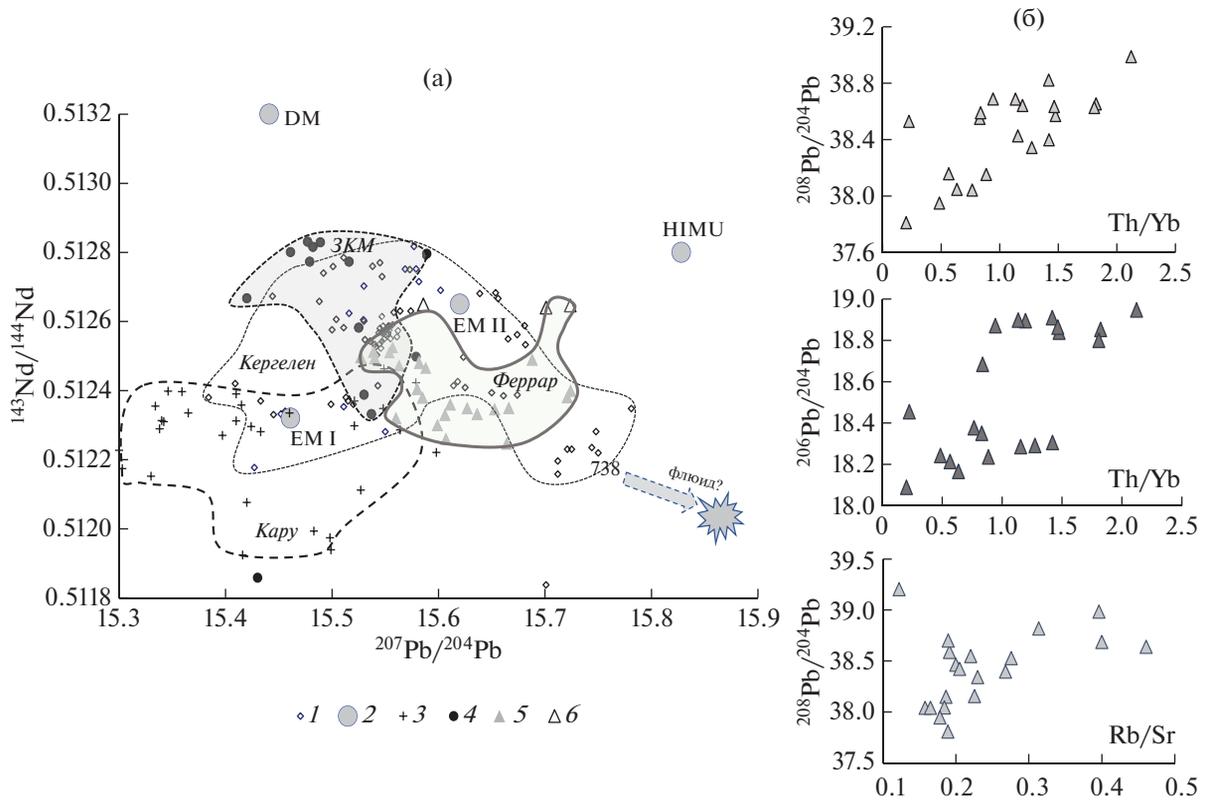


Рис. 6. Изотопная характеристика магм провинции Феррар. (а) вариации $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в магмах провинции Кару, Земли Королевы Мод и Феррар; 1 – магматические породы, связанные с Кергелен-плюмом; 2 – модельные мантийные источники по (Armienti, Longo, 2011); магматические породы: связанные с плюмом Кару-Мод в пределах Африки (Кару) – 3, Земли Королевы Мод – 4, Феррар – 5; магнезиальные лампрофиры центральной части провинции Феррар по (Riley et al., 2003) – 6. Данные пересчитаны на соответствующий возраст их излияния. (б) корреляция $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и Th/Yb и Rb/Sr в феррарских базальтах, для оценки возможной примеси флюидного компонента в литосферном источнике магм.

южной части провинции (Лесото), при корреляции с наиболее точными возрастными данными ^{40}Ar – ^{39}Ar метода по плагиоклазу свидетельствует, что длительность основного магматического импульса в Южной Африке (образование комплекса силлов) не превышала 320 ± 180 тыс лет, а сама интрузия сформировалась между 183.4 и 183.0 млн лет назад (Greber et al., 2020). А это, в свою очередь, означает, что формирование магматической провинции Кару предшествовало (по крайней мере, на 460 тыс лет раньше) проявлению магматизма в провинции Феррар. Как уже и указывалось выше, феррарская магматическая провинция согласно U-Pb датированию по циркону и ^{40}Ar – ^{39}Ar по плагиоклазу (Encarnacion et al., 1996; Fleming et al., 1997; Minog and Mukasa, 1997), на всем своем протяжении сформировалась менее, чем за 350 тыс лет, 182.779 ± 0.045 млн лет назад (от расслоенной базитовой интрузии массива Дюфек на северо-западе: 182.65 ± 0.03 млн лет назад, до долеритовых силлов Тасмании на юго-востоке: 182.54 ± 0.06 млн лет Burgess et al., 2015; Elliot, Fleming, 2018; Ivanov et al.,

2017). Вместе с тем, необходимо отметить, что в обеих провинциях более кислый и щелочной магматизм поздних стадий развития плюма (например, сиенитовый плутон в регионе Мвенези, Южная Африка, или щелочной нефелин-сиенитовый комплекс массива Страумсвола, Свердрупфьелла, и секущие его базитовые дайки ЗКМ, или кремнистый магматизм Трансантарктических гор) датируется существенно меньшими возрастными: от 176.84 ± 0.06 до 176.6 ± 1.8 млн лет назад, что указывает на длительную плюмовую активность не менее 6.5 млн лет (Greber et al., 2020). Таким образом, синхронность формирования лав феррарской провинции, и совпадение по времени образования с главным этапом магматизма провинции Кару юго-восточной Африки и Земли Королевы Мод восточной Антарктиды (ЗКМ), подчеркивает уникальные особенности развития плюма Кару–Мод.

Геохимические особенности феррарской изверженной провинции. Как указывалось ранее, провинция Феррар пересекает регионы с различным

тектоническим строением и возрастом земной коры. И если горы Терон и Шеклтон сложены преимущественно архейскими и протерозойскими метаморфическими комплексами кристаллического щита Восточной Антарктиды (Leat et al., 2005; Will et al., 2009), то Трансантарктические горы, Тасмания и юго-восточная Австралия — комплексами раннепалеозойского подвижного пояса (Elliot, 2013). При этом каких-либо заметных различий в составе мезозойских базальтоидов не наблюдалось. Сравнительное изучение состава, характера распространения и возраста древних и мезозойских мафических даек было проведено ранее в районе гор Шеклтон (20°–30° з.д., 80°–81° ю.ш.) и позволило авторам (Hotten, 1993, 1995; Spaeth et al., 1995), несмотря на более широкое распространение даек возраста 500–1300 млн лет, обнаружить на севере провинции дайки мезозойского возраста, которые сопоставимы с возрастом и составом магматитов феррарской провинции. Изученные нами образцы долеритовых даек из этого района оказались более древними (510 млн лет), синхронными с возрастом Росского орогенеза (Spaeth et al., 1995), а генезис связан с плавлением древней литосферы Гондваны. Сравнение состава литофильных элементов и изотопных характеристик этих образцов и более древних базитов (таблицы приложения) с соответствующими характеристиками мезозойских долеритов позволило выявить отличия и специфику более позднего магматизма в пределах феррарской провинции.

Сравнение геохимических характеристик магматизма провинций Кару, ЗКМ и Феррар показало, что составы магматических расплавов, в целом, близки между собой, что может указывать на относительное сходство условий их образования и близкий состав магматического источника. Таким источником, вероятно, является метасоматизированная литосферная мантия восточной Гондваны. В то же время магматиты феррарской провинции характеризуются преимущественным распространением магм обедненных титаном и обогащенных калием по сравнению с базальтами провинций Кару и ЗКМ (рис. 2). Вариации нормированных к примитивной мантии литофильных элементов с отчетливыми отрицательными Nb и Ta аномалиями также близки для источников магм всех трех провинций, и различаются лишь степенью обогащения при дифференциации. Такими же особенностями обладают и магмы древних даек, образовавшиеся в пределах провинции Феррар 500–1000 млн лет назад, источником которых была древняя литосфера Гондваны.

Кроме того, ранее было установлено, что с плавлением вещества древней литосферы Гондваны связан и магматизм трапповых провинций восточной Индии, Антарктиды, Австралии, образованных 130 млн лет назад, и магматизм подводных поднятий восточной части Индийского океана, обуслов-

ленный проявлением Кергелен—плюма в пределах открывающегося Индийского океана (Frey et al., 2000; Olierook et al., 2016; Сушевская и др., 2017). Вариации изотопных составов, показанные на рис. 6а в координатах начальных (скорректированных на возраст) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ отношений, магм, связанных с магматической активностью плюмов Кару—Мод и Кергелен, позволяют выявить некоторые особенности формирования магматических провинций. Так для провинции Кару в составе магм отчетливо проявляется влияние древнего источника ЕМ1, тогда как для состава расплавов провинции ЗКМ характерно участие вещества более деплетированного источника, а для магм Кергелен—плюма (оазис Джетти, Восточная Антарктида, провинция Бамбери, Западная Австралия, подводные поднятия Индийского океана — Афанасия Никитина, плато Натуралист) отмечается присутствие разнообразных обогащенных источников (Frey et al., 2000; Olierook et al., 2016; Сушевская и др., 2017). Особое положение на диаграмме занимают базальты глубоководной скважины 738, пробуренной в южной части плато Кергелен, и базальты древних океанических поднятий Натуралист и Брокен, составы которых характеризуются низкими величинами отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0.5122) при повышенных значениях $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (15.75–15.8) (рис. 6а). Для этих магм предполагается присутствие в родоначальном расплаве вещества специфического обогащенного компонента, образованного при плавлении метасоматически измененной древней мантии в пределах плато Кергелен (Сушевская и др., 2017). Изотопный состав базальтов провинции Феррар попадает в поле составов магм Кергелен—плюма, что, возможно, также отражает их связь с плавлением континентальной метасоматизированной мантии Гондваны. Это предположение согласуется и с установленными соотношениями литофильных элементов (рис. 4). В то же время влияние флюида, возможно, субдукционного происхождения, особенно заметно в составе источника расплавов именно феррарской изверженной провинции (Choi et al., 2019). При этом корреляция изотопного состава свинца и величины соотношений Th/Yb и Rb/Sr, свидетельствует, что флюид был обогащен Pb и Yb (рис. 6б), а также, возможно, U и Rb. В процессе субдукции мантия существенно обогащалась по сравнению с деплетированной океанической мантией элементами растворимыми в водосодержащем флюиде: Cs, Rb, U, Sr и Pb, радиогенный состав Pb и Sr которых определялся относительной древностью субдуцируемого материала (Zheng, 2019). Надо отметить, что изотопный состав древних магм, территориально приуроченных к области распространения изверженной провинции Феррар, попадает в поле составов мезозойских вулканитов Кару—ЗКМ, а не феррарских магматитов, т.е.

влияние палеосубдукции на состав формирующихся расплавов ограничивалось предельным временем начала этого процесса 570–530 млн лет назад (Boger, Miller, 2004; Sawood, 2005) и для древних расплавов было незначительным.

Изучение магматических производных плюма Кару–Мод позволило установить геохимическую зональность плюма, отражающую его эволюцию (Heinonen et al., 2010, 2018; Luttinen et al., 2010; Luttinen, 2018; Natali et al., 2017; Сушевская и др., 2021). Пространственная геохимическая зональность платобазальтов определяется, в частности, распространением низко- и высокотитанистых разностей, так низкотитанистые базальты широко представлены в обрамлении провинции. Тогда как высокотитанистые разности и группа высокотитанистых ферропикритов служит маркером центральной, более высокотемпературной части плюма, внедрявшегося в литосферу в районах Нуанетси (Африка) и Альманнрюгген (Земля Королевы Мод, Антарктида) (рис. 7). Подобные высокотитанистые ферропикриты, обогащенные Ti, Fe, и Mg, связаны с плавлением пироксенитового источника и скорее всего фиксируют проникновение поднимающегося (гетерогенного) плюма в верхнекоровые горизонты. Образование пироксенитов в нем могло происходить либо при подъеме собственно гетерогенного плюма, как указывалось в работах (Sobolev et al., 2007; Соболев и др., 2009; Yang et al., 2016)) либо при взаимодействии с основанием литосферы. Многочисленные экспериментальные работы показывают возможность присутствия таких расплавов в различных пропорциях в родоначальных магмах (Lambart et al., 2012; Matzen et al., 2017; Søager et al., 2015; Yang et al., 2016). Появление подобных магм на начальных стадиях активности плюма отражает именно вещественный состав поднимающейся расплавленной плюмовой магмы. Эксперименты по плавлению пироксенитов при давлениях 20–25 кбар показали возможность существования близких по составу к изученным нами образцам расплавов (Lambart et al., 2013, 2016). Причиной возникновения гетерогенности плюмовых магм может быть, как ассимиляция разнообразных коровых пород, так и деламинация корневых частей литосферы при плюмовом воздействии, плавление малых степеней глубинных частей литосферы и последующее смешение различных типов магм в различных пропорциях. Выделить какой-либо один предпочтительный или преобладающий механизм достаточно трудно. Однако детальное изучение магматизма Гавайского архипелага (гавайский плюм развивался и продолжает развиваться в условиях утоненной океанической литосферы) и Сибирских траппов (проявление плюма в условиях утолщенной литосферы) показало, что мантийные плюмы могут нести большое количество фрагментов пироксенитов, плавление которых

фиксируется по геохимическим меткам ликвидусных оливинов (Sobolev et al., 2007; Соболев и др., 2009; Yang et al., 2016). Образование теплового пограничного слоя между относительно холодной истощенной литосферой и горячим ядром мантийной струи не позволяет литосфере прогреться до температуры струи даже в течение 10 млн лет и обеспечить плавление литосферной мантии. Поэтому пироксенит литосферы не может являться источником расплавов массива Альманнрюгген. Более вероятным представляется, что восходящий мантийный плюм уже содержал примесь фрагментов плотной рециклированной океанической коры (Stroncik, Devey, 2011; Day et al., 2009). Появление расплавов, обогащенных Ti, Fe, и Mg, связано с плавлением пироксенитового источника, что должно происходить на ранней стадии внедрения плюма, в противном случае эти расплавы смешивались бы с расплавами, производными перидотитовой мантии.

Прямое наблюдение таких расплавов является редкой возможностью, поскольку внедрившиеся плюмовые магмы обычно представляют собой производные плавления литосферной мантии, измененной и метасоматизированной (Меланхолина, Сушевская, 2019). В образовании плюмовых магм в пределах Антарктиды и Африки участвуют близкие по составам главных и редких компонентов литосферные источники. Различия в составе их производных — низко- и высоко-Ti магмах, в пределах провинции Кару связаны с глубиной и степенью плавления этих источников (Heinonen et al., 2013; Jourdan et al., 2007; Riley et al., 2005). Геохимические отличия источников расплавов провинции Феррар связаны, прежде всего, с тем, что литосфера Восточной Антарктиды вдоль Трансантарктических гор испытывала интенсивное воздействие процессов субдукции одновременно с влиянием плюма Кару–Мод, формирующим провинцию 183–182 млн лет назад (Choi et al., 2019; Leat, 2013).

Источником мезозойских плюмов Гондваны и современных горячих точек в южной части Индийского и Атлантического океанов предположительно является горячая область на границе внешнего ядра и мантии, оконтуренная по пониженным скоростям поперечных волн и известная в литературе, как “крупная провинция низких скоростей поперечных волн — Large Low-Shear-Velocity Province, LLSVP” (Burke et al., 2008; Davaille, Romanowicz, 2020; Torsvik, Cocks, 2013). Африканская низкоскоростная провинция (“Тузоз”) характеризуется неправильными очертаниями в плане и чрезвычайно неровной конусообразной в поперечном сечении скоростью поперечных волн во внутренних ее частях отклоняются от средних значений до 2.9%, что может указывать на разогретое состояние материала (Burke et al., 2008; Torsvik et al., 2006). Палеомагнитные данные и,

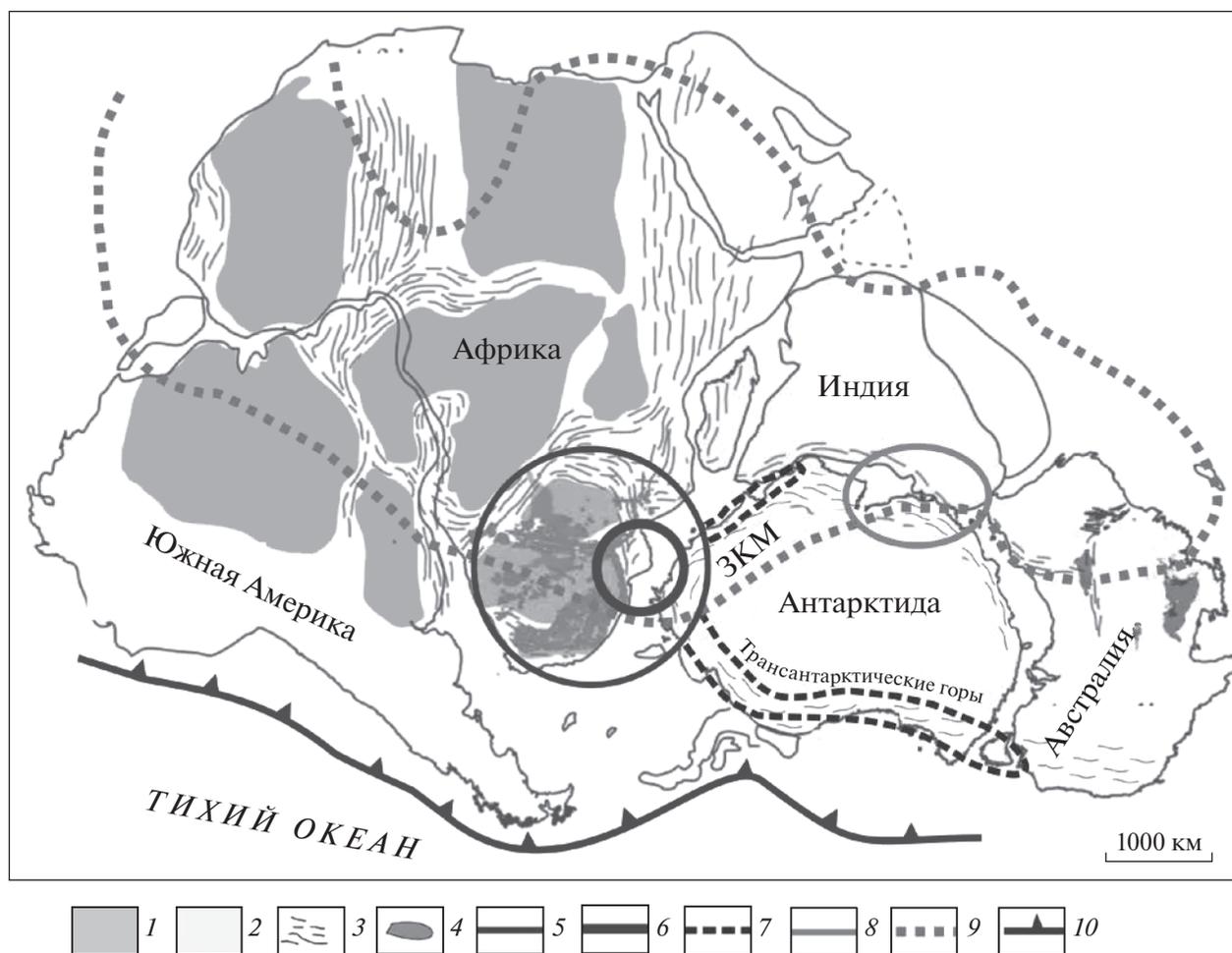


Рис. 7. Реконструкция Гондваны по (Gray et al., 2008 с изменениями и дополнениями) и развитие мезозойских мантийных плюмов 180–110 млн лет назад

1–2 – архейско–мезопротерозойские кратоны Западной Гондваны (1) и Восточной Гондваны (2), 3 – мезопротерозойские – раннепалеозойские орогены, 4 – магматические комплексы провинции Кару, 5 – область проявления мантийного плюма Кару–Мод (183–170 млн лет назад), 6 – центральная (наиболее горячая) часть плюма Кару–Мод, 7 – мегаапофизы, связанные с внедрением плюма Кару–Мод; 8 – область проявления мантийного плюма Кергелен (136 – 110 млн лет назад), 9 – проекция на поверхность крупной провинции низких скоростей поперечных волн в нижней мантии, 10 – зона палеосубдукции. ЗКМ – Земля Королевы Мод.

расчитанные на их основе палеорекострукции, указывают, что как мезо–кайнозойские, так и палеозойские крупные изверженные провинции проецируются радиально вниз на низкоскоростные участки в зоне D", образуя кольцо по их краям (Torsvik, Cocks, 2013). При этом мезозойские провинции располагаются над южной и центральной частями Африканской LLSVP, а палеозойские – почти исключительно на севере (Burke et al., 2008; Torsvik et al., 2006, 2016). Считается, что внедрение мезозойских плюмов и, соответственно, связанный с ними магматизм (в том числе, кимберлитовый) приурочены к краям этой провинции (горячей области нижней мантии (Torsvik, Cocks, 2013); рис. 7). Над центральной частью Африканской LLSVP на протяжении 200 млн лет сохранялось стационарное положение

Африканского континента (Burke et al., 2008). Важным представляется, что вблизи Африканской LLSVP фиксируется наличие высокоскоростных субдуцированных пластин и их фрагментов, образующих, так называемые, “кладбища плит” (slab graveyard, Van der Meer et al., 2018). Существование области LLSVP Тузо под Африкой в течение длительного интервала времени может являться главным фактором термальной, магматической и структурной эволюции южной части Гондваны и последующего образования океанических областей (Меланхолина, 2021; Torsvik, Cocks, 2013). Существенную роль при образовании плюмовых магм провинции Феррар играла и долгоживущая тихоокеанская палеосубдукционная зона (Sawood, 2005; Choi et al., 2019). Как отмечалось, магматическая провинция Феррар

пространственно развивалась субпараллельно древней тихоокеанской окраине Гондваны (Hergt et al., 1991), по мнению многих исследователей, сопоставимой с кембрий-ордовикским орогеном Росса (Storey et al., 2013; Hagen-Peter, Cottle, 2016). Практически линейно вытянутая структура магматической провинции Феррар (мегаапофиз), сформированная под воздействием мантийного плюма, отличается от мегаапофиза, протянувшегося вдоль побережья Земли Королевы Мод в восточном направлении и распространявшегося 183–170 млн лет назад от центра плюма до района оазиса Ширмахера (Sushchevskaya, Belyatsky, 2011). При этом очевидно, что на палеореконструкциях на момент формирования провинции Феррар Гондвана находится на фланге горячей области нижней мантии (Тузо) и не имеет с ней прямой связи. Вероятно, образование подобной протяженной магматической провинции, в большей степени может быть обусловлено условиями растяжения, которые возникли в задуговой обстановке тихоокеанской зоны палеосубдукции (Buitter, Torsvik, 2014; Elliot, Fleming, 2004).

В процессе распространения плюма Кару–Мод на восток формировались магматические провинции Антарктиды в районе оазиса Ширмахер (около 170 млн лет назад), ледника и трога Ламберта (130–110 млн лет назад) и в районе горы Гауссберг (50 тыс. лет назад) (Sushchevskaya et al., 2011; Сушевская и др., 2014). Последние провинции связаны уже с активизацией Кергелен–плюма (рис. 7). Возможно, спустя 40–50 млн лет глубинная мантийная конвекция, проявленная под центральной Гондваной (Hassan et al., 2016), распространилась в восточном и западном направлении, образовав крупные, более молодые (130–120 млн лет назад) магматические провинции плато Кергелен (южная часть Индийского океана) и Этендека–Парана (юго-западная Африка, Южная Америка) (Сушевская и др., 2014).

На основании изотопных характеристик и соотношения литофильных элементов было показано (Меланхолина, Сушевская, 2019, и ссылки в ней) – источником первичных расплавов для всех районов проявления плюмового магматизма (провинции Кару, Земли Королевы Мод, и Феррар) является древняя литосфера Гондваны. В различных регионах она претерпевала неоднократное изменение в ранние этапы своего развития и в разной степени была обогащена летучими, литофильными элементами и радиогенными изотопами Sr и Pb. Магматизм, проявленный в пределах Индийского океана и связанный с активным воздействием Кергелен–плюма, также обладает геохимическими метками, характерными для литосферы Антарктиды (Сушевская и др., 2017).

Вместе с тем, образование источников магматических расплавов провинции Феррар происхо-

дило при плавлении метасоматически измененной гондванской мантии вблизи тихоокеанской зоны палеосубдукции, которая окружала южную часть Гондваны. Формирование феррарского магматизма сопровождалось интенсивным взаимодействием зоны субдукции и поднимающегося плюма Кару–Мод (Betts et al., 2012), что и отразилось на составе первичных расплавов провинции Феррар – обогащением крупноионными литофильными элементами, такими как U, Th, и Rb, под действием мантийного флюида (East et al., 2020). На диаграмме в координатах изотопных отношений это проявилось в формировании протяженного поля изменения изотопных составов расплавов, которое значимо отличается от вариаций изотопных отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для источника расплавов провинций Кару и ЗКМ (Jourdan et al., 2007; Luttinen et al., 2015; Luttinen, 2018; Neumann et al., 2011). В отличие от источника магм ЗКМ это поле определяется присутствием вещества обогащенного компонента с повышенной долей радиогенного Sr и Pb. Магмы с близкими характеристиками обогащенного компонента были выявлены в пределах тройного сочленения Буве (южная Атлантика), образованного при расколе Гондваны под воздействием плюма Кару–Мод и дальнейшего отделения Африки от Антарктиды (Сушевская и др., 2003). В процессе неоднократных геодинамических перестроек под регионом южной Атлантики сформировалась (не в один этап) метасоматизированная, обогащенная субокеаническая мантия с геохимическими характеристиками обогащенных источников типа модельных HIMU и EMII (Hagen-Peter, Cottle, 2016), которая характерна и для источников расплавов большей части островов западной Антарктиды (Panter et al., 2006; Phillips et al., 2018). При образовании неустойчивых спрединговых зон в их пределах могли оставаться мелкие плиты и блоки, часто в виде континентальных отторженцев, плавление которых приводило к образованию обогащенных толеитовых магм (Дубинин и др., 1999; Сушевская и др., 2003). Влияние плюма Кару–Мод и близость долгоживущей субдукционной зоны способствовало образованию специфической обогащенной субокеанической мантии под большей частью западной Антарктиды (Bull et al., 2014) с геохимическими чертами, присущими магматическим расплавам провинции Феррар, связанной с распространением плюма Кару–Мод вдоль обрамления Восточной Антарктиды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Крупная изверженная провинция Феррар сформировалась 183–182 млн лет назад в течение 0.4 млн лет на всем своем протяжении субсин-

хронно с формированием магматических провинций Кару и Земли Королевы Мод. Каких-либо региональных геохимических отличий расплавов, распространенных вдоль вытянутой на 3000 км провинции Феррар, не обнаружено. Феррарские магматиты представлены преимущественно низко-Ti разностями. Они характеризуются наиболее низкими содержаниями титана, что отражает более деплетированный характер сублитосферного мантийного источника, ранее претерпевшего неоднократное плавление. В то же время базальтовые расплавы провинции Феррар отличаются и повышенными содержаниями калия по сравнению с мезозойскими базальтами восточной Антарктики и южной Африки.

Состав источников магм всех трех регионов (Кару, ЗКМ, Феррар), связанных с плюмом Кару–Мод, характеризуется отрицательными Nb и Ta аномалиями. Такими же особенностями обладают и магмы древних (500–1000 млн лет) даек в пределах провинции Феррар, что указывает на древнюю литосферу Гондваны как на возможный источник для тех и других.

Магматизм провинции Феррар формировался в условиях плавления метасоматически измененной мантии вблизи зоны палеосубдукции, окружавшей южную часть Гондваны и достаточно активной во время воздействия плюма Кару–Мод. Это привело к обогащению первичных расплавов U, Th, Rb и Pb, элементами из метасоматически измененного под действием флюида мантийного источника, и существенным вариациям изотопного состава Sr и Pb ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 0.705–0.716, 18.1–20.4, 15.52–15.72, 37.8–40.3, соответственно) в отличие от характерных незначительных колебаний для первичных расплавов мезозойских магматитов провинций Кару и Земли Королевы Мод.

Авторы выражают искреннюю благодарность с. н. с. ИГГД РАН к. г.-м. н. В.М. Саватенкову и с. н. с. ИГМ СО РАН к. г.-м. н. В.В. Шарыгину за рецензирование рукописи и ценные замечания, которые способствовали улучшению статьи.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-17-10139) и частично в рамках государственного задания (тема № 0137-2019-0012 Н.М. Сушевская).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Дубинин Е.П., Сушевская Н.М., Грохольский А.Л. (1999) История развития спрединговых хребтов Южной Атлантики и пространственно-временное положение тройного сочленения Буве. *Российский журнал наук о земле* **1**(5), 423–435.

Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкин Н.Н., Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. (2020) Новый подход к минерализации об-

разцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. *Журнал Аналитической Химии* **75** (5), 394.

Лейченко Г.Л., Сушевская Н.М., Беляцкий Б.В. (2003) Геодинамика атлантического и индийского секторов Южного океана. *ДАН* **391** (5), 675–678.

Луцицкая М.В., Беляцкий Б.В., Белоусова Е.А., Натапов Л.М. (2017) Особенности состава и геодинамическая обстановка позднепалеозойского гранитоидного магматизма Чукотки. *Геохимия* (8), 685–714.

Luchitskaya M.V., Belyatsky B.V., Belousova E.A., Nataпов L.M. Composition and geodynamic setting of Late Paleozoic magmatism of Chukotka (2017) *Geochemistry International* **55** (8), 683–710.

Меланхолина Е.Н., Сушевская Н.М. (2019) Тектоника пассивных окраин Южного Океана в регионе Африки – Восточной Антарктиды. *Геотектоника* (4), 25–42.

Меланхолина Е.Н. (2021) Вопросы соотношения поверхностной и глубинной тектоники. Пример Африканского региона. *Геотектоника* (в печати).

Соболев А.В., Криволицкая Н.А., Кузьмин Д.В. (2009) Петрология родоначальных расплавов и мантийных источников магм Сибирской трапповой провинции. *Петрология* **17**(3), 276–310.

Сушевская Н.М., Мигдисова Н.А., Беляцкий Б.В., Пейве А.А. (2003) Образование обогащенных толеитовых магм в пределах западной части Африкано-Антарктического хребта (Южная Атлантика). *Геохимия* (1), 3–24.

Sushchevskaya N.M., Migdisova N.A., Belyatskii B.V., Peyve A.A. (2003) Genesis of Enriched Tholeiitic Magmas in the Western Segment of the Southwest Indian Ridge, South Atlantic Ocean (2021), *Geochemistry International* **41** (1), 1.

Сушевская Н.М., Мигдисова Н.А., Антонов А.В., Крымский Р.Ш., Беляцкий Б.В., Кузьмин Д.В., Бычкова Я.В. (2014) Геохимические особенности лампроитовых лав четвертичного вулкана Гауссберг (восточная Антарктида) – результат влияния мантийного плюма Кергелен. *Геохимия* (12), 1077–1098.

Sushchevskaya N.M., Migdisova N.A., Antonov A.V., Krymsky R.Sh., Belyatsky B.V., Kuzmin D.V., Bychkova Ya.V. Geochemical Features of the Quaternary Lamproitic Lavas of Gaussberg Volcano, East Antarctica: Result of the Impact of the Kerguelen Plume (2014), *Geochemistry International* **55** (12), 1030.

Сушевская Н.М., Беляцкий Б.В., Дубинин Е.П., Левченко О.В. (2017) Эволюция плюма Кергелен и его влияние на магматизм континентальных и океанических областей восточной Антарктиды. *Геохимия* (9), 782–799.

Sushchevskaya N.M., Belyatsky B.V., Dubinin E.P., Levchenko O.V. (2017) Evolution of the Kerguelen Plume and Its Impact upon the Continental and Oceanic Magmatism of East Antarctica. *Geochemistry International* **55**, (9), 775.

- Сушевская Н.М., Беляцкий Б.В., Лейченко Г.Л., Батанова В.Г., Соболев А.В. (2019) Изотопная характеристика юрского плюмового магматизма в провинции Альманнррюгген (Земля Королевы Мод, Восточная Антарктида). *ДАН* **486** (1), 97-101.
- Сушевская Н.М., Соболев А.В., Лейченко Г.Л., Батанова В.Г., Беляцкий Б.В., Жилкина А.В. (2021) Роль пироксенитовой мантии в формировании расплаво мезозойского плюма Кару (по результатам изучения магматических пород западной части Земли Королевы Мод). *Геохимия* **66** (4), 308-328.
- Sushchevskaya N.M., Sobolev A.V., Leitchenkov G.L., Batanova V.G., Belyatsky B.V., Zhilkina A.V. Role of Pyroxenite Mantle in the Formation of the Mesozoic Karoo Plume Melts: Evidence from the Western Queen Maud Land, East Antarctica (2021), *Geochemistry International* **59**, (4), 357-376. © Pleiades Publishing, Ltd.
- Airoldi G.M., Muirhead J.D., Long S.M., Zanella E., White J.D.L. (2016) Flow dynamics in mid-Jurassic dikes and sills of the Ferrar large igneous province and implications for long-distance magma transport. *Tectonophysics* **683**, 182-199.
- Albarede F. (1992) How deep do common basaltic magmas form and differentiate? *Journal of Geophysical Research* **97**, 10997-11009.
- Anderson D.L. (1994) Superplumes or supercontinents? *Geology* **22**, 39-42.
- Anderson D.L. (2000) The thermal state of the upper mantle: no role for mantle plumes. *Geophysical Research Letters* **27**, 3623-3626.
- Anderson D.L. (2005) Large igneous provinces, delamination, and fertile mantle. *Elements* **1**, 271-275.
- Anderson D.L., Natland J.H. (2005) A brief history of the plume hypothesis and its competitors: concept and controversy. In: Foulger G.R., Jurdy, D.M. (eds) *Plates, plumes and planetary processes*. *Geological Society of America, Special Papers* **430**, 119-145.
- Antonini P., Picciirillo E.M., Petrini R., Civetta L., D'Antonio M., Orsi G. (1999) Enriched mantle-Dupal signature in the genesis of the Jurassic Ferrar tholeiites from Prince Albert Mountains (Victoria Land, Antarctica). *Contributions to Mineralogy and Petrology* **136** (1), 1-19.
- Arndt N.T., Christensen U. (1992) The role of lithospheric mantle in continental flood volcanism: thermal and geochemical constraints. *J. Geophysical Research* **97**(B7), 10967-10981.
<https://doi.org/10.1029/92JB00564>
- Bebout G.E. (2014) 4.20 Chemical and isotopic cycling in subduction zones. *Treatise on Geochemistry* **4**, 703-747.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00322-3>
- Bebout G.E., Penniston-Dorland S.C. (2016) Fluid and mass transfer at subduction interfaces – the field metamorphic record. *Lithos* **240–243**, 228-258.
- Betts P.G., Mason W.G., Moresi L. (2012) The influence of a mantle plume head on the dynamics of a retreating subduction zone. *Geology* **40** (8), 739-742.
- Boger S.D., Miller J.McL. (2004) Terminal suturing of Gondwana and the onset of the Ross-Delamerian Orogeny: the cause and effect of an Early Cambrian reconfiguration of plate motions. *Earth and Planetary Science Letters* **219**, 35-48.
- Brewer T.S. (1989) Mesozoic dolerites from Whichaway Nunataks. *Antarctic Science* **1**, 151-155.
- Brewer T.S., Hergt J.M., Hawkesworth C.J., Rex D., Storey B.C. (1992) Coats Land dolerites and the generation of Antarctic continental flood basalts. *The Geological Society of London, Special Publication* **68**, 185-208.
- Brewer T.S., Rex D., Guise P.G., Hawkesworth C.J. (1996) Geochronology of mesozoic tholeiitic magmatism in Antarctica: implications for the development of the failed Weddell Sea Rift system. *The Geological Society of London, Special Publication* **108**, 45-61.
- Brotzu P., Capaldi G., Civetta L., Melluso L., Orsi G. (1988) Jurassic Ferrar Dolerites and Kirkpatrick Basalts in northern Victoria Land (Antarctica): stratigraphy, geochronology and petrology. *Memorie della Società Geologica Italiana* **43**, 97-116.
- Buiter S.J.H., Torsvik T.H. (2014) A review of Wilson Cycle plate margins: a role of mantle plumes in continental breakup along sutures? *Gondwana Research* **26**, 627-653.
- Bull A.L., Domier M., Torsvik T.H. (2014) The effect of plate motion history on the longevity of deep mantle heterogeneities *Earth and Planetary Science Letters* **401**, 172-182.
- Burgess S.D., Bowring S.A., Fleming T.H., Elliot D.H. (2015) High-precision geochronology links the Ferrar large igneous province with early-Jurassic anoxia and biotic crisis. *Earth and Planetary Science Letters* **415**, 90-99.
<https://doi.org/10.1016/2j.epsl.2015.01.037>
- Burke K., Steinberger B., Torsvik T.H., Smethurst M.A. (2008) Plume generation zones at the margins of large low shear velocity provinces on the core-mantle boundary. *Earth and Planetary Science Letters* **265**, 49-60.
- Carpentier M., Weis D., Chauvel C. (2013) Large U loss during weathering of upper continental crust: the sedimentary record. *Chemical Geology* **340**, 91-104.
- Cawood P.A. Terra Australis Orogen: Rodinia breakup and development of the Pacific and Iapetus margins of Gondwana during the Neoproterozoic and Paleozoic. *Earth-Science Reviews* **69**, 249-279.
- Choi S.H., Mukasa S.B., Ravizza G., Fleming Th.H., Marsh B.D., Bedard J.H.J. (2019) Fossil subduction zone origin for magmas in the Ferrar Large Igneous Province, Antarctica: Evidence from PGE and Os isotope systematics in the Basement Sill of the McMurdo Dry Valleys. *Earth and Planetary Science Letters* **506**, 507-519.
- Coetzee A., Kisters A.F.M. (2018) The elusive feeders of the Karoo Large Igneous Province and their structural controls. *Tectonophysics* **747–748**, 146-162.
- Collerson K.D., Kamber B.S. (1999) Evolution of the continents and the atmosphere inferred from Th-U-Nb systematics of the depleted mantle. *Science* **283**, 1519-1522.
- Coltice N., Phillips B.R., Bertrand H., Ricard Y., Rey P. (2007) Global warming of the mantle at the origin of flood basalts over supercontinents. *Geology* **35**, 391-394.

- Compston W., McDougall I., Heier K.S. (1968) Geochemical comparison of the Mesozoic basaltic rocks of Antarctica, South Africa, South America and Tasmania. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **32**, 129-149.
- Dalziel I.W.D., Lawver L.A., Murphy J.B. (2000) Plumes, orogenesis, and supercontinental fragmentation. *Earth and Planetary Science Letters* **178**, 1-11.
- Dalziel I.W.D. (2013) Antarctica and supercontinental evolution: clues and puzzles. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **104**, 3-16.
- Davaille A., Romanowicz B. (2020) Deflating the LLSVPs: bundles of mantle thermochemical plumes rather than thick stagnant "piles". *Tectonics* **39**, e2020TC006265. <https://doi.org/10.1029/2020TC006265>
- Day J.M., Pearson D.G., Macpherson C.G., Lowry D., Carracedo J.C. (2009) Pyroxenite-rich mantle formed by recycled oceanic lithosphere: oxygen-osmium isotope evidence from Canary Island lavas. *Geology* **37**(6), 555-558.
- Demarchi G., Antonini P., Piccirillo E.M., Orsi G., Civetta L., D'Antonio M. (2001) Significance of orthopyroxene and major element constraints on the petrogenesis of Ferrar tholeiites from southern Prince Albert Mountains, Victoria Land, Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **142**, 127-146.
- Duncan R.A., Hooper P.R., Rehacek J., Mash J.S., Duncan A.R. (1997) The timing and duration of the Karoo igneous event, southern Gondwana. *J. Geophysical Research* **102**, 18 127-18 138.
- East M., Müller R.D., Williams S., Zahirovic S. (2020) Subduction history reveals Cretaceous superflux as a possible cause for the mid-Cretaceous plume pulse and supeswell events. *Gondwana Research* **79**, 125-139.
- Elkins-Tanton L.T., Hager B.H. (2000) Melt intrusion as a trigger for lithospheric foundering and the eruption of the Siberian flood basalt. *Geophysical Research Letters* **27**, 3937-3940.
- Elkins-Tanton L.T. (2005) Continental magmatism caused by lithospheric delamination. In: Foulger G.R., Natland J.H., Presnall D.C., Anderson D.L. (eds) *Plates, plumes, and paradigms. Geological Society of America Special Paper* **388**, 449-461.
- Ellam R.M., Cox K.G. (1991) An interpretation of Karoo picrite basalts in terms of interaction between asthenospheric magmas and the mantle lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **105**, 330-342.
- Ellam R.M., Carlson R.W., Shirey S.B. (1992) Evidence from Re-Os isotopes for plume lithosphere mixing in Karoo flood basalt genesis. *Nature* **359**, 718-721.
- Ellam R.M. (2006) New constraints on the petrogenesis of the Nuanetsi picrite basalts from Pb and Hf isotope data. *Earth and Planetary Science Letters* **245**, 153-161.
- Elliot D.H., Fleming T.H., Haban M.A., Siders M.A. (1995) Petrology and mineralogy of the Kirkpatrick Basalt and Ferrar Dolerite, Mesa Range region, north Victoria Land, Antarctica. In: Elliot D.H., Blaisdell G.L. (eds) *Contributions to Antarctic Research IV*. AGU, Antarctic Research Series. 103-141.
- Elliot D.H., Fleming T.H. (2000) Weddell triple junction: the principal focus of Ferrar and Karoo magmatism during initial breakup of Gondwana. *Geology* **28**, 539-542.
- Elliot D.H., Fleming T.H. (2004) Occurrence and dispersal of magmas in the Jurassic Ferrar large igneous province, Antarctica. *Gondwana Research* **7**, 223-237.
- Elliot D.H., Fleming T.H. (2008) Physical volcanology and geological relationships of the Jurassic Ferrar Large Igneous Province, Antarctica. *J. Volcanology and Geothermal Research* **172**, 20-37. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.02.016>
- Elliot D.H., Fleming T.H. (2018) The Ferrar Large Igneous Province: field and geochemical constraints on supra-crustal (high-level) emplacement of the magmatic system. *The Geological Society of London, Special Publications*, **463**, 41-58.
- Elliot D.H., Fleming T.H., Kyle P.R., Foland K.A. (1999) Long-distance transport of magmas in the Jurassic Ferrar Large Igneous Province, Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters* **167**, 89-104.
- Encarnación J., Fleming T.H., Elliot D.H., Eales H.V. (1996) Synchronous emplacement of Ferrar and Karoo dolerites and the early breakup of Gondwana. *Geology* **24**, 535-538.
- Ernst R.E., Buchan K.L. (2001) *Mantle plumes: their identification through time. Geological Society of America, Special Papers* **352**, 1-593.
- Ernst R.E., Bond D.P.G., Zhang Sh.-H., Buchan K.L., Grasby S.E., Youbi N., El Bilali H., Bekker A., Doucet L.S. (2021) Large igneous province record through time and implications for secular environmental changes and geological time-scale boundaries. In: Ernst R.E., Dickson A.J., Bekker A. (eds) *Large Igneous Provinces: a driver of global environmental and biotic changes. Geophysical Monograph* **255**, 4-29. <https://doi.org/10.1002/9781119507444.ch1>
- Farmer G.L. (2003) Continental basaltic rocks. In: Rudnick L.R. (ed.) *Treatise on Geochemistry* **3**, The Crust. Oxford: Elsevier-Pergamon, 85-121.
- Farnetani C.G., Richards M.A. (1994) Numerical investigations of the mantle plume initiation model for flood basalt events. *Journal of Geophysical Research* **99**, 13813-13834.
- Faure G., Bowman J.R., Elliot D.H., Jones L.M. (1974) Strontium isotope composition and petrogenesis of the Kirkpatrick Basalt, Queen Alexandra Range, Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **48**, 153-169.
- Faure G., Mensing T., Jones L.M., Hoers J., Kibler E.M. (1991) Isotopic and geochemical studies of Ferrar Dolerite sills in the Transantarctic Mountains. In: Ulbrich H., Rocha Campos A.C. (eds) *Gondwana Seven Proceedings*. Univ Sao Paulo, Sao Paulo, 669-683.
- Faure G., Pace K.K., Elliot D.H. (1982) Systematic variations of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and major element concentrations in the Kirkpatrick Basalt of Mount Falla, Queen Alexandra Range, Transantarctic Mountains. In: Craddock C (ed) *Antarctic Geoscience*. University of Wisconsin Press, Madison, Wisconsin, 715-723.

- Ferris J.K., Storey B.C., Vaughan A.P.M., Kyle P.R., Jones P.C. (2003) The Dufek and Forrester intrusions, Antarctica: a centre for Ferrar Large Igneous Province dike emplacement? *Geophysical Research Letters* **30**, 1348.
- Fleck R.J., Sutter J.F., Elliot D.H. (1977) Interpretation of discordant $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectra of mesozoic tholeiites from Antarctica. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 15-32.
- Fleming T.H., Elliot D.H., Jones J.M., Bowman J.R., Siders M.A. (1992) Chemical and isotopic variations in an iron-rich lava flow from the Kirkpatrick Basalt, north Victoria Land, Antarctica: implication for low-temperature alteration. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **111**, 440-457.
- Fleming T.H., Foland K.A., Elliot D.H. (1995) Isotopic and chemical constraints on the crustal evolution and source signature of Ferrar magmas, north Victoria Land, Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **121**, 217-236.
- Fleming T.N., Heimann A., Foland K.A., Elliot D.H. (1997) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of Ferrar Dolerite sills from the Transantarctic Mountains, Antarctica: implications for the age and origin of the Ferrar magmatic province. *Geological Society of America Bulletin* **109** (5), 533-546.
- Foland K.A., Fleming T.H., Heimann A., Elliot D.H. (1993) Potassium-argon dating of fine-grained basalts with massive Ar loss: application of the technique to plagioclase and glass from the Kirkpatrick Basalt, Antarctica. *Chemical Geology* **107** (1-2), 173-190.
- Ford A.B., Kistler R.W. (1980) K-Ar age, composition, and origin of Mesozoic mafic rocks related to Ferrar group, Pensacola Mountains, Antarctica. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* **23**, 371-390.
- Foulger G.R., Natland J.H., Presnall D.C., Anderson D.L. (2005) Plates, plumes and paradigms. *The Geological Society of America, Special Papers* **388**, 1-881.
- Foulger G.R., Jurdy D.M. (2007) Plates, plumes and planetary processes. *The Geological Society of America, Special Papers* **430**, 1-997.
- Frey F.A., Coffin M.F., Wallace P.J. (2000) Origin and evolution of a submarine large igneous province: the Kerguelen Plateau and Broken Ridge, southern Indian ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **176**, 73-89.
- Gallagher K., Hawkesworth C. (1992) Dehydration melting and the generation of continental flood basalts. *Nature* **358**, 57-59.
- Garfunkel Z. (2008) Formation of continental flood volcanism – the perspective of setting of melting. *Lithos* **100**, 49-65.
- GEOROC – открытая база данных Института Химии им. Макс-Планка по геохимии магматических пород. <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>
- Gose W.A., Helper M.A., Connelly J.N., Hutson F.E., Dalziel I.W.D. (1997) Paleomagnetic data and U-Pb isotopic age determinations from Coats Land, Antarctica: implications for late Proterozoic plate reconstructions. *Journal of Geophysical Research* **102** (B4), 7887-7902.
- Gray D.R., Foster D.A., Meert J.G., Goscombe B.D., Armstrong R., Trouw R.A.J., Passchier C.W. (2008) A Damara orogen perspective on the assembly of southwestern Gondwana. In: West Gondwana: pre-Cenozoic correlations across the South Atlantic region (eds Pankhurst R.J., Trouw R.A.J., Brito Neves B.B., de Wit M.J.). *The Geological Society of London, Special Publications* **294**, 257-278.
- Greber N.D., Davies J.H.F.L., Gaynor S.P., Jourdan F., Bertrand H., Schaltegger U. (2020) New high precision U-Pb ages and Hf isotope data from the Karoo large igneous province; implications for pulsed magmatism and early Toarcian environmental perturbations. *Results in Geochemistry* **1**, 100005. <https://doi.org/10.1016/j.ringeo.2020.100005>
- Gunn B.M. (1966) Model and element variation in Antarctic tholeiites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **30**, 881-920.
- Hagen-Peter G., Cottle J.M. (2016) Synchronous alkaline and subalkaline magmatism during the late Neoproterozoic-early Paleozoic Ross orogeny, Antarctica: insights into magmatic sources and processes within a continental arc. *Lithos* **262**, 677-698.
- Hassan R., Flament N., Gurnis M., Bower D.J., Müller D. (2015) Provenance of plumes in global convection models. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **16**, 1465-1489. <https://doi.org/10.1002/2015GC005751>
- Hastie W.W., Watkeys M.K., Aubourg C. (2014) Magma flow in dyke swarms of the Karoo LIP: implications for the mantle plume hypothesis. *Gondwana Research* **25**, 736-755.
- Heimann A., Fleming T.N., Elliot D.H., Foland K.A. (1994) A short interval of Jurassic continental flood basalt volcanism in Antarctica as demonstrated by $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{39}$ geochronology. *Earth and Planetary Science Letters* **121** (1-2), 19-41.
- Heinonen J.S., Luttinen A.V. (2010) Mineral chemical evidence for extremely magnesian subalkaline melts from the Antarctic extension of the Karoo large igneous province. *Mineralogy and Petrology* **99**, 201-217. <https://doi.org/10.1007/s00710-010-0115-9>
- Heinonen J.S., Carlson R.W., Luttinen A.V. (2010) Isotopic (Sr, Nd, Pb, and Os) composition of highly magnesian dikes of Vestfjella, western Dronning Maud Land, Antarctica: a key to the origins of the Jurassic Karoo large igneous province? *Chemical Geology* **277**, 227-244.
- Heinonen J.S., Luttinen A.V., Riley T.R., Michallik R.M. (2013) Mixed pyroxenite-peridotite sources for mafic and ultramafic dikes from the Antarctic segment of the Karoo continental flood basalt province. *Lithos* **177**, 366-380.
- Heinonen J.S., Carlson R.W., Riley T.R., Luttinen A.V., Horan M.F. (2014) Subduction-modified oceanic crust mixed with a depleted mantle reservoir in the sources of the Karoo continental flood basalt province. *Earth and Planetary Science Letters* **394**, 229-241.
- Heinonen J.S., Luttinen A.V., Bohrsen W.A. (2016) Enriched continental flood basalts from depleted mantle melts: modeling lithospheric contamination of Karoo lavas from Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **171**, 9. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1214-8>
- Heinonen J.S., Luttinen A.V., Bohrsen W.A. (2018) Enrichment of ^{18}O in the mantle sources of the Antarctic portion of the Karoo large igneous province. *Contributions to*

- Mineralogy and Petrology* **173**(3), 21.
<https://doi.org/10.1007/s00410-018-1447-4>
- Hergt J.M. (2000) Comment on: “Enriched mantle – Dupal signature in the genesis of the Jurassic Ferrar tholeiites from Prince Albert Mountains (Victoria Land, Antarctica)” by Antonini et al. (*Contributions to Mineralogy and Petrology* **136**, 1–19). *Contributions to Mineralogy and Petrology* **139**, 240–244.
- Hergt J.M., Chappell B.W., Faure G., Mensing T.M. (1989) The geochemistry of Jurassic dolerites from Portal Peak, Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **102**, 298–305.
- Hergt J.M., Chappell B.W., McCulloch M.T., McDougall I., Chivas A.R. (1989) Geochemical and isotopic constraints on the origin of the Jurassic dolerites of Tasmania. *Journal of Petrology* **30**, 841–883.
- Hergt J.M., Peate D.W., Hawkesworth C.J. (1991) The petrogenesis of mesozoic Gondwana low-Ti flood basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **105**, 134–148.
- Hoers J., Faure G., Elliot D.H. (1980) Correlation of $\delta^{18}\text{O}$ and initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in Kirkpatrick Basalt on Mt. Ealla, Transantarctic Mountains. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **75**, 199–203.
- Hofmann A.W. (1997) Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature* **385**, 219–226.
- Hofmann A.W. (2003) Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts: isotopes and trace elements. *Treatise on Geochemistry* **2**, 61–101.
<https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/02123-X>
- Hole M.J., Saunders A.D., Rogers G., Sykes M.A. (1995) The relationships between alkaline magmatism, lithospheric extension and slab window formation along continental destructive plate margins. *The Geological Society of London, Special Publications* **81**, 265–285.
- Hole M.J. (2015) The generation of continental flood basalts by decompression melting of internally heated mantle. *Geology* **43**, 311–314.
- Hornig I. (1993) High-Ti and Low-Ti tholeiites in the Jurassic Ferrar Group, Antarctica. *Geologisches Jahrbuch* **E47**, 335–369.
- Hotten R. (1995) Palaeomagnetic studies on mafic dykes of the Shackleton Range, Antarctica, and their geotectonic relevance. *Polarforschung* **63** (2/3), 123–151.
- Hotten R. (1993) Die mafischen Gänge der Shackleton Range/Antarktika: Petrographie, Geochemie, Isotopengeochemie und Paläomagnetik. *Berichte Polarforschung* **118**, 1–225.
- Ivanov A.V., Meffre S., Thompson J., Corfu F., Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Demonerova E.I. (2017) Timing and genesis of the Karoo–Ferrar large igneous province: new high precision U–Pb data for Tasmania confirm short duration of the major magmatic pulse. *Chemical Geology* **455**, 32–43.
- Johnston S.T., Thorkelson D.J. (2000) Continental flood basalts: episodic magmatism above long-lived hotspots. *Earth and Planetary Science Letters* **175**, 247–256.
- Jourdan F., Féraud G., Bertrand H., Watkeys M.K., Kampunzu A.B., Le Gall B. (2006) Basement control on dyke distribution in Large Igneous Provinces: case study of the Karoo triple junction. *Earth and Planetary Science Letters* **241**, 307–322.
- Jourdan F., Bertrand H., Schärer U., Blichert-Toft J., Féraud G., Kampunzu A.B. (2007) Major and trace element and Sr, Nd, Hf, and Pb isotope compositions of the Karoo Large Igneous Province, Botswana–Zimbabwe: lithosphere vs mantle plume contribution. *Journal of Petrology* **48**, 1043–1077.
- Jordan T.A., Becker D. (2018) Investigating the distribution of magmatism at the onset of Gondwana breakup with novel strapdown gravity and aeromagnetic data. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **282**, 77–88.
- Kelemen P.B., Hanghej K., Greene A.R. (2014) One view of the geochemistry of subduction-related magmatic arcs, with an emphasis on primitive andesite and lower crust. *Treatise on Geochemistry* **4**, 749–807.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00323-5>
- King S.D., Anderson D.L. (1995) An alternative mechanism of flood basalt formation. *Earth and Planetary Science Letters* **136**, 269–279.
- Krohne N., Lisker F., Kleinschmidt G., Klügel A., Läufer A., Estrada S., Spiegel C. (2018) The Shackleton Range (East Antarctica): an alien block at the rim of Gondwana? *Geological Magazine* **155** (4), 841–864.
- Kyle P.R. (1980) Development of heterogeneities in the subcontinental mantle: evidence from the Ferrar Group, Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **73**, 89–104.
- Kyle P.R., Elliot D.H., Sutter J.F. (1981) Jurassic Ferrar Supergroup tholeiites from the Transantarctic Mountains, Antarctica, and their relation to the initial fragmentation of Gondwana. In: Cresswell M.M., Vella P. (eds) *Gondwana Five: Proceedings of the Fifth Gondwana Symposium*, Wellington, New Zealand, Rotterdam: A.A. Balkema, 283–287.
- Lambart S., Laporte D., Provost A., Schiano P. (2012) Fate of pyroxenite-derived melts in the peridotitic mantle: thermodynamic and experimental constraints. *J. Petrology* **53**, 451–476.
- Lambart S., Laporte D., Schiano P. (2013) Markers of the pyroxenite contribution in the major-element compositions of oceanic basalts: Review of the experimental constraints. *Lithos* **160–161**, 14–36.
- Lambart S., Baker M.B., Stöpler E.M. (2016) The role of pyroxenite in basalt genesis: melt-PX, a melting parameterization for mantle pyroxenites between 0.9 and 5 GPa. *J. Geophysical Research*
<https://doi.org/10.1002/2015JB012762>
- Leat P.T. (2008) On the long-distance transport of ferrar magmas. In: Structure and emplacement of high-level magmatic systems (eds Thomson K., Petford N. *The Geological Society of London, Special Publications* **302**, 45–61.
- Leat P.T. (2013) The geological and tectonic evolution of the Transantarctic Mountains: a review. In: Antarctic palaeoenvironments and Earth-surface processes (eds Thambrey M.J., Barker P.F., Barrett P.J., Bowman V., Davies B., Smellie J.L., Tranter M. *The Geological Society of London, Special Publications* **381**, 7–35.

- Leat P.T., Luttinen A.V., Storey B.C., Millar I.L. (2005) Sills of the Theron Mountains, Antarctica evidence for long distance transport of mafic magmas during Gondwana break-up. In *Dyke Swarms – Time Markers of Crustal Evolution* (eds) Hanski E., Mertanen S., Ramo T., Vuollo J., Taylor & Francis, 183-99.
- Leitchenkov G., Guseva J., Gandyukhin V., Grikurov G., Kristoffersen Y., Sand M., Golynsky A., Aleshkova N. (2008) Crustal structure and tectonic provinces of the Riiser-Larsen Sea area (East Antarctica): results of geophysical studies. *Marine Geophysical Researches* **29**(2), 135-158. <https://doi.org/10.1007/s11001-008-9051-z>
- Ludwig K.R. (2001) SQUID 1.00. User's manual. *BGC Special Publication* **2**, 2455 Ridge Road, Berkeley, CA 94709, USA. 54 p.
- Ludwig K.R. (2012) User's manual for Isoplot 3.75. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. *BGC Special Publication* **4**, 2455 Ridge Road, Berkeley, CA 94709, USA. 141 p.
- Luttinen A.V. (2018) Bilateral geochemical asymmetry in the Karoo large igneous province. *Scientific Reports* **8**, 5223-5234.
- Luttinen A.V., Furnes H. (2000) Flood basalts of Vestfjella: Jurassic magmatism across an Archaean-Proterozoic lithospheric boundary in Dronning Maud Land, Antarctica. *J. Petrology* **41**, 1271-1305. <https://doi.org/10.1093/petrology/41.8.1271>
- Luttinen A.V., Leat P.T., Furnes H. (2010) Björnntane and Sembberget basalt lavas and the geochemical provinciality of Karoo magmatism in western Dronning Maud Land, Antarctica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **198**, 1-18. doi: . 2010.07.011. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores>
- Luttinen A.V., Heinonen J.S., Kurhila M., Jourdan F., Mänttari I., Vuori S.K., Huhma H. (2015) Depleted mantle-sourced CFB magmatism in the Jurassic Africa-Antarctica rift: petrology and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and U/Pb chronology of the Vestfjella dyke swarm, Dronning Maud Land, Antarctica. *Journal of Petrology* **56**, 919-952. <https://doi.org/10.1093/petrology/egv022>
- Luttinen A.V., Siivola J.U. (1997) Geochemical characteristics of Mesozoic lavas and dikes from Vestfjella, Dronning Maud Land: recognition of three distinct chemical types. In: Ricci C.A. (ed) *The Antarctic region: geological evolution and processes* **7**. Terra Antarctica Publications, Siena, 495-503.
- Luttinen A.V., Rämö O.T., Huhma H. (1998) Neodymium and strontium isotopic and trace element composition of a Mesozoic CFB suite from Dronning Maud Land, Antarctica: implications for lithosphere and asthenosphere contributions to Karoo magmatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 2701-2714.
- Marsh P.D., Thomson J.W. (1984) Location and geology of nunataks in north-western Coats Land. *British Antarctic Survey Bulletin* **65**, 33-39.
- Martin A.K. (2007) Gondwana breakup via double-saloon-door rifting and seafloor spreading in a backarc basin during subduction rollback. *Tectonophysics* **445** (3-4), 245-272.
- Matzen A.K., Wood B.J., Baker M.B., Stolper E.M. (2017) The roles of pyroxenite and peridotite in the mantle sources of oceanic basalts. *Nature Geoscience* **10**, 530-535.
- McDonough W., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120** (3-4), 223-253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- McLennan S.M. (2001) Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **2**, (2000GC000109)
- Melluso L., Hergt J.M., Zanetti A. (2014) The late crystallization stages of low-Ti, low-Fe tholeiitic magmas: insights from evolved Antarctic and Tasmanian rocks. *Lithos* **188**, 72-83.
- Mensing T.M., Faure G., Jones L.M., Hoefs J. (1991) Stratigraphic correlation and magma evolution of the Kirkpatrick Basalt in the Mesa Range, northern Victoria Land, Antarctica. In: Ulbrich H., Rocha Campos A.C. (eds) *Gondwana Seven Proceedings*, Univ Sao Paulo, Sao Paulo, 653-667.
- Mensing T.M., Faure G. (1996) Cretaceous alteration of volcanic rocks, Pain Mesa, northern Victoria Land, Antarctica. *Chemical Geology* **129**, 153-161.
- Minor D.R., Mukasa S.B. (1997) Zircon U-Pb and hornblende ^{40}Ar - ^{39}Ar ages for the Dufek layered mafic intrusion, Antarctica: implications for the age of the Ferrar large igneous province *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61** (12), 2497-2504.
- Molzahn M., Reisberg L., Worrner G. (1996) Os, Sr, Nd, Pb, O isotope and trace element data from the Ferrar flood basalts, Antarctica: evidence for an enriched subcontinental lithospheric source. *Earth and Planetary Science Letters* **144**, 529-546.
- Mortimer N., Parkinson D., Raine J.I., Adams C.J., Graham, I.J., Oliver P.J., Palmer K. (1995) Ferrar magmatic province rocks discovered in New Zealand: implications for Mesozoic Gondwana geology. *Geology* **23**, 185-88.
- Natali C., Beccaluva L., Bianchini G., Siena F. (2017) Comparison among Ethiopia-Yemen, Deccan, and Karoo continental flood basalts of central Gondwana: Insights on lithosphere versus asthenosphere contributions in compositionally zoned magmatic provinces. *The Geological Society of America, Special Papers* **526**, 191-215. [https://doi.org/10.1130/2017.2526\(10\)](https://doi.org/10.1130/2017.2526(10))
- Natland J.H. (1989) Partial melting of a lithologically heterogeneous mantle. In: Saunders, A.D., Norry M.J. (eds) *Magmatism in the ocean basins. The Geological Society of London, Special Publications* **42**, 41-77.
- Neumann E.-R., Svensen H., Galerne C.Y., Planke S. (2011) Multistage evolution of dolerites in the Karoo Large Igneous Province, Central South Africa. *J. Petrology* **52**, 959-984.
- Olierook H.K.H., Jourdan F., Merle R.E., Timms N.E., Kusznir N., Muhling J.R. (2016) Bunbury Basalt: Gondwana breakup products or earliest vestiges of the Kerguelen mantle plume? *Earth and Planetary Science Letters* **440**, 20-32.
- Panter K.S., Blusztajn J., Hart S.R., Kyle P.R., Esser R., McIntosh W.C. (2006) The origin of HIMU in the SW Pa-

- cific: evidence from intraplate volcanism in southern New Zealand and subantarctic islands. *Journal of Petrology* **47**(9), 1673-1704.
- Phillips E.H., Sims K.W.W., Blichert-Toft J., Richard C. Aster R.C., Gaetani G.A., Kyle P.R., Wallace P.J., Rasmussen D.J. (2018) The nature and evolution of mantle upwelling at Ross Island, Antarctica, with implications for the source of HIMU lavas. *Earth and Planetary Science Letters* **498**, 38-53.
- Plank T. (2014) 4.17 The chemical composition of subducting sediments. *Treatise on Geochemistry* **4**, 607-635. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00319-3>
- Richards M.A., Duncan R.A., Courtillot V.E. (1989) Flood basalts and hot-spot tracks: plume heads and tails. *Science* **246**, 103-107.
- Riley T.R., Knight K.B. (2001) Review age of pre-break-up Gondwana magmatism. *Antarctic Science* **13** (2), 99-110.
- Riley T.R., Leat Ph.T., Storey B.C., Parkinson I.J., Millar I.L. (2003) Ultramafic lamprophyres of the Ferrar large igneous province: evidence for a HIMU mantle component. *Lithos* **66**, 63-76.
- Riley T.R., Leat P.T., Curtis M.L., Millar I.L., Duncan R.A., Fazel A. (2005) Early–Middle Jurassic dolerite dykes from western Dronning Maud Land (Antarctica): identifying mantle sources in the Karoo Large Igneous Province. *Journal of Petrology* **46**, 1489-1524.
- Riley T.R., Curtis M.L., Leat P.T., Watkeys M.K., Duncan R.A., Millar I.L., Owens W.H. (2006) Overlap of Karoo and Ferrar magma types in KwaZulu–Natal, South Africa. *J. Petrology* **47**, 541-556.
- Riley T.R., Jordan T.A., Leat P.T., Curtis M.L., Millar I.L. (2020) Magmatism of the Weddell Sea rift system in Antarctica: implications for the age and mechanism of rifting and early stage of the Gondwana breakup. *Gondwana Research* **79**, 185-196.
- Rodionov N.V., Belyatsky B.V., Antonov A.V., Kapitonov I.N., Sergeev S.A. (2012) Comparative in-situ U–Th–Pb geochronology and trace element composition of baddeleyite and low-U zircon from carbonatites of the Palaeozoic Kovdor alkaline–ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Gondwana Research* **21**(4), 728-744. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.10.005>
- Rudnick R.L., Gao S. (2014) 4.1 Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry* **4**, 1-51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Semenov V.S., Mikhailov V.M., Koptev-Dvornikov E.V., Ford A.B., Shulyatin O.G., Semenov S.V., Tkacheva D.A. (2014) Layered Jurassic intrusions in Antarctica. *Petrology* **22**, 547-573.
- Siders M.A., Elliot D.H. (1985) Major and trace element geochemistry of the Kirkpatrick Basalt, Mesa Range, Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters* **72**, 54-64.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutskaya N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklay M. (2007) The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science* **316**, 412-417. <https://doi.org/10.1126/science.1138113>
- Søager N., Portnyagin M., Hoernle K., Holm P.M., Hauff F., Garbe-Schönberg D. (2015) Olivine major and trace element compositions in southern Payenia basalts, Argentina: evidence for pyroxenite–peridotite melt mixing in a back-arc setting. *Journal of Petrology* **56** (8), 1495-1518.
- Spaeth G., Hotten R., Peters M., Techmer K. (1995) Mafic dykes in the Shackleton Range, Antarctica. *Polarforschung* **63**(2/3), 101-121.
- Storey B.C., Vaughan A.P.M., Riley T.R. (2013) The links between large igneous provinces, continental break-up and environmental change: evidence reviewed from Antarctica. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **104**, 1-14.
- Stroncik N.A., Devey C.W. (2011) Recycled gabbro signature in hotspot magmas unveiled by plume–ridge interactions. *Nature Geoscience* **4**, 39-397.
- Sushchevskaya N., Belyatsky B. (2011) Geochemical and petrological characteristics of Mesozoic dykes from Schirmacher Oasis (East Antarctica). In: *Dyke Swarms: Keys for Geodynamic Interpretation* (ed. Srivastava R.K.). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 3-18. https://doi.org/10.1007/978-3-642-12496-9_1
- Sushchevskaya N.M., Belyatsky B.V., Laiba A.V. (2011) Origin, distribution and evolution of plume magmatism in East Antarctica. In: *Volcanology* (ed. Fr. Stoppa), INTECH, Rijeka, Croatia, 3-29. ISBN: 978-953-307-434-4
- Svensen H., Corfu F., Polteau S., Hammer Ø., Planke S. (2012) Rapid magma emplacement in the Karoo Large Igneous Province. *Earth and Planetary Science Letters* **325–326**, 1-9.
- Svensen H.H., Torsvik T.H., Callegaro S., Augland L., Heimdal T.H., Jerram D.A., Planke S., Pereira E. (2018) Gondwana Large Igneous Provinces: plate reconstructions, volcanic basins and sill volumes. *The Geological Society of London, Special Publications* **463**, 17-40. <https://doi.org/10.1144/SP463.7>
- Sweeney R.J., Falloon T.J., Green D.H., Tatsuni Y. (1991) The mantle origins of Karoo picrites. *Earth and Planetary Science Letters* **107**, 256-271.
- Thompson, R.N., Gibson S.A. (2000) Transient high temperatures in mantle plume heads inferred from magnesian olivines in Phanerozoic picrites. *Nature* **407**, 502-506.
- Torsvik T.H., Smethurst M.A., Burke K., Steinberger B. (2006) Large igneous provinces generated from the margins of the large low-velocity provinces in the deep mantle. *Geophysical J. International* **167**, 1447-1460.
- Torsvik T.H., Cocks L.R.M. (2013) Gondwana from top to base in space and time. *Gondwana Research* **24**, 999-1030.
- Torsvik T.H., Steinberger B., Ashwal L.D., Doubrovine P.V., Tronnes R.C. (2016) Earth evolution and dynamics – a tribute to Kevin Burke. *Canadian J. Earth Sciences* **53**, 1073-1087. <https://doi.org/10.1139/cjes-2015-0228>
- Van der Meer D.G., van Hinsbergen D.J.J., Spakman W. (2018) Atlas of the underworld: slab remnants in the mantle,

- their sinking history, and a new outlook on lower mantle viscosity. *Tectonophysics* **723**, 309-448.
- Wang X.-C., Wilde S.A., Xu B., Pang Ch.-J. (2016) Origin of arc-like continental basalts: implications for deep-Earth fluid cycling and tectonic discrimination. *Lithos* **261**, 5-45.
- Will T.M., Zeh A., Gerdes A., Frimmel H.E., Millar I.L., Schmädicke E. (2009) Palaeoproterozoic to Palaeozoic magmatic and metamorphic events in the Shackleton Range, East Antarctica: Constraints from zircon and monazite dating, and implications for the amalgamation of Gondwana. *Precambrian Research* **172**, 25-45.
- White R.S., McKenzie D.P. (1989) Magmatism at rift zones: the generation of volcanic continental margins and flood basalts. *J. Geophysical Research: Solid Earth* **94(B6)**, 7685-7729.
- Yang Z.F., Li J., Liang W.F., Luo Z.H. (2016) On the chemical markers of pyroxenite contributions in continental basalts in Eastern China: implications for source lithology and the origin of basalts. *Earth-Science Reviews* **157**, 18-31.
- Zavala K., Leitch A.M., Fisher G.W. (2011) Silicic segregations of the Ferrar dolerite sills, Antarctica. *J. Petrology* **52**, 1927-1964.
- Zheng Y.-F. (2019). Subduction zone geochemistry. *Geoscience Frontiers* **10**, 1223-1254.
- Zheng Y.-F., Xu Zh., Chen L., dai L.-Q., Zhao Z.-F. (2020) Chemical geodynamics of mafic magmatism above subduction zones. *J. Asian Earth Sciences* **194**, 104185. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2019.104185>
- Zieg M.J., Marsh B.D. (2012) Multiple reinjections and crystal – mush compaction in beacon sill, McMurdo Dry Valleys, Antarctica. *J. Petrology* **53**, 2567-2591.

НАНОАЛМАЗ МЕТЕОРИТОВ: КОНЦЕНТРАЦИИ И КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОЗМОЖНЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА

© 2022 г. А. В. Фисенко^а *, Л. Ф. Семенова^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ГСП-1, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: anat@chgnet.ru

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 21.10.2021 г.

Принята к публикации 24.10.2021 г.

Неопределенность изотопных составов исходных (первичных) компонентов ксенона, образующих его измененный состав, в наноалмазе метеоритов требует более углубленного анализа этих данных и моделирования с использованием различных исходных составов. В этой работе нами впервые проведен анализ содержаний компонентов ксенона в обогащенных наноалмазом фракциях метеоритов Orgueil (C1) и Indarch (EH3-4). Эти содержания были вычислены в предположении, что Хе-НЛ и Хе-Р6е состоят из смеси Хе-Р3 и аномальных по изотопному составу субкомпонентов, обозначенных нами как Хе-рг1 и Хе-рг2, соответственно. Две последние компоненты могли быть образованы в р- и г-процессах нуклеосинтеза при взрыве одной из сверхновых II типа. Изотопные составы компонентов Хе-рг1 и Хе-рг2 были вычислены в предположении, что в компонентах Хе-НЛ и Хе-Р6е почти изотопно нормальной компонентой является Хе-Р3. На основании вычисленных содержаний исходных Хе-Р3, Хе-рг1 и Хе-рг2 компонентов в наноалмазе таких метеоритов как Indarch (EH3-4) и Orgueil (C1) установлено следующее: 1. Каждая из компонентов Хе-рг1, Хе-рг2 и Хе-Р3 находится в индивидуальных популяциях зерен алмаза с разной термоокислительной стабильностью. По относительному содержанию компонентов ксенона основным из них является Хе-Р3. 2. Различия между компонентами Хе-рг1 и Хе-рг2 по значениям изотопных отношений $^{124}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ и $^{134}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ обусловлены, вероятно, по модели Отта (Ott, 1969), ограничением продолжительности образования изотопов Хе в результате распада их радиоактивных предшественников с момента взрыва сверхновой до их захвата: для Хе-рг2 равны 1.89 ч, тогда как для Хе-рг1 – 2.17 ч. Предполагается, что фазы носители с компонентами Хе-рг1 и Хе-рг2 образованы в различных турбулентных зонах смешения фрагментов внешних и внутренних слоев сверхновых II типа.

Ключевые слова: наноалмаз метеоритов, изотопный состав ксенона, содержания исходных компонентов ксенона

DOI: 10.31857/S0016752522060024

ВВЕДЕНИЕ

В наноалмазе метеоритов каждый из благородных газов – это смесь нескольких его компонентов с различными изотопными составами (Huss, Lewis, 1994a). Эта особенность обусловлена разными астрофизическими источниками газов и процессами их нуклеосинтеза. Выделить в чистом виде и идентифицировать исходные (первичные) индивидуальные компоненты благородных газов также как и анализировать Хе в отдельных зернах в настоящее время не представляется возможным из-за нанометровых размеров зерен алмаза (в среднем 26 Å) (Lewis et al., 1989) и крайне низких содержаний благородных газов в индивидуальных зернах. Тем не менее, возможные изотопные составы компонентов благородных газов, в частности ксенона, были определены на основании

корреляционного анализа измеренных изотопных отношений ксенона, выделенного при ступенчатом пиролизе из обогащенных наноалмазом фракций различных метеоритов (Huss, Lewis, 1994a). Полученные изотопные составы компонентов ксенона были обозначены как Хе-Р3, Хе-НЛ, Хе-Р6 или Хе-Р6ехотс (далее обозначена как Хе-Р6е) и Хе-S. При определении изотопных составов для Хе-Р3 и Хе-Р6 отношение $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ было принято равным 0.31 (близко к минимально измеренному), тогда как для Хе-НЛ и Хе-Р6е – 0.70 (близко к максимально измеренному) и 0.55, соответственно. Этими авторами было получено, что компоненты Хе-Р3 и Хе-Р6 имеют почти “нормальные” изотопные составы, т.е. они подобны солнечному составу ксенона, но несколько различны между собой, тогда как компоненты Хе-НЛ и Хе-Р6е изотопно-аномальны из-за рез-

кого обогащения легкими ($^{124}, ^{126}\text{Xe}$) и тяжелыми ($^{134}, ^{136}\text{Xe}$) изотопами по сравнению с солнечным составом. Одновременное обогащение ксенона этими изотопами обусловлено некоторой (дополнительной) долей этих изотопов, образованных, наиболее вероятно, при взрыве сверхновой II типа. Источником изотопов $^{124}, ^{126}\text{Xe}$ предполагается р-процесс (фоторасщепление) во внутренних оболочках сверхновой (Rayet et al., 1995), тогда как изотопы $^{134}, ^{136}\text{Xe}$ образуются при быстром процессе захвата нейтронов (г-процесс), например, при “мини г-процессе” в С- и He-оболочках сверхновой (например, Neumann, Dzikkaniec, 1979; Clayton, 1989; Howard et al., 1992). Избытки всех тяжелых изотопов (т.е. “ветвь” Хе-Н) компонента Хе-НL могли быть образованы также при классическом г-процессе при взрыве сверхновой, но с ограниченным временем образования изотопов ксенона в результате распада их радиоактивных предшественников (Ott, 1996), которые могли отделяться от продуктов распада. Возможны и другие астрофизические источники избыточных изотопов Хе-НL и Хе-Р6е. Предполагается, например, что образование почти всех обогащенных нейтронами изотопов могло произойти в г-процессе при слиянии (поглощении) нейтронных звезд (Thielemann et al., 2017). Тем не менее сверхновые II типа как единый источник всех избыточных изотопов в компонентах Хе-НL и Хе-Р6е и содержащих их зерна наноалмаза в настоящее время представляется предпочтительным. Отметим, что пока не удается разделить между собой зерна алмаза с избытками только легких или тяжелых изотопов ксенона. Промежуточные по массе изотопы компонента Хе-НL с массой 128–132, кроме ^{130}Xe , могли быть образованы как в г-процессе при взрыве сверхновой, так и при медленном (s-процесс) захвате нейтронов (например, в звездах асимптотической ветви гигантов). Изотоп ^{130}Xe был образован только в s-процессе нуклеосинтеза, так как цепочки последовательных б-распадов, образующихся в г-процессе нейтронно-избыточных ядер останавливаются на стабильном изотопе ^{130}Te . Таким образом, Хе-НL и Хе-Р6е – это смесь изотопов ксенона, образованных в разных процессах нуклеосинтеза и, возможно, в астрофизических источниках. В настоящее время общепринято, что аномальные по изотопному составу компоненты ксенона – это смесь двух субкомпонентов: почти “нормального” по изотопному составу ксенона и аномального, обусловленного изотопами ксенона, образованными в вышеупомянутых процессах.

Поэтому изотопный состав аномальных субкомпонентов можно определить, вычитая из состава компонентов Хе-НL и Хе-Р6е их изотопно-“нормальную” составляющую, нормируя ее к содержанию всего ^{130}Xe . Изотопный состав “нор-

мального” ксенона принимается равным, например, составу солнечного ксенона (Ott, 1996) или Хе-Р3. Использование Хе-Р3 более предпочтительно, т.к. состав этой компоненты является одним из конечных членов почти линейной зависимости на трех изотопном графике $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ и $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$, на основании которой был определен изотопный состав Хе-НL (Huss, Lewis, 1994a). Может ли и при каких условиях после взрыва сверхновой образоваться индивидуальная популяция зерен наноалмаза только с аномальными субкомпонентами ксенона – открытые вопросы. Возможно, например, что предшественником этих зерен была углеродная фаза с сорбированными изотопами ксенона, образованными в р- и г-процессах нуклеосинтеза. Образование наноалмаза из этой фазы могло произойти, например, в результате ультрафиолетового облучения.

Возможность образования наноалмаза из органического вещества в молекулярном облаке под действием ультрафиолетового облучения была показана, на пример, в работе (Kouchi A. et al., 2005). Также может быть, что аномальный и изотопно нормальный Хе были смешаны и стали единым компонентом до имплантации в зерна алмаза. Впервые содержания компонентов Хе-Р3, Хе-Р6 и Хе-НL были вычислены на основании данных для благородных газов, полученных при ступенчатом пиролизе обогащенных наноалмазом фракций различных метеоритов в работе (Huss, Lewis, 1994a).

Анализ вычисленных содержаний компонентов Хе-Р3, Хе-Р6 и Хе-НL и кинетики их выделения при ступенчатом пиролизе наноалмаза различных метеоритов показал следующие их основные особенности (Huss, Lewis, 1994b). Выделение Хе-Р3 из наноалмаза наименее термально метаморфизованных метеоритов, например Orgueil (CI), является бимодальным с максимумами выделения около 500 и 1420°C. Компоненты Хе-НL и Хе-Р6 – высокотемпературные с максимумами выделения в интервале 1400–1650°C, причем Хе-Р6 несколько более высоко температурный, чем Хе-НL. С увеличением степени термального метаморфизма родительских тел метеоритов содержание компонента Хе-Р3 резко уменьшается. Так, например, в наноалмазе метеорита Indarch (EH3-4), испытавшего термальный метаморфизм при 630°C, Хе-Р3 практически не наблюдается. Вероятно, что эти особенности выделения и содержаний компонентов ксенона изменятся, если, в частности, использовать вместо компонента Хе-НL его аномальную по составу субкомпоненту при оставшихся без изменений остальных компонентов Хе-Р3, Хе-Р6 и Хе-S. Это было показано нами при анализе ксенона в обогащенных наноалмазом фракциях таких разных метеоритах как Orgueil (CI), Tieschitz (H3.6) и Indarch (EH3-4)

Таблица 1. Изотопный состав компонентов ксенона ($^{132}\text{Xe} \equiv 100$)

Компоненты	^{124}Xe	^{126}Xe	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe
HL*	0.842(9)	0.569(9)	9.05(6)	105.6(2)	15.44(3)	84.42(13)	63.61(13)	70
P3*	0.451(6)	0.404(4)	5.06(2)	104.2(4)	15.91(2)	82.32(10)	37.70(10)	31.0
S**	0	0.033(19)	21.59(14)	11.8(1.1)	48.26(42)	18.6(1.2)	2.22(53)	0.34
P6e*	0.687(8)	0.521(8)	8.99(5)	107.8(2)	15.89(3)***	83.55(13)	51.80(13)	55
pr1	13.68	5.99	41.57	151.6	0	153.4	914.8	1351
pr2	47.38	20.49	193.0	820.1	0	326.9	2842	4804

*Huss, Lewis, 1994a; ** Lewis et al., 1994; *** При вычислениях использовали $^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} = 15.83$.

(Фисенко и Семенова, 2020). Выбор этих метеоритов из исследованных в работе (Huss, Lewis, 1994a) обусловлен тем, что родительское тело метеорита Orgueil испытало наиболее сильные водные изменения при слабом термальном метаморфизме (около 100°C), тогда как метеорита Indarch – наиболее сильный термальный метаморфизм (около 630°C). Родительское тело обыкновенного хондрита Tieschitz (H3.6) испытало более слабый термальный метаморфизм, чем Indarch. Использование аномальной субкомпоненты вместо Хе-НЛ привело к предполагаемому существенному увеличению содержания высокотемпературного изотопно-нормального компонента Хе-Р3 в указанных метеоритах по сравнению с таковыми в работе (Huss, Lewis, 1994b). Эти различия могут привести к разным сценариям происхождения и процессов захвата компонентов ксенона в нанодиамазе метеоритов.

В данной работе мы приводим результаты вычислений содержаний компонентов ксенона в обогащенных нанодиамазом фракциях метеоритов Orgueil (CI) и Indarch (EH3-4) при использовании аномальных субкомпонентов (вместо Хе-НЛ и Хе-Р6), отнесенных нами к возможным исходным компонентам и обозначенных далее как Хе-р1 и Хе-р2. Полученные данные были использованы для анализа кинетики выделения этих компонентов Хе при ступенчатом пиролизе, а также для установления их возможных фаз носителей.

ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ ВОЗМОЖНЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА В ОБОГАЩЕННЫХ НАНОАЛМАЗОМ ФРАКЦИЯХ МЕТЕОРИТОВ

Вычисления содержаний компонентов ксенона Хе-Р3, Хе-р1 и Хе-р2 проведены на основании измеренных содержаний ^{132}Xe и изотопных отношений ксенона, выделенного при ступенчатом пиролизе нанодиамаза Orgueil (CI) и Indarch (EH3-4) в работе (Huss, Lewis, 1994a). Используемые для вычислений изотопные составы компонентов ксенона приведены в таблице 1.

Важно подчеркнуть, что изотопные составы исходных компонентов Хе-р1 и Хе-р2 были получены в предположении, что содержания ^{130}Xe в компонентах Хе-НЛ и Хе-Р6 обусловлены только компонентом Хе-Р3. Поэтому ксенон компонентов Хе-р1 и Хе-р2 состоит в основном из ^{124}Xe – ^{126}Xe и ^{134}Xe – ^{136}Xe , которые, как отмечалось выше, были образованы в р- и г-процессах, например, при взрыве сверхновой типа II. При вычислениях учитывалось, что благородные газы в обогащенных алмазом фракциях содержат также Хе-С, изотопы которого образованы в s-процессах нуклеосинтеза, и содержатся в зернах SiC, присутствующих как примеси в небольших количествах в этих фракциях. Вычисления проводились по следующим уравнениям:

$$X + Z + Y + V = \left[^{132}\text{Xe} \right]_m; \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \left(^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_{\text{P3}} \times X + \left(^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_{\text{S}} \times V = \\ = \left(^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_m \times \left[^{132}\text{Xe} \right]_m; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \left(^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_{\text{P3}} \times X + \left(^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_{\text{pr2}} \times Z + \\ + \left(^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_{\text{pr1}} \times Y + \left(^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_{\text{S}} \times V = \\ = \left(^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_m \times \left[^{132}\text{Xe} \right]_m; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \left(^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_{\text{P3}} \times X + \left(^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_{\text{pr2}} \times Z + \\ + \left(^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_{\text{pr1}} \times Y + \left(^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_{\text{S}} \times V = \\ = \left(^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} \right)_m \times \left[^{132}\text{Xe} \right]_m; \end{aligned} \quad (4)$$

где переменные X, Z, Y, V – это содержания ^{132}Xe компонентов Хе-Р3, Хе-р2, Хе-р1 и Хе-С, соответственно. Индексы P3, pr2, S и pr1 относятся к изотопному составу компонентов ксенона (табл. 1), а индекс m – к измеренным содержаниям ^{132}Xe и изотопным отношениям ксенона при пиролизе сепаратов метеоритов в работе (Huss, Lewis, 1994a).

Вычисления содержаний выделенных компонентов ксенона для каждой температурной ступе-

ни пиролиза проводились путем нормирования уравнений (1–4) к измеренным изотопным отношениям $^{130, 134, 136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ для данной ступени в работе (Huss, Lewis, 1994a). При вычислениях содержаний компонентов ксенона нами использовались изотопные составы этих компонентов без их погрешностей. Это связано с тем, что эти составы должны быть постоянными не зависимо от температуры их выделения при пиролизе алмазных фракций и типа метеоритов, из которых эти фракции были выделены. Вместе с тем измеренные изотопные отношения Xe, использованные для нормирования вышеприведенных уравнений (1–4), привлекались с их погрешностями по данным (Huss, Lewis, 1994a) для обогащенных наноалмазом фракций метеоритов Orgueil (CI) и Indarch (EH3-4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных в табл. 1 следует, что значения отношений $^{124}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ для компонента Xe-pr1 выше, чем для Xe-pr2 на $(2.7 \pm 0.2)\%$, а для отношения $^{134}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ это превышение составляет $(14.4 \pm 0.3)\%$. Согласно модели Отта (Ott, 1996) наблюдаемые различия связаны с разными периодами полураспада радиоактивных предшественников ^{124}Xe , ^{134}Xe и ^{136}Xe . Согласно этой модели различия между изотопными составами Xe-pr1 и Xe-pr2 обусловлены ограничением продолжительности образования изотопов Xe в результате распада их радиоактивных предшественников с момента взрыва сверхновой до их захвата. На основании периодов полураспада и содержаний радиоактивных предшественников ксенона расчеты временных интервалов образования компонентов Xe-pr2 и Xe-pr1 показали, что они равны 1.89 и 2.17 ч, соответственно, при взрыве одной из сверхновой II типа. Отметим, что выявленная Оттом (Ott, 1996) проблема несоответствия времени образования аномальной компоненты Xe-NL с величиной отношения $^{132}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ в этом компоненте остается также и в компоненте Xe-pr1. Решение указанной проблемы находится вне рамок данной статьи. Возможно также, что компоненты Xe-pr1 и Xe-pr2 были образованы при взрыве разных сверхновых II типа (Gilmour et al., 2005). Источником популяции зерен Xe-P3 является, вероятно, молекулярное облако (например, Huss, Lewis, 1994a) и основными факторами образования зерен наноалмаза могут быть ультрафиолетовое излучение и ударные волны. Вариации вычисленных содержаний ^{132}Xe компонентов Xe-P3, Xe-pr1, Xe-pr2 и Xe-S, выделенных при ступенчатом пиролизе обогащенных наноалмазом фракций Orgueil (CI) и Indarch (EH3-4), представлены графически (рис. 1).

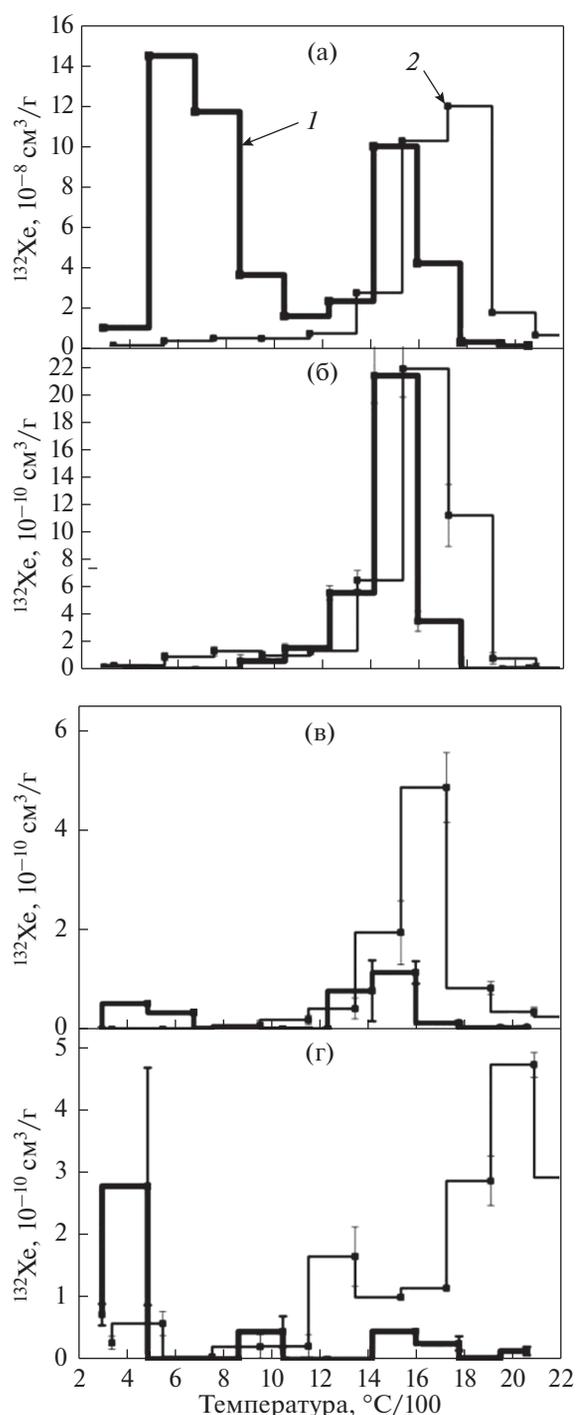


Рис. 1. Вычисленные содержания ^{132}Xe в компонентах ксенона в обогащенных наноалмазом фракциях Orgueil и Indarch. Обозначения: 1 – Orgueil, 2 – Indarch; а, б, в, г – компоненты Xe-P3, Xe-pr1, Xe-pr2, Xe-S.

На этом рисунке, также как и на остальных (см. ниже), вычисленные содержания компонентов ксенона, для которых ошибки вычислений превышают их значения, приведены без их погрешностей. Суммарные значения ^{132}Xe для всех компонентов приведены в табл. 2.

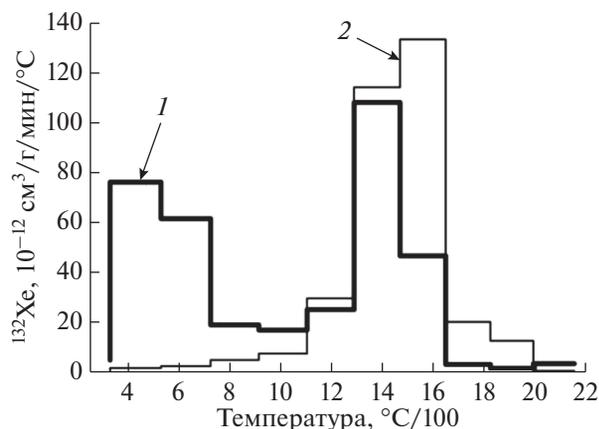


Рис. 2. Гистограммы дифференциальных выделений ^{132}Xe компонента Хе-Р3, вычисленного для обогащенных наноалмазом фракций Orgueil и Indarch.: 1 – Orgueil, 2 – Indarch. Погрешности вычислений содержаний Хе-Р3 на каждой ступени пиролиза в основном не превышают 1% от приведенных значений.

Здесь приведены также содержания всех изотопов ксенона для каждого компонента. Из приведенных данных можно видеть, что содержание Хе-Р3 значительно превышает содержания других компонентов в алмазных фракциях обоих метеоритов (табл. 2).

Кинетика выделения возможных исходных компонентов ксенона

Ступенчатый пиролиз обогащенных наноалмазом фракциях метеоритов Orgueil и Indarch в работе (Huss, Lewis, 1994a) был проведен при почти одинаковых условиях, а именно: температурный интервал ступеней пиролиза (около 185°C) и продолжительность нагрева на каждой ступени (10 мин – до 800°C , 5 мин – от 800 до 1800°C и 3 мин – выше 1800°C) (Huss, Lewis, 1994a). На основании полученных при этом данных анализ ги-

Таблица 2. Вычисленные содержания ^{132}Xe и суммы всех изотопов компонентов ксенона ($10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$)

Изотопы	Хе-Р3	Хе-pr1	Хе-pr2	Хе-S	Сумма
Orgueil (CI), $^{132}\text{Xe} = 49.8^*$					
^{132}Xe	49.299	0.3232	0.02586	0.05163	49.7
$^{124-136}\text{Xe}$	187.36	8.83	2.368	0.1047	198.67
Indarch (EH3-4), $^{132}\text{Xe} = 30.91^*$					
^{132}Xe	30.203	0.46612	0.08833	0.1572	30.91
$^{124-136}\text{Xe}$	114.78	12.735	8.09	0.3188	135.92

* Измеренные общие содержания ^{132}Xe в обогащенных наноалмазом фракциях метеоритов по данным в Huss, Lewis, 1994a.

стограмм дифференциальных выделений вычисленных нами содержаний компонентов Хе-Р3, Хе-pr1, Хе-pr2, а также Хе-S для обогащенных наноалмазом этих фракций (рис. 2, 3, 4) показал следующее:

1. Использование компонентов Хе-pr1 и Хе-pr2 вместо компонентов Хе-НЛ и Хе-Р6е привело к следующему расположению температур максимумов выделения этих компонентов, а также Хе-Р3 (рис. 2, 3, 4). При температуре выше 1000°C , т.е. при начале интенсивной графитизации зерен наноалмаза, температуры максимумов скорости выделения компонентов Хе-Р3 и Хе-pr1 из Orgueil совпадают, и они меньше, чем таковые для Хе-pr2. Такая же картина наблюдается для Хе-НЛ и Хе-Р3 при пиролизе наноалмаза метеорита Orgueil (Huss, Lewis, 1994b). Для Indarch наблюдается другая картина, здесь температура максимума выделения Хе-Р3 совпадает с Хе-pr2 и эта температура выше, чем таковая для Хе-pr1. Наблюдаемые различия в температурах максимумов выделения компонентов ксенона в таких разных метеоритах по термальной истории как Orgueil и Indarch указывают на то, что компоненты ксенона находятся в индивидуальных популяциях зерен наноалмаза с разной термо-окислительной стабильностью. Меньшая термостабильность аномальных компонентов Хе-pr1 относительно Хе-pr2 следует также из уменьшения величин отношения $(\text{Хе-pr1})/(\text{Хе-pr2})$, которые равны 3.30 ± 1.14 и 1.54 ± 0.20 для алмаза Orgueil и Indarch (табл. 2).

2. Относительная доля выделенного Хе-pr2 до температуры максимума из Orgueil существенно выше, чем из Indarch (50.0 и 28.7%, соответственно). Это превышение показывает, что, вероятно, некоторые зерна с Хе-pr2 в Orgueil имеют более низкую температуру графитизации из-за более высокой дефектности, обусловленной процессами окисления при метаморфизме. Поэтому наблюдаемое самое низко температурное выделение Хе-pr2 (около 680°C) (рис. 3) является наиболее вероятно результатом графитизации наиболее дефектных зерен и/или поверхностной части этих зерен.

3. Более высокая температура выделения основной доли Хе-pr2, чем Хе-pr1 из обогащенных наноалмазом фракций Orgueil и Indarch может быть обусловлена тем, что первая содержится в зернах наноалмаза с менее дефектной кристаллической решеткой. На рис. 3 можно видеть, что в температурном интервале выделения основного количества Хе-pr2 наблюдается выделение Хе-S из обоих метеоритов (рис. 3 и 4). Существенно отметить, что для Indarch резкое увеличение концентрации выделения Хе-S в ступени выше 1650°C практически не сопровождается таковым для Хе-pr2. Почти такая же картина наблюдается и для Orgueil, а именно, после 1600°C содержание

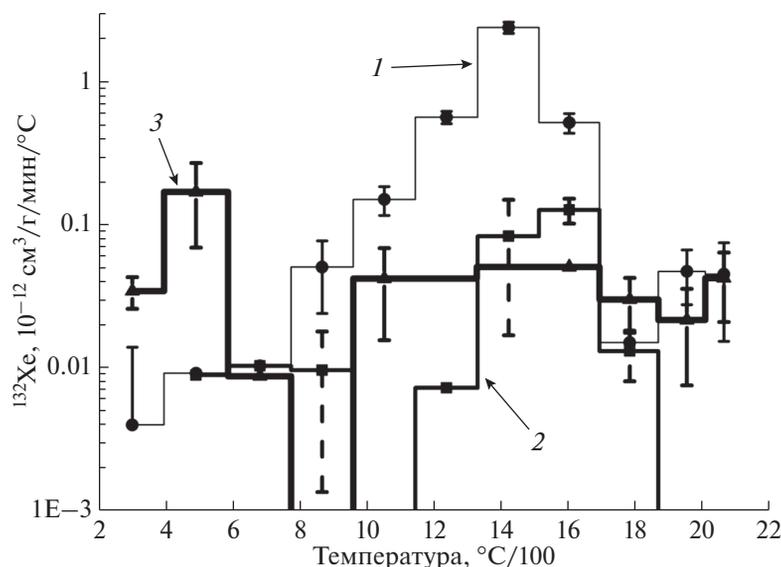


Рис. 3. Гистограммы дифференциальных выделений ^{132}Xe компонентов ксенона, вычисленных для обогащенных на-ноалмазом фракций Orgueil. Обозначения: 1, 2, 3 – компоненты Xe-pr1, Xe-pr2, Xe-S. Погрешности вычислений содержания компонентов ксенона, превышающих их величину на рис. 3, а также рис. 4, не приведены.

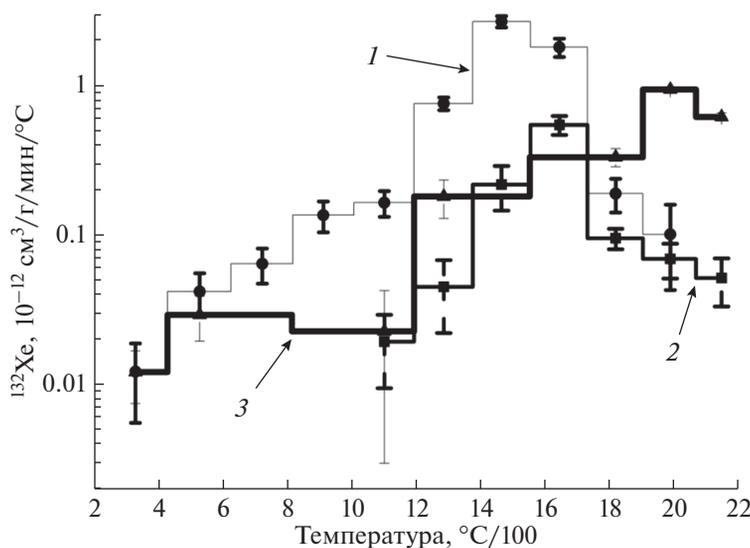


Рис. 4. Гистограммы дифференциальных выделений ^{132}Xe компонентов ксенона, вычисленных для обогащенных на-ноалмазом фракций Indarch. Обозначения – см. на рис. 3.

Xe-pr2 также почти отсутствует при увеличенном содержании Xe-S, хотя и в меньшей степени, чем для Indarch. Здесь важно отметить следующее. Все обогащенные алмазом фракции метеоритов, исследованные в работе (Huss, Lewis, 1994a), в том числе Orgueil и Indarch, данные которых мы использовали, были выделены из коллоидно-подобной взвеси, полученной в результате диспергирования HF–HCl остатков вещества метеоритов в слабо щелочном растворе. Такая сепарация

позволяет отделять зерна алмаза от относительно крупнозернистых кислотостойких остатков. По данным (Huss, Lewis, 1994a) в обогащенных алмазом фракциях также наблюдаются $^{22}\text{Ne-E}$ и Xe-S, что свидетельствует о наличии зерен SiC, которые из за нахождения в коллоидно-подобной взвеси должны иметь крайне малые размеры. По данным для Indarch на рис. 3 можно видеть, что скорости выделения Xe-S в температурных интервалах до 1650°C и после 1650°C резко различны (в

последующем – низкотемпературные и высокотемпературные части пиролиза, соответственно). Аналогичная картина выделения наблюдается и для Orgueil. Вероятно, что зерна SiC, выделенные из коллоидно-подобной взвеси, по их размерам и по концентрациям Xe-S можно разделить на две части – на “мелкозернистые”, из которых десорбция Xe-S происходит до 1650°C, и “грубозернистые” – выше 1650°C.

Важно отметить, что зерна SiC, образованные при взрыве сверхновой II типа и обозначенные как зерна типа SiC-X, были обнаружены в кислотно нерастворимом остатке метеорита Murchison (CM2) (см. например, Hoppe et al., 2019). Имеются ли зерна типа SiC-X в обогащенных наноалмазом фракциях Orgueil и Indarch и содержат ли они или нет Xe-pr2 или Xe-pr1 – все эти вопросы являются открытыми из-за больших погрешностей вычисленных содержаний Xe-S на данном этапе исследования. Резкие различия кинетики выделения Xe-S из алмазных фракций (рис. 3 и 4) свидетельствует о резком различии термостабильности зерен SiC в окислительных и восстановительных условиях при термальном метаморфизме родительских тел этих метеоритов. Отсутствие резкого уменьшения содержания Xe-S в мелко зернистых зернах SiC по сравнению с крупными зернами в алмазной фракции Orgueil можно объяснить их сильной экранировкой веществом матрицы. Влияние процессов окисления на “мелкие зерна” SiC все же проявилось в появлении наиболее низкотемпературного выделения Xe-S в Orgueil с максимумом при 490°C (рис. 3). Отсутствие этих низкотемпературных выделений компонентов ксенона из Indarch свидетельствует либо о разрушении наиболее дефектных зерен SiC, либо о десорбции ксенона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ вычисленных содержаний компонентов Xe-pr1 и Xe-pr2, использованных вместо Xe-NL и Xe-P6, а также Xe-P3 и Xe-S в обогащенных наноалмазом фракциях метеоритов Orgueil (CI) и Indarch (EH3-4), показал следующее.

1. Компоненты Xe-pr1 и Xe-pr2, а также Xe-P3, наиболее вероятно, находятся в индивидуальных популяциях зерен наноалмаза с разной термоокислительной стабильностью.

2. Выделение низко температурного Xe-S (около 490°C) из метеорита Orgueil показывает, что процессы окисления в родительских телах метеоритов приводят к дефектности некоторой доли зерен SiC больше, чем зерен наноалмаза и, тем самым, к более низкой температуре выделения газов при пиролизе в лабораторных условиях.

3. Различия между компонентами Xe-pr1 и Xe-pr2 по значениям изотопных отношений $^{124}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ и $^{134}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ могут быть объяснены на основании модели Отта (Ott, 1969) ограничением продолжительности образования изотопов ксенона в результате распада их радиоактивных предшественников с момента взрыва сверхновой до их захвата фазами носителями. В этом случае эти интервалы времени образования для Xe-pr2 равны 1.89 ч, тогда как для Xe-pr1 – 2.17 ч. Возможно, что фазы носители с компонентами Xe-pr1 и Xe-pr2 были образованы в различных по продолжительности существования и химическим составам турбулентных зонах смешения фрагментов внешних и внутренних слоев одной из сверхновой II типа при ее взрыве. Популяция зерен с почти изотопно нормальной компонентой Xe-P3 была образована, вероятно, в молекулярном облаке, содержащем продукты нуклеосинтеза различных изотопов ксенона.

Таким образом, успешное использование аномальных компонентов Xe-pr1, Xe-pr2, а также почти изотопно нормальной компоненты Xe-P3 при анализе компонентного состава ксенона в наноалмазе метеоритов Orgueil (CI) и Indarch (EH3-4), показало, что происхождения компонентов ксенона можно ограничить двумя астрофизическими источниками, а именно, одной из сверхновых II типа и молекулярным облаком. При этом фазами носителями всех этих компонентов являются, наиболее вероятно, индивидуальные популяции нанозерен алмаза, различающиеся степенью дефектности их кристаллической решетки.

Авторы признательны рецензентам А.Б. Верховскому и В.А. Дорофеевой за важные замечания, учет которых позволил существенно улучшить статью.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы № 137-2019-0002 “Минералого-геохимические и космохимические проблемы образования, дифференциации и эволюции внеземного вещества” института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Фисенко А.В., Семенова Л.Ф. (2020) Наноалмаз метеоритов: альтернативный состав компонентов ксенона. *Астрономический вестник* **54**, (3), 278-288.
- Clayton D.D. (1989) Origin of heavy xenon in meteoritic diamonds. *Astrophys J.* **340**, 613-619.
- Gilmour J.D., Verchovsky A.B., Fisenko A.V., Holland G., Turner G.V (2005) Xenon isotopes in size separated nanodiamonds from Efremovka: $^{129}\text{Xe}^*$, Xe-P3, and Xe-P6. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4133-4148.
- Heymann D., Dziczkaniec M. (1979) Xenon from intermediate zones of supernovae. *Proc. 10th Lunar and Planetary Science Conf., Houston 1943-1959.*

- Hoppe P., Stancliffe R.J., Pignatari M., Amari S. (2019) Isotopic Signatures of Supernova Nucleosynthesis in Presolar Silicon Carbide Grains of Type AB with Supersolar $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ Ratios. *Astrophys. J.* **887**, 1-10.
- Howard W.M., Meyer B.S., Clayton D.D. (1992) Heavy-element abundances from a neutron burst that produces Xe-H. *Meteoritics* **27**, 404-412.
- Huss G.R., Lewis R.S. (1994a) Noble gases in presolar diamonds I: Three distinct component and their implication for diamond origins. *Meteoritics* **29**, 791-810.
- Huss G.R., Lewis R.S. (1994b) Noble gases in presolar diamonds II: component abundances reflect thermal processing. *Meteoritics* **29**, 811-829.
- Lewis R.S., Anders E., Draine B.T. (1989) Properties, detectability and origin of interstellar diamonds in meteorites. *Nature* **339**, 117-121.
- Lewis R.S., Amari S.A., Anders E. (1994) Interstellar grains in meteorites. II. SiC and its noble gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 471-494.
- Kouchi A., Nakano H., Kouchi A., Nakano H (2005) Novel routes for diamond formation in interstellar ices and meteoritic parent bodies. *Astrophys. J.* **626**, 129-132.
- Ott U. (1996) Interstellar diamond xenon and time scales of supernova ejecta. *Astrophys. J.* **463**, 344-348.
- Rayet M., Arnold M., Hashimoto M., Prantzos N., Nomoto K. (1995) The p-process in type II supernovae. *Astron. Astroph.* **298**, 517-527.
- Thielemann F.K., Eichler M., Panov I.V., Wehmeyer B. (2017) Neutron star mergers and nucleosynthesis of heavy elements. *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* **67**, 253-274.

ЛЕТУЧИЕ, РЕДКИЕ И РУДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ И ПРИРОДНЫХ ФЛЮИДАХ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

II. ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ НА КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ¹

© 2022 г. В. Б. Наумов^a *, А. В. Гирнис^b **, В. А. Дорофеева^a, В. А. Коваленкер^b

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^bИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: naumov@geokhi.ru

**e-mail: girnis@igem.ru

Поступила в редакцию 24.03.2021 г.

После доработки 06.10.2021 г.

Принята к публикации 16.10.2021 г.

Во второй части исследования рассматривается влияние кристаллизационной дифференциации на вариации содержаний элементов и их отношений, наблюдаемых в составах расплавных включений и стекол пород из главных геодинамических обстановок. Проведен анализ опубликованных экспериментальных данных по коэффициентам распределения элементов, рассматриваемых в первой части работы, между минералами (оливин, пироксены, гранат, амфибол, биотит, сульфид, апатит, шпинель, ильменит, рутил, циркон) и силикатными расплавами. Показано, что кристаллизация главных минералов незначительно влияет на отношения некогерентных элементов. Коэффициенты распределения некоторых элементов между акцессорными минералами и расплавом могут быть очень велики, но эффекты кристаллизационной дифференциации не могут быть очень большими из-за малого количества кристаллизующихся фаз. Наиболее значительные эффекты наблюдаются для халькофильных элементов (Cu, Ni и др.) при отделении сульфидов и Nb и Ta при кристаллизации рутила. Рассмотрены различия концентраций и отношений элементов к Cs в разных геодинамических обстановках. Максимальные значения отношений практически всех элементов к Cs наблюдаются в расплавах срединно-океанических хребтов. Расплавы океанических островов и задуговых бассейнов характеризуются пониженными отношениями без существенных аномалий. Минимальные отношения элементов к Cs наблюдаются в расплавах континентальных и окраинных обстановок. Для них характерны также четко выраженные геохимические аномалии, свойственные породам соответствующих обстановок (отрицательная Ta–Nb аномалия, положительная Pb аномалия и др.).

Ключевые слова: расплавное включение, коэффициент распределения, кристаллизационная дифференциация, акцессорные минералы

DOI: 10.31857/S0016752522060048

В первой части данного исследования (Наумов и др., 2022, далее Часть I) мы оценили средние составы расплавов из различных геодинамических обстановок по данным анализа расплавных включений и стекол пород. Эти оценки выявили сходство и различия расплавов из разных обстановок по содержаниям 45 летучих, редких и рудных элементов. Но, поскольку приводимые в публикациях химические анализы стекол относятся к расплавам разной степени дифференци-

ции, оценки средних составов и отношений элементов не могут непосредственно использоваться для суждений о геохимических характеристиках исходных магм и их источников (Коваленко и др., 2007). Поэтому в этой статье мы рассмотрим влияние процессов кристаллизационной дифференциации на геохимические характеристики расплавов, используя данные по составам включений и стекол (Часть I) и опубликованные экспериментальные данные по коэффициентам распределения элементов между минералами и силикатными расплавами.

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752522060048 для авторизованных пользователей.

Одна из характерных черт поведения рудных элементов при кристаллизации магм – значительное влияние акцессорных минералов, накопление которых часто является главным фактором образования промышленных руд. Мы рассмотрим возможное влияние кристаллизации акцессорных минералов (шпинель, ильменит, апатит, рутил, циркон, сульфиды) на составы магм в сравнении с влиянием порообразующих минералов. Эффекты, связанные с отделением флюидных фаз и контаминацией, в этой статье не затрагиваются.

Особая роль акцессорных минералов в процессах кристаллизации связана с двумя факторами. Во-первых, количество их ограничено из-за низкого содержания главных элементов акцессорных фаз (S для сульфидов, Ti для ильменита и рутила, P для апатита, Zr для циркона и т.п.). Максимальное количество акцессорных минералов, кристаллизующихся из первичных расплавов, можно оценить по средним содержаниям этих элементов в основных расплавах. Такие оценки варьируют от 4 мас. % для ильменита до $\ll 1$ мас. % для циркона. Отметим, что количество биотита, который обычно не относится к акцессорным минералам, лимитируется исходным содержанием калия в расплаве. При содержании K_2O в основных расплавах ~ 0.4 мас. %, общее количество кристаллизующегося биотита не превышает 4 мас. %. Поэтому мы будем рассматривать биотит вместе с акцессорными фазами. Другой особенностью акцессорных минералов является то, что коэффициенты распределения некоторых элементов между минералами и расплавом могут быть очень велики. В качестве примера можно привести значительное накопление халькофильных элементов в сульфидах или Zr и Hf в цирконе.

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ И РАСПЛАВОМ

Оценка равновесных коэффициентов распределения элементов между минералами и расплавами различного состава – одна из важнейших задач геохимии. В литературе периодически появляются сводки экспериментальных данных по распределению редких элементов между минералами и силикатными расплавами (Irving, 1978; Green, 1994; Wood, Blundy, 2014). Однако, существующий массив данных все время пополняется, причем появляются работы, расширяющие список исследованных фаз и элементов. Поэтому мы провели анализ соответствующих публикаций вплоть до 2021 г. для элементов, рассмотренных в Части I. Список публикаций, из которых заимствованы данные по распределению элементов, приводится в Электронном приложении.

Коэффициенты распределения элементов ($D_i = C_i(\text{минерал})/C_i(\text{расплав})$, где C_i – массовая концентрация) между акцессорными и главными минералами и расплавом приведены в табл. 1. Поскольку мы рассматриваем общие тенденции поведения элементов, для оценок коэффициентов распределения были использованы все имеющиеся данные для силикатных расплавов при значительных вариациях условий, составов расплавов и концентраций примесей. При определении коэффициентов распределения некогерентных элементов один из основных источников ошибок – контаминация анализов синтетических минералов материалом закаленного расплава (стеклом). Поэтому небольшая часть экспериментов с высокими содержаниями некогерентных элементов в минералах была отброшена. Для минимизации влияния контаминированных анализов в качестве оценки D_i использовались медианные значения. Коэффициенты распределения когерентных элементов (Ni, Cr, Co и др.) могут сильно варьировать в зависимости от состава расплава и термодинамических условий. Но эти вариации в данной статье не рассматривались, и для этих элементов также были определены только медианные значения D_i (табл. 1).

Таблица 1 показывает, что значения D_i некоторых элементов между акцессорными минералами и расплавом могут быть очень велики ($D_{Ag, Au, Ni, Cu, Se} > 100$ для сульфида; $D_{Cr} > 100$ для шпинели; $D_{Nd} > 200$ для апатита; $D_{Pr, Y} > 20$ для апатита; и $D_{Ta} > 70$ для рутила). В то же время значения D_i для порообразующих минералов, как правило, не превышают 10 (табл. 1). Из-за этого отделение даже небольших количеств акцессорных фаз может существенно изменять отношения элементов в остаточных расплавах. Для анализа поведения элементов при кристаллизации расплава удобно рассматривать отношения содержаний элемента к содержанию одного из наиболее некогерентных элементов, который практически целиком остается в расплаве. Из рассматриваемых элементов таким является, например, Cs. Почти для всех главных и акцессорных минералов $D_{Cs} < 0.1$ и только для биотита $D_{Cs} \sim 0.5$. Кроме того, Cs проанализирован в большом количестве образцов (Часть I), поэтому его удобно использовать в качестве референсного элемента. Изменение отношения содержания элемента в расплаве к содержанию Cs при кристаллизации минерала описывается уравнениями $(C_i/C_{Cs}) : (C_i/C_{Cs})^0 = (1 - \alpha + D_{Cs}\alpha)/(1 - \alpha + D_i\alpha)$ для равновесной кристаллизации и $(C_i/C_{Cs}) : (C_i/C_{Cs})^0 = (1 - \alpha)^{(D_i - 1)}/(1 - \alpha)^{(D_{Cs} - 1)}$ для фракционной кристаллизации, где C_i^0 – содержание элемента в исходном расплаве в мас. %, C_i – содержание в дифференцированном расплаве в мас. %, и α – массовая доля выде-

Таблица 1. Коэффициенты распределения элементов между минералами и расплавом по данным опубликованных экспериментальных работ

Элемент	Sul	Ilm	Sp	Cr-Al-Sp	Mt	Ap	Bt	Rt	Zc	Oi	Opx	Cpx	Pl	Grt	Amph
Ag	265	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
As	10.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	462	—	0.08	—	—	—	—	—	—	0.002	—	—	—	0.52	—
B	—	—	0.02	—	—	—	0.44	—	0.002	0.036	0.06	0.06	0.15	0.02	1
Ba	—	0.002	0.0006	0.0006	—	0.082	2.1	0.04	0.1	0.00016	0.00077	0.00098	0.23	0.006	0.12
Be	—	—	0.09	0.09	—	0.89	0.42	0.05	0.11	0.0024	0.061	0.17	0.25	0.086	0.17
Bi	132	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	—
Br	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd	29.2	—	—	—	—	—	3.1	—	—	—	—	—	1.3	0.88	—
Ce	0.025	0.001	0.007	0.043	0.004	19.2	0.016	0.0022	0.27	0.00016	0.0029	0.074	0.049	0.013	0.34
Cl	0.18	—	0.25	—	0.09	3	0.74	—	—	0.011	0.0066	0.064	0.0015	0.041	0.29
Co	47.3	2.2	5.5	4.2	9.4	14.2	6.2	0.03	0.25	1.9	1.5	1	0.036	1.5	3.4
Cr	2.9	9.9	172	198	27	1	3.4	15	0.7	0.75	2.9	5.7	0.45	6.2	4.3
Cs	0.033	—	0.034	0.034	—	0.00017	0.57	0.12	0.07	0.00087	0.01	0.0035	0.0027	0.0053	0.0025
Cu	473	1.4	0.56	0.23	0.82	5.4	1.1	0.8	0.43	0.078	0.11	0.1	0.09	0.065	0.078
F	—	—	0.05	—	0.12	11.6	3	—	—	0.0025	0.03	0.046	0.1	0.0082	1.4
Ga	0.079	0.3	3.1	4.4	1.1	0.78	1.2	0.1	0.1	0.022	0.23	0.35	0.86	0.41	0.7
Ge	0.73	—	0.26	0.26	—	—	—	—	—	0.47	0.95	0.98	0.5	0.76	—
I	1.1	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
In	7.7	—	3.3	—	3.3	—	5.1	—	—	0.095	—	0.48	0.078	1	35
La	0.05	0.002	0.005	0.029	0.0037	4.9	0.016	0.0055	0.63	0.000065	0.0014	0.06	0.076	0.0068	0.18
Li	0.061	—	0.1	0.1	—	0.52	0.46	0.06	0.1	0.19	0.22	0.29	0.2	0.16	0.17
Mo	12	1.7	0.03	0.032	0.03	—	—	—	—	0.011	0.02	0.015	0.01	0.1	0.024
Nb	0.018	0.7	0.033	0.0006	0.066	0.0018	0.075	6.5	0.63	0.00012	0.0015	0.0054	0.002	0.013	0.45

Таблица 1. Окончание

Элемент	<i>Sul</i>	<i>Ilm</i>	<i>Sp</i>	<i>Cr-Al Sp</i>	<i>Mt</i>	<i>Ap</i>	<i>Bt</i>	<i>Rt</i>	<i>Zc</i>	<i>Ol</i>	<i>Opx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Pl</i>	<i>Grt</i>	<i>Amph</i>
Nd	0.14	0.0008	0.01	0.05	0.01	230	0.025	0.04	1.4	0.00005	0.007	0.15	0.04	0.06	0.79
Ni	413	4	8	6.3	17	12.9	9.7	0.6	0.9	5.4	2.4	2	0.54	0.6	4
Pb	18	—	—	—	—	0.49	0.12	1.5	0.16	0.0012	0.005	0.03	0.24	0.0089	0.069
Pr	0.05	0.0004	0.007	0.03	0.006	22	0.024	0.003	1	0.00003	0.004	0.08	0.06	0.02	0.56
Rb	0.026	—	0.008	0.0078	—	0.0009	2	0.01	0.11	0.0014	0.003	0.0068	0.022	0.0088	0.037
S	124	—	—	—	—	5.6	—	—	—	0.0044	0.024	0.13	—	—	0.9
Sb	12.5	0.05	—	—	—	—	—	1.2	—	0.016	0.18	1.1	—	—	—
Sc	—	0.83	0.6	0.056	1.4	4.8	0.23	0.31	37	0.16	0.6	1.8	0.035	3.7	9.2
Se	107	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sm	0.15	0.003	0.032	0.11	0.015	10	0.04	0.003	1.8	0.0003	0.018	0.32	0.03	0.3	1.2
Sn	5.4	5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9	3.3	0.11	0.11	6.1
Sr	—	0.003	0.05	0.036	0.13	4.4	0.18	0.012	0.049	0.00065	0.0034	0.092	1.6	0.01	0.33
Ta	0.003	1	0.07	0.0004	0.12	0.0016	0.05	76	3.5	0.000051	0.0011	0.0095	0.001	0.019	0.34
Th	0.0036	0.0007	0.003	0.00013	0.006	0.96	0.012	0.0011	8.4	4.00E-06	0.0011	0.0046	0.00058	0.019	0.021
Tl	6.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.09	—
U	0.03	0.005	0.0001	0.00014	0.0001	0.53	0.032	0.41	16.5	6.00E-06	0.0014	0.0035	0.0013	0.038	0.016
V	0.29	5.5	2.3	3.8	0.67	18.4	3.9	6.1	0.9	0.125	0.71	1.9	0.025	2.2	4.1
W	0.05	0.057	0.0002	0.00015	0.00025	—	—	5.3	—	0.000073	0.0013	0.00027	0.00011	0.05	0.021
Y	—	0.015	0.007	0.0012	0.021	32	0.017	0.031	24	0.0067	0.045	0.35	0.0095	2.6	1.65
Zn	1.2	0.95	6.9	6.9	7	4.7	1.4	9.3	—	1.1	0.69	0.54	0.13	0.81	3
Zr	0.005	0.33	0.04	0.0012	0.055	0.041	0.018	7.8	117	0.0007	0.0066	0.1	0.0025	0.3	0.76

Примечание. Приводятся медианы опубликованных значений по каждому элементу. Курсивом показаны ориентировочные значения, основанные на малом количестве (1–4) определений или характеризирующие очень большие вариации (например, от 100 до 0.01). Символы минералов: *Sul* – сульфид (кристаллический и расплав); *Ilm* – ильменит; *Sp* – шпинель (включая магнетит и титаномагнетит); *Mt* – магнетит и титаномагнетит; *Ap* – апатит; *Bt* – биотит и титаномагнетит; *Rt* – рутит; *Zc* – циркон; *Ol* – оливин; *Opx* – ортопироксен; *Cpx* – клинопироксен; *Pl* – плагиоклаз; *Grt* – гранат; *Amph* – моноклиновый амфибол. Источники экспериментальных данных – в электронном приложении.

лившегося минерала. При этом предполагается, что коэффициент распределения не меняется при кристаллизации. Учитывая, что количества акцессорных минералов незначительны, такое упрощение является для них допустимым. Рассчитанные изменения отношений элементов к Cs при кристаллизации главных и акцессорных минералов приведены в табл. 2. В расчетах мы использовали максимальные количества акцессорных минералов, которые могут выделиться из основных расплавов со средними содержаниями критических для данного минерала элементов (S для сульфида, Ti для рутила и ильменита и т.д.) в расплавах. В большинстве случаев разница между равновесной и фракционной кристаллизацией пренебрежимо мала. Только для когерентных элементов отношение C_i/C_{Cs} в расплаве падает заметно быстрее при фракционной кристаллизации. Несмотря на высокие коэффициенты распределения, геохимические эффекты кристаллизации акцессорных минералов могут быть незначительными из-за малого количества фазы. С другой стороны, кристаллизация большого количества порообразующих минералов может существенно отражаться на поведении умеренно когерентных элементов.

По поведению в процессах кристаллизации рассматриваемые элементы различаются (табл. 2). Наиболее некогерентные элементы (Ba, Be, Cl, Li, Mo, Nb, Th, U и W) характеризуются очень незначительными изменениями отношений к цезию при кристаллизации ($(C_i/C_{Cs}) : (C_i/C_{Cs})^0 > 0.95$). Отношения этих элементов к Cs и друг к другу должны в наибольшей степени соответствовать источнику расплавов в том случае, если в остаточном материале не сохраняется значительное количество акцессорных минералов. Есть элементы, отношения которых к Cs существенно меняются при кристаллизации только одного минерала, в то время как влияние остальных минералов пренебрежимо мало. Это означает, что отношение их к Cs (либо другому некогерентному элементу) является индикатором кристаллизации одного акцессорного или главного минерала. Это — Ce и Nd для апатита, Cu для сульфида, Sr для плагиоклаза и Ta для рутила. Наконец, некоторые элементы проявляют умеренно и сильно когерентные свойства по отношению к нескольким минералам, как главным, так и акцессорным. Относительные содержания таких элементов (Co, Cr, In, Ni, Sc, V, Y) в наибольшей степени изменяются в процессах кристаллизации. Так, отношение Ni/Cs заметно падает при осаждении даже очень небольших количеств сульфида, и кристаллизация значительных количеств оливина и пироксенов приводит к соизмеримому эффекту. Кобальт входит в заметных количествах в состав практически всех рассматриваемых минералов. Поведение Y и Sc определяется двумя минералами — гранатом и амфиболом. Кроме того кристаллизация клинопироксена может суще-

ственно понижать отношение Sc/Cs, а кристаллизация апатита влияет заметно на значение Y/Cs.

ВАРИАЦИИ ОТНОШЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВАХ

Различие в поведении элементов отражается на ковариациях отношений к Cs, что иллюстрируют диаграммы на рис. 1–4.

Подобно Cs, Ba и La относятся к наиболее некогерентным элементам. Поэтому отношения Ba/Cs и La/Cs должны отражать состав источника и не меняться при кристаллизационной дифференциации. В этом случае возможные корреляции на диаграмме Ba/Cs-La/Cs должны проходить через 0. Диаграммы на рис. 1 демонстрируют значительные вариации обоих отношений. Для обстановки I (срединно-океанические хребты) наблюдаются наиболее значительные вариации отношения La/Cs и отсутствие корреляций с Ba/Cs. Это отражает, вероятно, вариации составов источников от значений отношения Ba/La ~ 12, что близко к примитивной мантии (~10; Palme, O'Neill, 2014), до Ba/La ~ 2, что намного меньше, чем предполагается для обедненной мантии (~5.1; Salters, Stracke, 2004). Некоторое смещение составов может быть связано с кристаллизацией апатита и биотита, но эти эффекты значительно меньше, чем наблюдаемые вариации (рис. 1).

Отношение La/Cs в основных расплавах обстановки II (океанические острова) значительно более выдержано и демонстрирует отчетливую корреляцию с Ba/Cs (рис. 1). Эта корреляция не связана с кристаллизационной дифференциацией и соответствует постоянному отношению Ba/La, близкому к отношению в примитивной мантии (~10). Прослеживается также менее отчетливый тренд в направлении состава обедненного мантийного источника (DM). С другой стороны, составы кислых расплавов заметно отклоняются от этой корреляции и характеризуются примерно постоянным отношением La/Cs ~ 80. Это может быть связано со значительной долей биотита при кристаллизации средних и кислых расплавов и (или) влиянием флюидного переноса и контаминации.

Обстановки III (островные дуги) и IV (активные континентальные окраины) обнаруживают низкие отношения La/Cs при значительных вариациях Ba/Cs (рис. 1). Отношения Ba/La, как правило, выше 20, причем очевидно имеется ряд источников с различными значениями этого отношения. Влияние процессов кристаллизационной дифференциации незначительно, причем поля основных и кислых пород практически совпадают.

Основные расплавы обстановки V (внутриконтинентальные рифты и горячие точки) также характеризуются высокими отношениями Ba/La,

Таблица 2. Модельные изменения отношения C_i/C_s (мас. %) при кристаллизации минералов из исходного расплава с $C_i^0/C_s^0 = 1$

Элемент	<i>Sul</i>	<i>Ilm</i>	<i>Sp</i>	Cr-Al <i>Sp</i>	<i>Mt</i>	<i>Ap</i>	<i>Bt</i>	<i>Rt</i>	<i>Zc</i>	<i>Ol</i>	<i>Opx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Pl</i>	<i>Grt</i>	<i>Amph</i>
α	0.0033	0.04	0.01	0.001	0.01	0.01	0.04	0.01	0.00025	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ag	0.53–0.42	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
As	0.97	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Au	0.4–0.22	–	1	–	–	–	–	–	–	1	–	–	–	0.95	–
B	–	–	1	1	–	–	1	–	1	0.99	0.99	0.99	0.98	1	0.9
Ba	–	1	1	1	–	1	0.94	1	1	1	1	1	0.98	1	0.99
Be	–	–	1	1	–	0.99	1	1	1	0.99	0.99	0.98	0.97	0.99	0.98
Bi	0.70–0.65	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1	–
Br	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Cd	0.91	–	–	–	–	–	0.9	–	–	–	–	–	0.87	0.91	–
Ce	1	1	1	1	1	0.84–0.82	1.02	1	1	1	1	0.99	0.99	1	0.96
Cl	1	–	1	–	1	0.97	0.99	–	–	1	1	0.99	1	1	0.97
Co	0.86	0.92	0.95	1	0.91	0.87	0.81–0.79	1	1	0.82	0.85	0.9	1	0.85	0.72–0.7
Cr	0.99	0.71–0.67	0.37–0.18	0.83	0.79–0.76	0.99	0.89	0.87–0.86	1	0.92	0.76–0.74	0.61–0.55	0.95	0.59–0.52	0.68–0.64
Cu	0.39–0.21	0.94	0.99	1	0.99	0.95	0.98	0.99	1	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
F	–	–	1	–	1	0.89	0.91	–	–	1	1	1	0.99	1	0.87–0.86
Ga	1	0.99	0.97	1	0.99	0.99	0.98	1	1	1	0.98	0.96	0.91	0.96	0.93
Ge	1	–	1	1	–	–	–	–	–	0.95	0.91	0.9	0.95	0.92	–
I	1	–	–	–	–	–	0.98	–	–	–	–	–	–	–	–
In	0.98	–	0.97	–	0.97	–	0.84–0.83	–	–	0.99	–	0.95	0.99	0.9	0.21–0.03
La	1	1	1	1	1	0.95	1.02	1	1	1	1	0.99	0.99	1	0.98
Li	1	–	1	1	–	0.99	1	1	1	0.98	0.98	0.97	0.98	0.98	0.98
Mo	0.96	0.93	1	1	1	–	–	–	–	1	1	1	1	0.99	1

Таблица 2. Окончание

Элемент	Sul	Ilm	Sp	Cr-Al Sp	Mt	Ap	Bt	Rt	Zc	Ol	Opx	Cpx	Pl	Grt	Amph
Nb	1	0.97	1	1	1	1	1.02	0.94	1	1	1	1	1	1	0.95
Nd	1	1	1	1	0.1–0.3	1.02	1.02	1	1	1	1	0.98	1	0.99	0.92
Ni	0.42–0.26	0.85	0.92	0.99	0.85–0.84	0.88	0.73–0.69	1	1	0.62–0.56	0.79–0.78	0.82–0.81	0.94	0.94	0.69–0.66
Pb	0.94	–	–	–	1	1	1.02	0.99	1	1	1	1	0.97	1	0.99
Rb	1	–	1	1	1	0.94	0.94	1	1	1	1	1	1	1	1
S	0.71–0.66	–	–	–	0.95	–	–	–	–	1	1	0.99	–	–	0.91
Sb	0.96	1	–	–	–	–	–	0.99	–	1	0.98	0.89	–	–	–
Se	0.70–0.73	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Sm	1	1	1	1	0.9	1.02	1.02	1	1	1	1	0.97	1	0.97	0.87
Sc	–	0.97	0.99	1	0.95	1.01	1.01	1	0.99	0.98	0.94	0.83	1	0.71–0.68	0.50–0.38
Sn	0.98	0.83–0.81	–	–	–	–	–	–	–	–	0.91	0.73–0.71	0.99	0.99	0.60–0.52
Sr	–	1	1	1	0.96	1.02	1.02	1	1	1	1	0.99	0.85	1	0.97
Ta	1	0.96	1	1	1	1.02	1.02	0.57–0.47	1	1	1	1	1	1	0.96
Th	1	1	1	1	0.99	1.02	1.02	1	1	1	1	1	1	1	1
Tl	0.98	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.99	–
U	1	1	1	1	0.99	1.02	1.02	1	1	1	1	1	1	1	1
V	1	0.81–0.80	0.98	1	0.99	0.84–0.83	0.88	0.94	1	0.99	0.93	0.82	1	0.80–0.79	0.69–0.65
W	1	1	1	1	1	1	1	0.95	1	1	1	1	1	0.99	1
Y	–	1	1	1	0.76–0.73	1.02	1.02	1	0.99	1	1	0.96	1	0.78–0.76	0.84
Zn	1	0.96	0.93	0.99	0.95	0.97	0.97	0.91	–	0.89	0.93	0.94	0.99	0.92	0.75–0.73
Zr	1	0.99	1	1	1	1.02	1.02	0.93	0.97	1	1	0.99	1	0.97	0.92

Примечание. Массовая доля кристаллизующегося минерала (α) основана на содержаниях критических элементов в средних составах расплавов для аксессуарных минералов (Zr для циркона, Ti для рутила и т.п.). Для главных минералов принималось $\alpha = 0.1$. В большинстве случаев равновесная и фракционная кристаллизация приводят к практически идентичным значениям. В случае высоких значений D фракционная кристаллизация может давать существенно меньшие значения отношений по сравнению с равновесной кристаллизацией. Для таких приводится интервал значений от максимального для равновесной кристаллизации до минимального для фракционной кристаллизации.

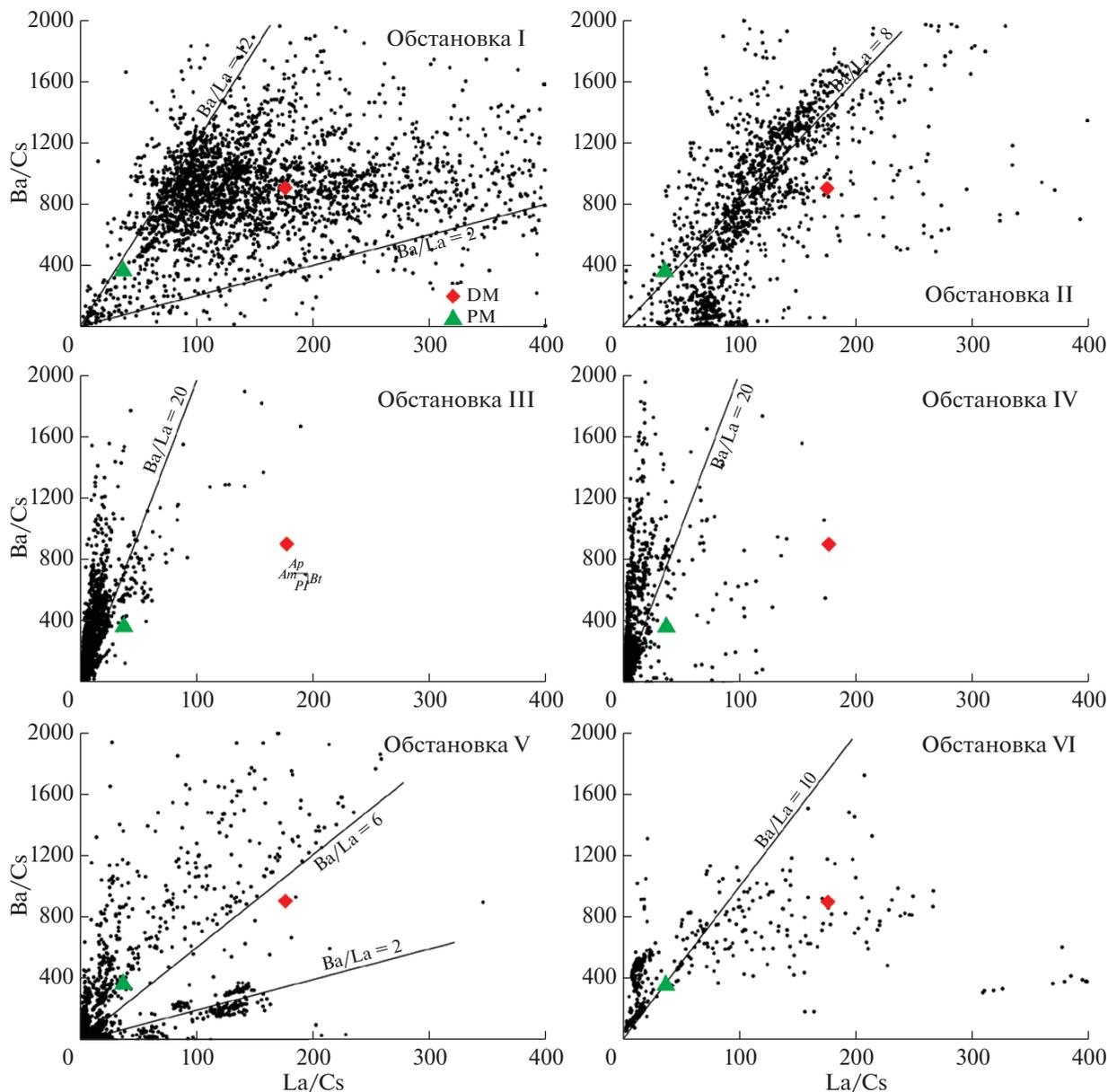


Рис. 1. Ковариации отношений La/Cs – Ba/Cs в расплавных включениях и стеклах пород главных геодинамических обстановок. Показаны также составы примитивной мантии (PM по Palme, O’Neill, 2014), обедненной мантии (DM по Salters, Stracke, 2004) и континентальной коры (CC по Rudnick, Gao, 2014). Стрелками показаны изменения отношений при кристаллизации из расплава заданного количества породообразующих и акцессорных минералов: 10 мас. % амфибола (*Am*), 1 мас. % апатита (*Ap*), 4 мас. % биотита (*Bt*), 10 мас. % граната (*Grt*), 4 мас. % ильменита (*Ilm*), 10 мас. % клинопироксена (*Cpx*), 10 мас. % оливина (*Ol*), 10 мас. % ортопироксена (*Opx*), 10 мас. % плагиоклаза (*Pl*), 1 мас. % рутила (*Rt*) и 0.33 мас. % сульфида (*Sul*). Показаны только те минералы, которые вызывают заметное изменение хотя бы одного отношения.

но для кислых расплавов (которые в данном случае доминируют) наблюдается ряд трендов со значительно меньшими значениями Ba/La , вплоть до ~ 2 . Основные расплавы обстановки VI (задуговые бассейны) характеризуются значительными и незакономерными вариациями отношения Ba/La , сопоставимыми с таковыми обстановки I (при значительно меньшем количестве наблюдений) (рис. 1).

Другой пример вариаций компонентов, контролируемых главным образом составом источника, представляет диаграммы Th/Cs – Nb/Cs (рис. 2). На этих диаграммах влияние фракционирования главных и второстепенных минералов пренебрежимо мало. Для обстановки I наблюдается высокая корреляция отношений при значении $Nb/Th \sim 15$, что близко к оценке состава деплетированной мантии (Salters, Stracke, 2004).

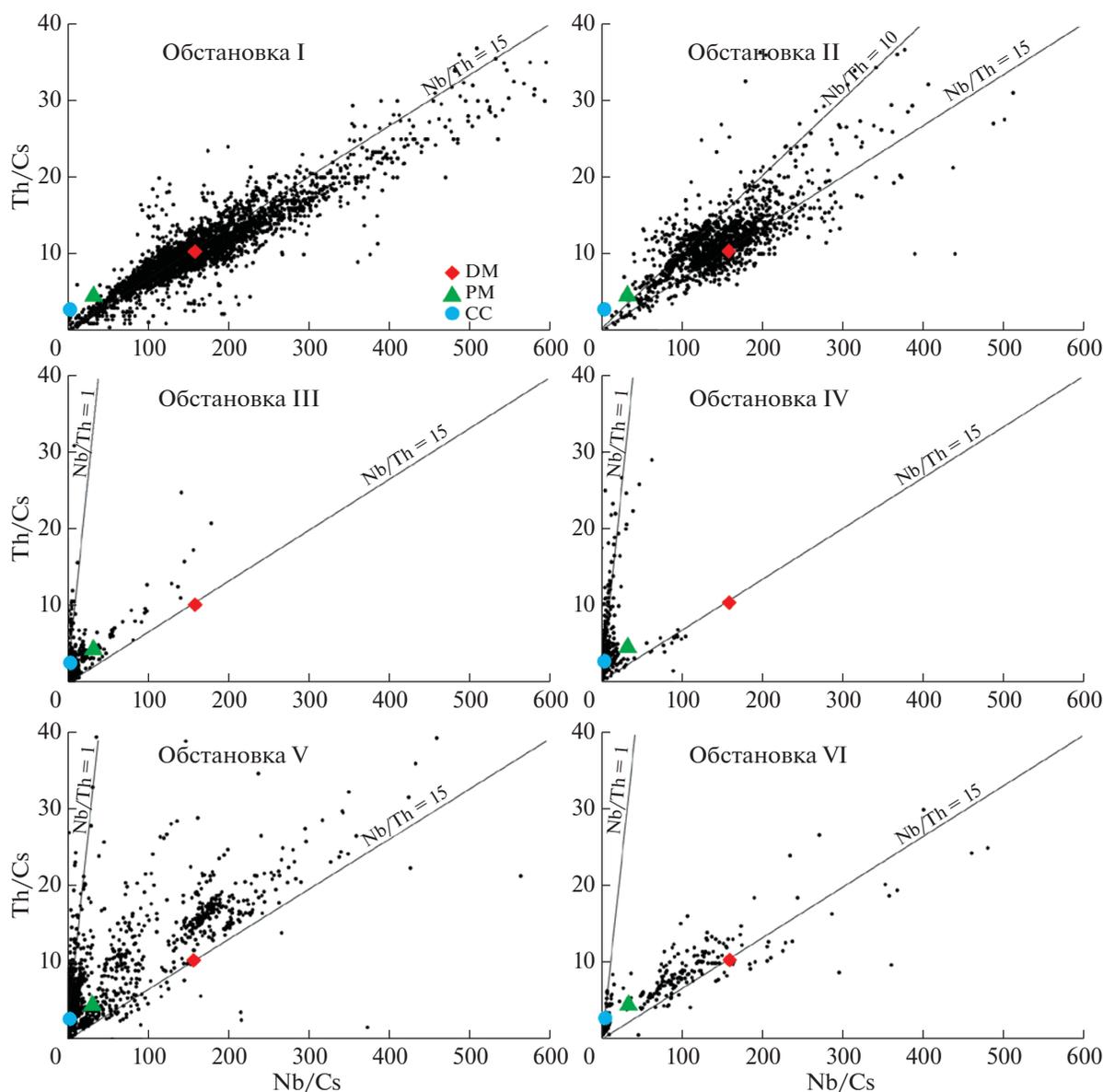


Рис. 2. Ковариации отношений Nb/Cs–Th/Cs в расплавных включениях и стеклах пород главных геодинамических обстановок. Условные обозначения – на рис. 1.

Средние значения отношений Th/Cs и Nb/Cs также близки к DM, но для них характерны значительные вариации. Вклады источников, сходных по составу с примитивной мантией (PM) или континентальной корой (CC), в данном случае незначительны. При переходе к обстановке II вариации отношения Nb/Th заметно увеличиваются и, в дополнении к DM (Nb/Th ~ 15), появляется источник со значительно меньшим Nb/Th, близким к значению, принимаемому для примитивной мантии (7; Palme, O'Neill, 2014). При этом наблюдаются и все промежуточные составы, что может свидетельствовать о существовании смешанного источника с переменными пропорциями материала DM и PM.

Для всех остальных обстановок (III–VI) определяющим является вклад источников с Nb/Th отношением близким к значению для континентальной коры (1.4; Rudnick, Gao, 2014). Наиболее однородным составом характеризуется источник обстановок III и IV, в то время, как для расплавов обстановок V и VI проявляется вклад материала, сходного с DM, а возможно также и PM (рис. 2).

Совершенно иные соотношения наблюдаются на диаграммах, включающих элементы, чувствительные к процессам кристаллизации, например, Cu/Cs–Ta/Cs (рис. 3). Первое отношение меняется при отделении сульфидного расплава или кристаллизации сульфидов, а второе – при кристаллизации рутила. Эти два отношения не чувстви-

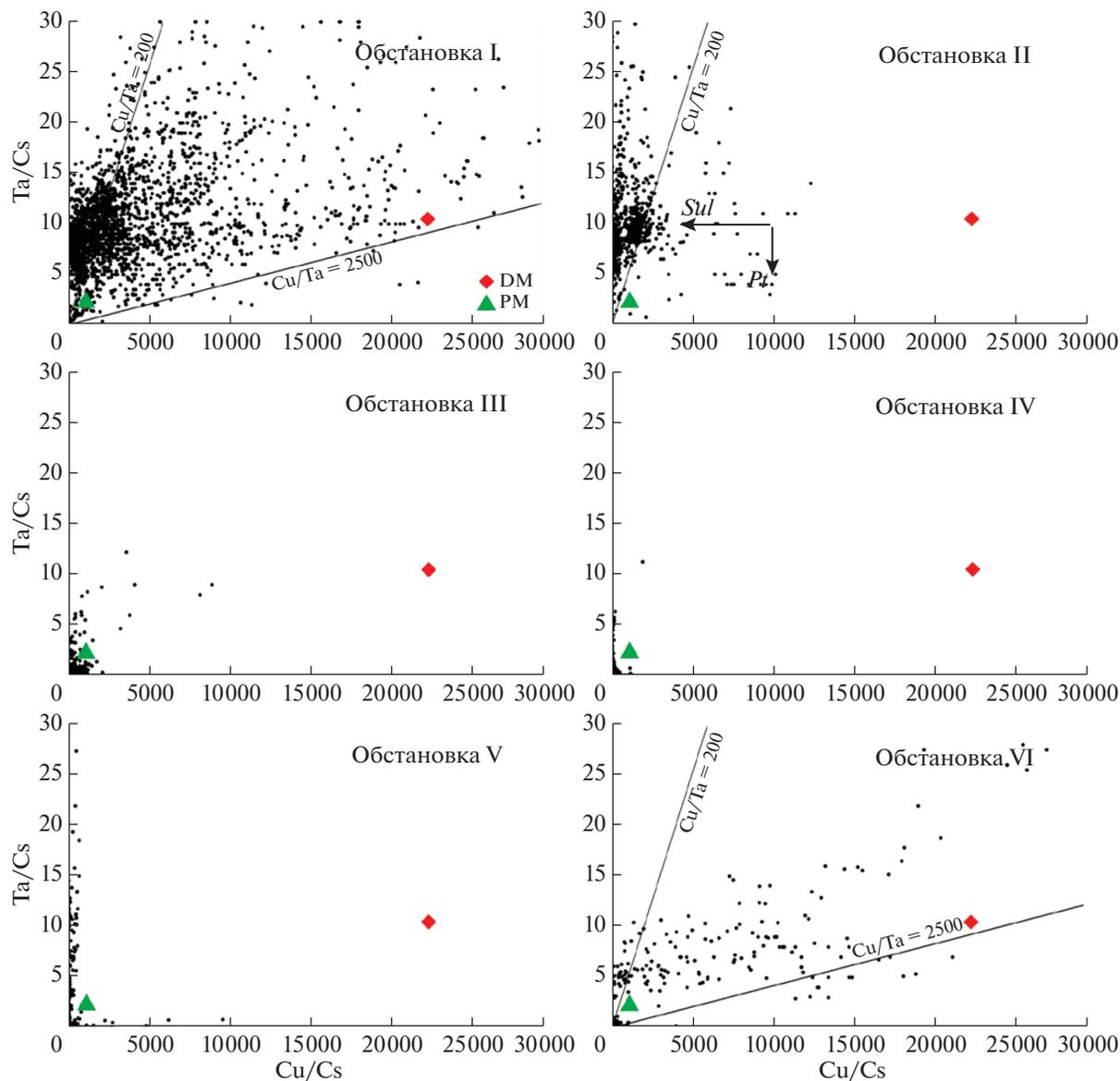


Рис. 3. Ковариации отношений Cu/Cs–Ta/Cs в расплавных включениях и стеклах пород главных геодинамических обстановок. Условные обозначения – на рис. 1.

тельны к удалению или добавлению других аксессуарных или породообразующих минералов. Для обстановки I наблюдаются значительные не-закономерные вариации обеих отношений, причем Cu/Ta меняется от значений, соответствующих DM (~2200; Salters, Stracke, 2004) до значений существенно ниже значения Cu/Ta = 465, характерного для примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014). Отсутствие корреляции отношений Cu/Cs и Ta/Cs свидетельствуют о том, что разброс значений по каждому отношению связан с независимым процессом. Как показывают расчеты (рис. 3), отделение даже небольшого количества рутила и сульфидов снижает отношения Ta/Cs и Cu/Cs почти в два раза (табл. 2). Таким

образом, наблюдаемые вариации для обстановки I могут быть связаны с этими минералами.

Для обстановки II влияние накопления сульфидов было несущественным, поскольку для этих расплавов почти нет составов с высокими отношениями Cu/Cs. Большая часть составов характеризуются отношениями Cu/Ta ниже, чем в примитивной мантии. Очень низкие значения Cu/Ta < 200 могут быть следствием отделения сульфидов. Для обстановок III–V наблюдаются низкие отношения Cu/Cs и значительные вариации Ta/Cs, что может говорить о значительной роли рутила в эволюции этих магм. Вариации составов в обстановке VI напоминают ситуацию, наблюдаемую для обстановки I при значительно меньшем объе-

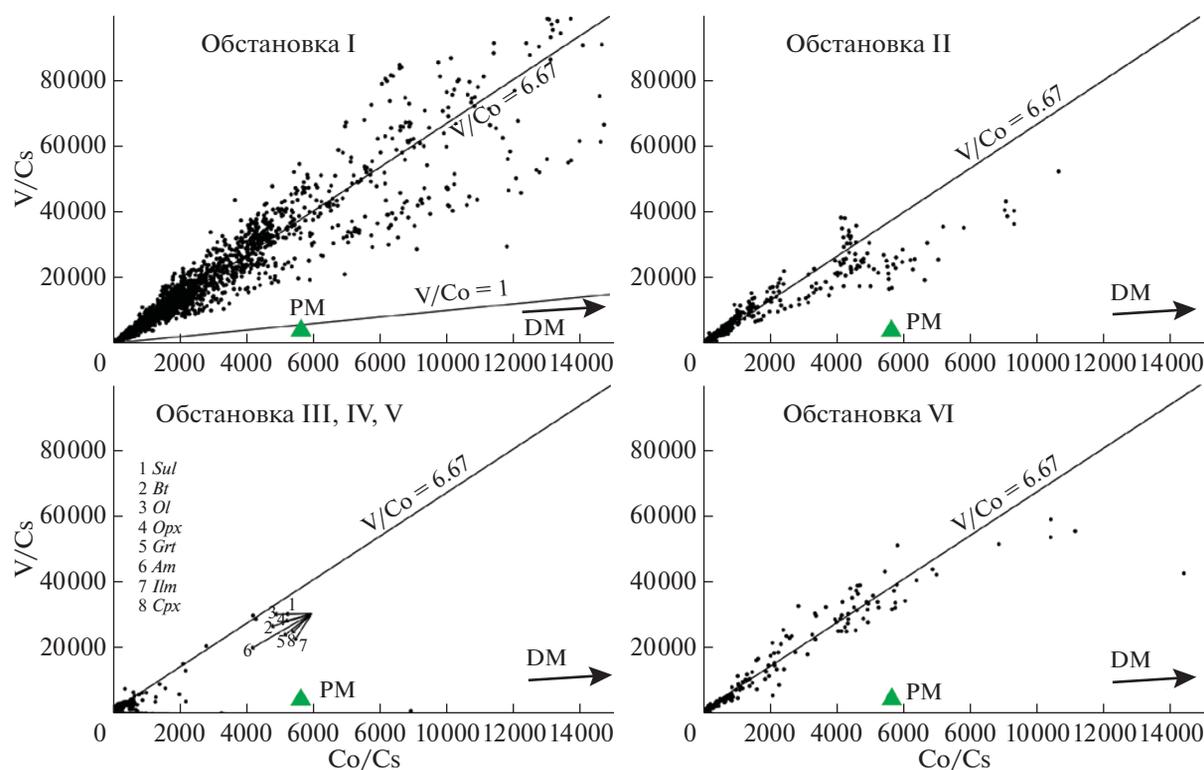


Рис. 4. Ковариации отношений $Co/Cs-V/Cs$ в расплавных включениях и стеклах пород главных геодинамических обстановок. Условные обозначения — на рис. 1.

ме данных. Довольно отчетливо проявляется тренд субпараллельный оси Co/Cs , что, вероятно, отражает влияние сульфидов на состав силикатного расплава.

Интересно также поведение элементов, входящих в значительных количествах в состав породообразующих минералов. Для примера на рис. 4 приведены диаграммы $V/Cs-Co/Cs$. И V , и Co характеризуются умеренной когерентностью по отношению к пироксенам, гранату, биотиту и амфиболу. Кобальт также когерентен по отношению к оливину и сульфидам, а V — ильмениту. Но эффекты, связанные с кристаллизацией этих фаз, менее значительны по сравнению с рассмотренным выше влиянием кристаллизации сульфидов и рутила на поведение Sr и Ta , соответственно. В результате, несмотря на изменение отношений Co/Cs и V/Cs при кристаллизации расплавов, между этими отношениями сохраняется отчетливая корреляция (рис. 4). Как и в предыдущих случаях, максимальные вариации наблюдаются для обстановки I, что в некоторой степени может быть следствием большего объема выборки. При этом в большинстве случаев отношения V/Co значительно выше, чем значения для примитивной (~ 0.85 ; Palme, O'Neill, 2014) и деплетированной мантии (0.75 ; Salters, Stracke, 2004). Причина этого вероятно заключается в большей когерент-

ности Co по отношению к оливину и ортопироксену — основным минералам мантийных реститов. Некоторый вклад может вносить также снижение отношения Co/Cs при отделении сульфидов.

Примечательно также почти точное перекрытие полей составов расплавов из разных обстановок на диаграмме $V/Cs-Co/Cs$ (рис. 4), что неожиданно, учитывая очень разную степень когерентности элементов. Такое закономерное расположение составов может быть связано с небольшими вариациями отношения V/Co в источниках, что согласуется с близкими отношениями V/Co в примитивной и обедненной мантии. С другой стороны, это также свидетельствует о сходных условиях выплавления и кристаллизации магм, поскольку отношения V/Cs и Co/Cs меняются при добавлении и удалении основных породообразующих силикатов.

Проведенный анализ позволяет выделить группу наиболее некогерентных элементов, отношения которых в расплавах отражают составы источников магм и не меняются при кристаллизации главных и второстепенных минералов: Va , Be , Cs , La , Li , Th , U , W . Специфическое поведение некоторых элементов может определяться фракционированием одного акцессорного или главного минерала. В этом случае вариации отношений таких элементов к наиболее некогерент-

ным являются чувствительными индикаторами удаления или ассимиляции соответствующих минералов. Среди таких индикаторных элементов – *Cu* для сульфидов, *Se* и *Nd* для апатита, *Nb* и *Ta* для рутила, *St* для плагиоклаза, *In* для амфибола. Кристаллизация рутила не только снижает содержания *Ta* и *Nb* в остаточных расплавах, но и приводит к эффективному фракционированию этих элементов. Удаление всего одного весового процента рутила уменьшает отношение *Ta/Nb* в 1.6–2 раза (табл. 2). Относительные концентрации многих элементов значимо меняются при кристаллизации нескольких фаз, как главных, так и аксессуарных. Среди них такие когерентные и слабо некогерентные элементы, как *Co*, *Cr*, *Ni*, *Sc*, *Sn*, *V*, *Y*, *Zn*. Интерпретация вариаций отношений таких элементов к наиболее некогерентным – сложная задача, которая должна решаться для каждого конкретного объекта.

Приведенные диаграммы отношений различных элементов к *Cs* (рис. 1–4) показывают, что наибольшими вариациями отношений некогерентных элементов характеризуются расплавы срединно-океанических хребтов (обстановка I). Эти отношения отражают составы источников расплавов, что позволяет заключить, что источники базальтов срединно-океанических хребтов варьируют по составу от модельного состава DM до примитивной мантии и более обогащенных материалов. Столь значительные вариации составов источников обстановки I могут быть связаны с тем, что в данной обстановке происходит наиболее масштабное плавление мантии, затрагивающее объемы, превышающие характерные размеры мантийной неоднородности. Образование магм в других обстановках происходит более локально, вследствие чего происходит, в основном, избирательное плавление легкоплавких зон. Наблюдаемое различие может быть связано до некоторой степени также и с максимальным объемом выборки для обстановки I. Однако в последние годы накоплен значительный материал также и по другим обстановкам (Часть I), но разница в вариациях отношений некогерентных элементов остается значительной.

СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЕ СОСТАВОВ РАСПЛАВОВ РАЗНЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК

На рис. 5 показаны средние содержания элементов в расплавах разных геодинамических обстановок (Часть I), нормализованные к составу примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014). Элементы на этой диаграмме расположены в порядке возрастания валового коэффициента распределения между мантийным материалом, принятым как 0.59 оливин + 0.15 ортопироксен + 0.10 клинопироксен + 0.05 плагиоклаз + 0.10 гранат + 0.01 шпи-

нель. Очевидно, такая ассоциация не соответствует никакому реальному перидотиту, но в такой же мере средние составы расплава также не соответствуют конкретной магме, а являются интегральной характеристикой расплавов, образованных в разных условиях и подвергшихся в разной степени фракционированию. В самой левой части диаграммы порядок элементов немного изменен для того, чтобы объединить геохимические родственные пары – *U–Th* и *Nb–Ta*. Элементы, для которых надежные экспериментальные данные для вышеперечисленных фаз отсутствуют, показаны в правой части диаграммы. В основном здесь представлены летучие и халькофильные элементы (рис. 5, от *Bg* до *S*).

Рисунок 5 демонстрирует значительные вариации содержаний элементов в расплавах разных обстановок, особенно отчетливые для наиболее некогерентных элементов. Хорошо проявлено обеднение расплавов срединно-океанических хребтов (обстановка I) и обогащение расплавов краевых и континентальных обстановок III–V. Для того чтобы сделать разницу составов более отчетливой, мы снова используем отношения содержаний элементов к *Cs* и нормализуем их к соответствующим отношениям в срединных составах расплавов из обстановки I (рис. 6). На этой диаграмме расплавы обстановки I ложатся на прямую линию со значением 1. Большая часть элементов в других обстановках попадают в поле под этой линией, что отражает, в первую очередь, низкие концентрации *Cs* в расплавах срединно-океанических хребтов. В то же время наблюдается закономерное распределение большинства элементов.

Нормализованные содержания элементов в расплавах океанических островов (обстановка II) демонстрируют плавное снижение от наиболее некогерентных к когерентным элементам. Все нарушения этой закономерности не превышают соответствующих аналитических погрешностей. Такое закономерное распределение можно объяснить геохимическим сходством источников расплавов обстановок I и II при более низкой средней степени плавления для обстановки II (McKenzie, O'Nions, 1991).

Расплавы континентальных и окраинно-континентальных обстановок (III–V) демонстрируют в целом такой же тренд при значительно более низких нормированных отношениях и ряд аномалий. Первая из них – хорошо известный *Ta–Nb* минимум, проявленный в большинстве краевых обстановках (Briqueu et al., 1984) и связанный, вероятно, с участием рутила в образовании и эволюции магм (Kelemen, Høghøj, 2003) или влиянием флюидного переноса элементов (Baier et al., 2008). Обогащение *Pb* – одна из особенностей субдукционных обстановок и континентальной коры (Pearce,

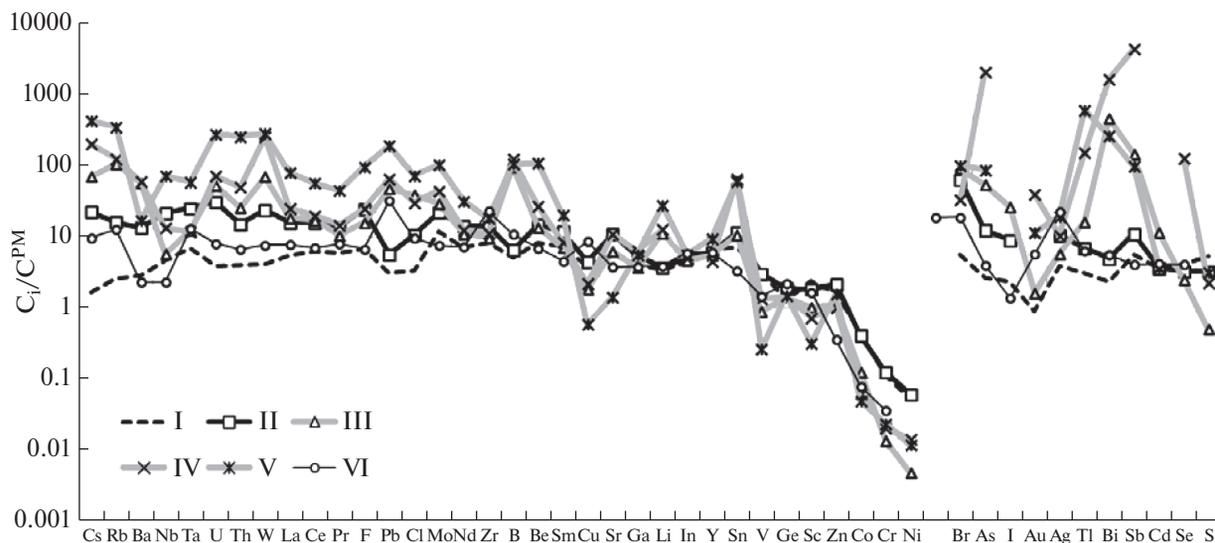


Рис. 5. Средние содержания элементов, нормализованные к составу примитивной мантии (Palme, O'Neill, 2014), в расплавах разных геодинамических обстановок (I–VI). Порядок расположения элементов в ряду от Cs до Ni соответствует увеличению валового коэффициента распределения элементов между модельным мантийным материалом и расплавом, определенном на основании обобщения опубликованных экспериментальных данных. Для элементов в правой части диаграммы (от Br до S) соответствующие экспериментальные данные отсутствуют или слишком фрагментарны.

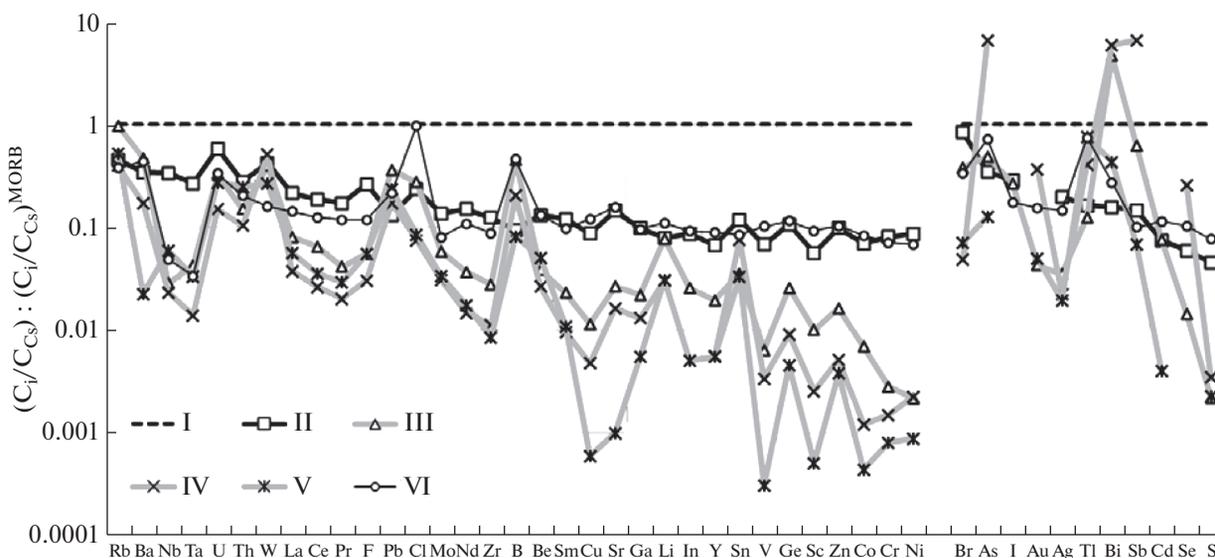


Рис. 6. Отношения содержаний элементов к содержанию Cs в средних составах расплавов из разных геодинамических обстановок (I–VI) нормализованные к среднему составу расплавов срединно-океанических хребтов (обстановка I).

Peate, 1995; Hofmann, 1988; Rudnick, Gao, 2014). На уровне расплавов оно проявляется во всех континентальных и краевых обстановках. Другие аномалии этих обстановок, четко проявленные на рис. 5, — относительное обогащение расплавов W, V, Li и Sn. Происхождение этих аномалий не однозначно. Вполне вероятно, что заметную роль в их образовании играло перемещение флюида (по крайней мере, для V; Ryan, Langmuir, 1993). Расплавы задуговых бассейнов (обстановка VI) являются

переходными — по большинству элементов они практически идентичны расплавам океанических островов (обстановка II), но при этом обнаруживают четкий Nb–Ta минимум. Вероятно, это связано с особыми условиями генерации магм под задуговыми бассейнами, приводящими к стабилизации рутила в мантийном материале и (или) промежуточных магматических камерах.

Распределение содержаний летучих и халькофильных элементов в правой части диаграмм

(рис. 5, 6) позволяет сделать некоторые предположения об их поведении в процессах образования магм. Для этого мы расположили элементы в порядке убывания нормализованных отношений к Cs в среднем составе расплавов обстановки II (рис. 5, 6). Это дает возможность сопоставлять элементы, для которых нет надежных экспериментальных данных, с другими элементами из главной последовательности на рис. 5, 6. Летучие элементы – Br, As и I – определенно сопоставимы с наиболее некогерентными литофильными элементами (Rb, Ba и др.). Умеренно халькофильные и умеренно летучие Bi, Sb, Cd сопоставимы с некогерентными элементами из средней части спектра на рис. 5, 6, например, средние РЗЭ и Zr, что не противоречит имеющимся фрагментарным экспериментальным данным. Интересны низкие значения S/Cs и Se/Cs, сходные с отношениями значительно более когерентных элементов, таких как V, Sc, Zn. Такое поведение S и Se, вероятно, свидетельствует о присутствии сульфидов в зоне генерации и кристаллизации магм. Но при этом обращает на себя внимание более некогерентное поведение Au и Ag по сравнению с S, хотя средние экспериментально определенные коэффициенты распределения Ag и Au между сульфидом и расплавом значительно выше, чем коэффициент распределения S (табл. 1). Можно предположить, что экспериментальные значения, приводимые для Au и Ag, в значительной степени завышены из-за контаминации сульфидов металлической фазой. В этом случае, минимальные значения коэффициентов распределения могут быть более правильными. Можно предположить, что коэффициенты распределения Ag и Au не превышают 100 (Li, Audetat, 2012, 2013, 2015), и эти элементы действительно более некогерентны при плавлении мантии в присутствии следов сульфидов, по сравнению с S (и Se).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Части I мы оценили средние содержания элементов в расплавах главных геодинамических обстановок. Отмечались специфические особенности обстановок и большие вариации концентраций элементов в отдельных обстановках, которые характеризуются стандартными отклонениями, приведенными в таблицах Части I. В данной статье более детально показаны вариации некоторых когерентных и некогерентных элементов. Построенные диаграммы (рис. 1–4) показывают, что отношения элементов значительно варьируют в каждой отдельной обстановке. Кристаллизационная дифференциация – один из главных процессов, влияющих на составы расплавов в отношении главных породообразующих элементов. Совместное рассмотрение природных и экспериментальных данных показало, что вли-

яние кристаллизационной дифференциации на отношения элементов оказывается существенно меньше, чем наблюдаемые вариации этих отношений в анализах расплавных включений и стекол пород. Таким образом, совокупность данных по составам природных стекол свидетельствует о гетерогенности источников расплавов. Такая гетерогенность устанавливается также на основании геохимических и изотопных данных для пород (Hofmann, 2003; Stracke, 2012). Данные по составам включений и стекол позволяют оценить степень гетерогенности расплавов, захваченных в разные стадии эволюции магматических систем. В ряде исследований отмечалась более высокая вариабельность составов расплавных включений, по сравнению с составами пород (Sobolev, Shimizu, 1993; Gurenko, Chaussidon, 1995; MacLennan, 2008; Jackson et al., 2015). Это свидетельствует о том, что расплавные включения могут сохранять информацию о мелкоацштабной гетерогенности источников и вариациях условий образования расплавов, которая теряется вследствие смешения небольших порций расплавов, поступающих в приповерхностные магматические резервуары. В этом отношении было бы интересно провести детальное сопоставление составов пород и расплавных включений, но эта – предмет будущих исследований.

Работа выполнена в рамках тем Государственного задания ГЕОХИ РАН и ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Коваленко В.И., Наумов В.Б., Гирнис А.В., Дорофеева В.А., Ярмолюк В.В. (2007) Летучие компоненты в базальтовых магмах и мантийных источниках океанических островов: II. Оценка содержаний в мантийных резервуарах. *Геохимия* (4), 355–369.
- Kovalenko V.I., Naumov V.B., Girnis A.V., Dorofeeva V.A., Yarmolyk V.V. (2007) Volatiles in basaltic magmas of ocean islands and their mantle sources: II. Estimation of content in mantle reservoirs. *Geochem. Int.* **45** (4), 313–326.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Гирнис А.В., Коваленкер В.А. (2022) Летучие, редкие и рудные элементы в магматических расплавах и природных флюидах по данным изучения включений в минералах I. Средние концентрации 45 элементов в главных геодинамических обстановках Земли. *Геохимия*
- Baier J., Audetat A., Keppler H. (2008) The origin of the negative niobium tantalum anomaly in subduction zone magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **267**, 290–300.
- Briqueu L., Bougault H., Joron J.L. (1984) Quantification of Nb, Ta, Ti and V anomalies in magmas associated with subduction zones: petrogenetic implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **68**, 297–308.
- Green T.H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis – Sedona 16 years later. *Chem. Geol.* **117**, 1–36.
- Gurenko A.A., Chaussidon M. (1995) Enriched and depleted primitive melts included in olivine from Icelandic tholei-

- ites: Origin by continuous melting of a single mantle column. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2905-2917.
- Hofmann A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 297-314.
- Hofmann A.W. (2003) Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts: Isotopes and trace elements. *Treatise on Geochemistry* **2**, 61-101.
- Irving A.J. (1978) A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 743-770.
- Jackson M.G., Cabral R.A., Rose-Koga E.F., Koga K.T., Price A., Hauri E.H., Michael P. (2015) Ultra-depleted melts in olivine-hosted melt inclusions from the Ontong Java Plateau. *Chem. Geol.* **414**, 124-137.
- Kelemen P.B., Hanghøj K. (2003) One view of the geochemistry of subduction-related magmatic arcs, with an emphasis on primitive andesite and lower crust. *Treatise on Geochemistry* **3**, 593-659.
- Li Y., Audetat A. (2012) Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **355-356**, 327-340.
- Li Y., Audetat A. (2013) Gold solubility and partitioning between sulfide liquid, monosulfide solid solution and hydrous mantle melts: Implications for the formation of Au-rich magmas and crust-mantle differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **118**, 247-262.
- Li Y., Audetat A. (2015) Effects of temperature, silicate melt composition, and oxygen fugacity on the partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and silicate melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **162**, 25-45.
- MacLennan J. (2008) Lead isotope variability in olivine-hosted melt inclusions from Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 4159-4176.
- McKenzie D., O'Nions R.K. (1991) Partial melt distributions from inversion of rare earth element concentrations. *J. Petrol.* **32**, 1021-1091.
- Palme H., O'Neill H.St.S. (2014) Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise on Geochemistry* **2nd Ed.** **3**, 1-39.
- Pearce J.A., Peate D.W. (1995) Tectonic implications of the composition of volcanic arc magmas. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **23**, 251-285.
- Rudnick R.L., Gao S. (2014) Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry* **2nd Ed.** **4**, 1-51.
- Ryan J.G., Langmuir C.H. (1993) The systematics of boron abundances in young volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1489-1498.
- Salters V.J.M., Stracke A. (2004) Composition of the depleted mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **5** (5), 1-27.
- Sobolev A.V., Shimizu N. (1993) Ultra-depleted primary melt included in an olivine from the mid-Atlantic ridge. *Nature* **363**, 151-154.
- Stracke A. (2012) Earth's heterogeneous mantle: A product of convection-driven interaction between crust and mantle. *Chem. Geol.* **330-331**, 274-299.
- Wood B.J., Blundy J.D. (2014) Trace element partitioning: The influences of ionic radius, cation charge, pressure, and temperature. *Treatise on Geochemistry*, **2nd Ed.** **3**, 421-448

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

© 2022 г. М. А. Левитан^а, *, Т. А. Антонова^а, Т. Н. Гельви^а, Л. Г. Доморацкая^а,
А. В. Кольцова^а, К. В. Сыромятников^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: m-levitan@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2021 г.

После доработки 14.02.2021 г.

Принята к публикации 18.04.2021 г.

Выполнен сравнительный анализ количественных параметров плейстоценовых отложений пелагической области Атлантического океана и подводных частей его континентальных окраин в семи ключевых районах. В неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом потоки литогенного материала выросли и в пелагической области, и на континентальных окраинах. Остаточные абсолютные массы CaCO_3 и биогенного опада уменьшились в обеих фациальных мегаобластях. Для фациальной структуры пелагической области биогенная седиментация имела большее значение, чем в среднем на континентальных окраинах.

Ключевые слова: Атлантический океан, неоплейстоцен, эоплейстоцен, плейстоцен, донные осадки, пелагиаль, континентальные окраины

DOI: 10.31857/S0016752522050077

Соотношение потоков вещества и фациально-го разнообразия океана на глубоководном ложе и его континентальных окраинах всегда привлекало внимание морских геохимиков и литологов (Мурдмаа, 1987). Региональные геологи, нефтяники и тектонисты традиционно интересуются проблемами геологического строения и эволюцией континентальных окраин (Burk, Drake, 1974; Конюхов, 1987 и др.). Таким образом, публикации на эту тему весьма актуальны.

Настоящая статья заканчивает серию работ о сравнительном анализе количественных параметров седиментации плейстоценовых отложений Мирового океана в пелагиали и на подводных частях континентальных окраин (Левитан, 2020; Левитан и др., 2021).

Описание плейстоценовых осадков Атлантического океана в его пелагической области было опубликовано в работе (Левитан, Гельви, 2016). Затем авторский коллектив исследовал отложения плейстоцена в 7 районах подводных континентальных окраин этого океанического бассейна (рис. 1), для каждого из которых были рассмотрены проблемы современной седиментации, составлены литолого-фациальные карты нео- и эоплейстоценовых отложений (с изопахитами). Все карты были обчисланы с помощью объемного метода А.Б. Роннова (1949) и в итоге составлены таблицы таких количественных параметров как площади, объе-

мы, массы сухого осадочного вещества и массы вещества в единицу времени (скорости накопления). Полученный объем данных слишком велик для того, чтобы быть отраженным в рамках настоящей статьи. Пока опубликован материал лишь по морю Скоша (Левитан и др., 2020).

Ниже основное внимание будет уделено только сравнительному анализу полученных количественных параметров и тем выводам, которые следуют из этого анализа.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Фациальная структура

Атлантический океан состоит из двух фациальных мегаобластей: пелагической области и подводных континентальных окраин. Пелагическая фациальная мегаобласть состоит из гемипелагической и миопелагической литолого-фациальных зон, в каждой из которых присутствуют еще и азональные подводные поднятия (хребты, возвышенности, плато) различного генезиса (Левитан, Гельви, 2016). Как и в современную эпоху (Лисицын, 1978), распределение плейстоценовых осадков подчинялось сочетанию основных видов зональности: циркумконтинентальной, широтной (климатической), вертикальной и тектонической.

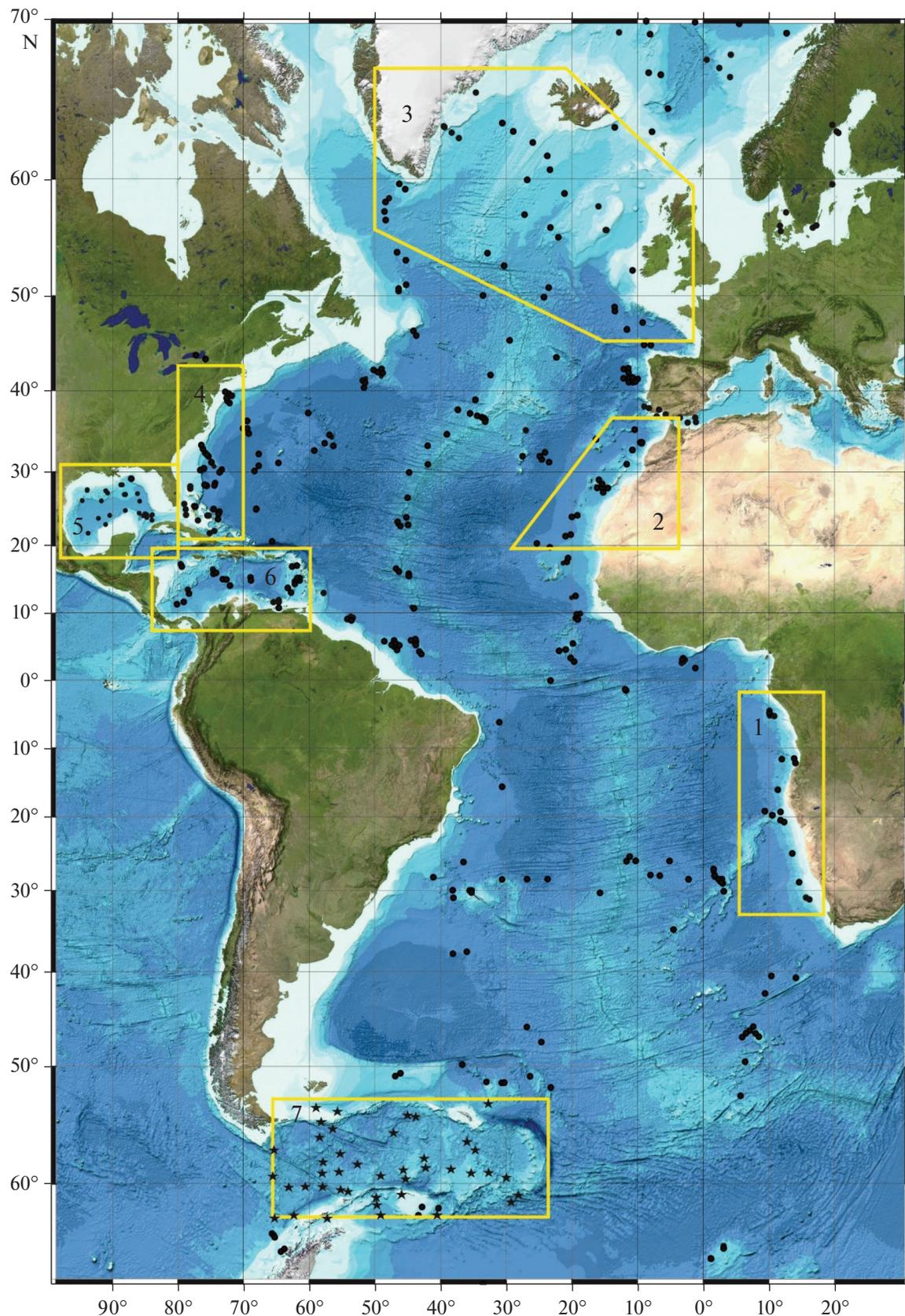


Рис. 1. Расположение скважин глубоководного бурения (залитые кружки) в Атлантическом океане. Звездочкам соответствуют длинные колонки осадков в море Скоша. Числами обозначены районы исследования подводных континентальных окраин: 1 – Юго-Западной Африки; 2 – Северо-Западной Африки; 3 – Западной Европы, Исландии и южной Гренландии; 4 – США; 5 – Мексиканского залива; 6 – Карибского моря; 7 – моря Скоша.

Таблица 1. Площади (S , тыс. км²), средние мощности (H , м) и объем (V , тыс. км³) осадков плейстоцена в Атлантическом океане

Стратиграфические подразделения	Параметры	Пелагическая область	Юго-Западная Африка	Северо-Западная Африка	Северная Атлантика	США	Мексиканский залив	Карибское море	Море Скоша	Все континентальные окраины
Неоплейстоцен	S	70579	227	653	1697	691	1179	2472	1834	8753
	H	24	66	32	51	98	204	45	7	64
	V	1703	15	21	87	68	240	112	13	556
Эоплейстоцен	S	71417	227	653	1928	679	1194	2575	1831	9087
	H	32	66	58	31	65	95	21	2	36
	V	2271	15	38	61	44	114	53	3	328
Плейстоцен	S	70998	653	653	1813	685	1187	2524	1833	8920
	H	56	132	90	82	163	299	66	9	99
	V	3974	30	59	148	112	354	165	16	884

В состав фациальной мегаобласти подводных континентальных окраин Атлантического океана входят окраины двух основных типов: пассивные и активные островодужные. Среди изученных ключевых районов к пассивным окраинам принадлежат подводные окраины Африки, Западной Европы, Исландии и Южной Гренландии, США и Мексиканского залива. Островодужные окраины находятся в Карибском море и в море Скоша.

На фациальную структуру плейстоценовых осадков континентальных окраин помимо геодинамических факторов большое влияние оказывают климатические особенности, а также, разумеется, рельеф дна, структура циркуляции, первичная продукция и т.д. Особенно заметна роль климата. Так, на севере и юге океана значительную роль в составе плейстоценового осадочного чехла играют марино-гляциальные отложения: на юге — кремнистые (существенно диатомовые) осадки, а карбонатные отложения практически отсутствуют. Карбонатные планктоногенные илы и бентогенные постройки, напротив, широко развиты в средних и низких широтах.

Далее основная часть статьи будет посвящена сравнительному анализу количественных параметров седиментации в обеих фациальных мегаобластях, с одной стороны, и выявлению в них трендов плейстоценовой седиментации, с другой.

Площади, мощности и объемы плейстоценовых осадков

В табл. 1 показаны сводные результаты как по пелагической области Атлантического океана, так и по его континентальным окраинам. Содержание табл. 1 свидетельствует о том, что далеко не все области континентальных окраин океана охвачены нашими исследованиями. Например, к таким областям относится практически вся окра-

ина Южной Америки, т.к. здесь пробурено слишком мало скважин глубоководного бурения на глубинах до 3000 м. Не учтена площадь континентальных окраин в Лабрадорском море и на широте Ньюфаундленда, а также на пассивной окраине Антарктиды. С учетом приведенных в табл. 1 данных по континентальным окраинам, для которых были рассчитаны площади, занятые неоплейстоценовыми осадками, получаем общую площадь развития неоплейстоценовых осадков на континентальных окраинах Атлантического океана 8753 тыс. км². Площадь изученных нами участков подводных окраин в Атлантике составляет 71.7% от общей площади всех видов континентальных окраин.

Отношение рассчитанных площадей пелагических и окраинно-континентальных осадков в неоплейстоцене составило 8.06. Такое же соотношение для эоплейстоцена равно 7.86, и для плейстоцена в целом — 7.96. Не следует забывать, что в суммарную площадь пелагических осадков включены данные и по Норвежско-Гренландскому бассейну. Это обстоятельство является одной из причин столь высоких соотношений, приведенных выше.

Суммарные объемы неоплейстоценовых отложений на континентальных окраинах (табл. 1) равны 556 тыс. км³, эоплейстоценовых — 328 тыс. км³, а плейстоценовых в сумме — 884 тыс. км³. Отношения зафиксированных в табл. 1 объемов в пелагической области и на континентальных окраинах, соответственно, равны 3.06, 6.92 и 4.50. В пелагической области отношение объема неоплейстоценовых отложений к объему эоплейстоценовых осадков равно 0.75 раза, а на континентальных окраинах величина такого отношения равна 1.70.

Таблица 2. Массы сухого осадочного вещества (M , 10^{18} г) и скорости накопления (I , 10^{18} г/млн лет) осадков плейстоцена в Атлантическом океане

Стратиграфические подразделения	Параметры	Пелагическая область	Конт. окраина Юго-Западной Африки	Конт. окраина Северо-Западной Африки	Конт. окраина Европы, Исландии и Южной Гренландии	Конт. окраина США	Мексиканский залив	Карибское море	Море Скоша	Все континентальные окраины
Неоплейстоцен	M	1291.0	11.4	18.1	86.1	60.2	256.0	98.9	8.2	538.9
	I	1634.2	14.4	22.9	109.0	76.2	324.1	125.2	10.4	682.2
Эоплейстоцен	M	1504.8	9.4	35.7	55.6	45.1	125.7	51.4	1.7	324.6
	I	1504.8	9.4	35.7	55.6	45.1	125.7	51.4	1.7	324.6
Плейстоцен	M	2795.8	20.8	53.8	141.7	105.3	381.7	150.3	9.9	863.5
	I	1561.9	11.6	53.8	79.2	105.3	213.2	84.0	5.5	488.4

Показанные в табл. 1 средние мощности (частные от деления объемов на площади) свидетельствуют о том, что рассматриваемая величина в пелагической области равна для неоплейстоцена 24 м, а для эоплейстоцена – 32 м. Следовательно, суммарная мощность для плейстоцена равна 56 м. В районах исследованных континентальных окраин средние мощности равны, соответственно, 64, 36 и 99 м, а их колебания составляют, соответственно, от 7 до 204 м, от 2 до 114 м, от 9 до 299 м. Минимальные значения присущи морю Скоша, а максимальные – Мексиканскому заливу.

Массы сухого осадочного вещества и массы вещества в единицу времени

Приведенные в табл. 1 данные об объемах натуральных осадков невозможно пересчитать в массы сухих осадков, т.к. физические свойства отложений различного состава заметно отличаются друг от друга. Поэтому для получения представленных в табл. 2 результатов использованы ранее полученные данные по массам конкретных литологических разновидностей для изученных районов Атлантики.

Итак, основные данные табл. 2 выглядят следующим образом: массы сухих осадков для пелагической области Атлантического океана для неоплейстоцена, эоплейстоцена и всего плейстоцена, соответственно, равны 1291, 1505 и 2796×10^{18} г. Суммарные величины для всех изученных континентальных окраин, соответственно, равны 539, 325 и 864×10^{18} г. Таким образом, без учета вышеуказанных областей континентальных окраин, для которых нет данных по объемам и массам осадочного материала, получается, что в пелагиали Атлантического океана и в неоплейстоцене, и в эоплейстоцене, и в плейстоцене в целом накапливалось заметно больше сухого осадочного вещества, чем суммарно на изученных континентальных окраинах. Соответствующие отношения

масс равны 2.40, 4.6 и 3.2. Следовательно, даже если мы примем, что площадь всех континентальных окраин примерно на одну треть больше изученной, и предположим ту же структуру распределения масс, то все равно в синхроничных горизонтах на глубоководном ложе содержится больше сухого осадочного вещества, чем на окраинах. При этом особенно высок градиент масс для эоплейстоцена.

Если изучить соотношения масс осадков между нео- и эоплейстоценом, то выяснится, что в пелагической области Атлантического океана в эоплейстоцене было аккумулировано в 1.17 раз больше сухого осадочного материала, чем в неоплейстоцене. Превышение массы осадков в эоплейстоцене по сравнению с неоплейстоценом зафиксировано также для подводной континентальной окраины Северо-Западной Африки. Во всех остальных изученных районах подводных континентальных окраин (а также суммарно для исследованных районов) в неоплейстоцене накопилось больше осадков, чем в эоплейстоцене.

Для каждого рассматриваемого региона величины масс сухих осадков в единицу времени (скорости накопления) имеют еще большее значение, чем просто массы. Их соотношения между пелагической областью и суммарно континентальными окраинами однозначно свидетельствуют: 1) о решающем превосходстве пелагической области для всех синхроничных горизонтов; 2) о больших скоростях в неоплейстоцене, чем в эоплейстоцене, для всего Атлантического океана. Однако для отдельных регионов континентальных окраин отношение I неоплейстоцена/ I эоплейстоцена заметно отличается. По этому отношению выделяется две группы окраин: в первой рассматриваемое отношение больше единицы, во второй – меньше. К первой группе относятся подводные континентальные окраины Юго-Западной Африки; Европы; Исландии и Южной Гренландии; США; Мексиканского залива; Карибского моря

Таблица 3. Массы сухого осадочного вещества (M , 10^{18} г) основных групп осадков плейстоцена в Атлантическом океане

Стратиграфические подразделения	Осадки	Пелагическая область	Конт. окраина Юго-Западной Африки	Конт. окраина Северо-Западной Африки	Конт. окраина Европы, Исландии и Южной Гренландии	Конт. окраина США	Мексиканский залив	Карибское море	Море Скоша	Все континентальные окраины
Неоплейстоцен	Литог.	739.7	5.4	0	65.1	28.7	224.5	55.7	7.6	389.0
	Карб.	464.1	4.9	16.9	17.3	31.5	31.5	43.2	0.2	145.5
	Кремн.	71.0	1.1	1.2	0	0	0	0	0.4	2.7
Эоплейстоцен	Литог.	391.6	4.2	0	38.1	21.6	90.9	20.4	1.6	176.8
	Карб.	900.6	2.1	25.5	15.3	23.5	34.8	30.9	0.03	132.1
	Кремн.	81.0	3.1	6.5	0	0	0	0	0.04	9.6
Плейстоцен	Литог.	1131.3	9.6	0	103.2	50.3	315.4	76.1	9.2	565.8
	Карб.	1364.7	7.0	42.4	32.6	55.0	66.3	74.1	0.2	277.6
	Кремн.	152.0	4.2	7.7	0	0	0	0	0.4	12.3

и моря Скоша. Ко второй относится лишь окраина Северо-Западной Африки.

Имеющиеся в нашем распоряжении данные позволяют рассчитать абсолютные массы осадочного материала (раздельно для пелагической области и изученных подводных континентальных окраин). Результаты расчета выглядят следующим образом (для неоплейстоцена, эоплейстоцена и всего плейстоцена, соответственно): для пелагической области — 2.315, 2.120 и 2.107 г/см² тыс. лет; для континентальных окраин — 7.793, 3.572 и 5.408 г/см² тыс. лет. Таким образом, на подводных окраинах средняя величина плейстоценового потока аккумулирующегося осадочного материала превышает среднее его значение для пелагической области примерно в 2.5 раза.

Литологический состав плейстоценовых отложений подводных континентальных окраин в Атлантическом океане отличается от литологического состава в пелагической области. Поэтому для интерпретации вышеприведенных данных необходима информация о литологии изученных отложений. В следующем параграфе представлены соответствующие материалы по основным группам осадков: литогенной, карбонатной и кремнистой.

Массы сухого осадочного вещества основных групп осадков и осадкообразующих компонентов

В литогенную группу осадков включены доминирующие терригенные отложения, вулканотерригенные осадки, миопелагические глины и редкие вулканические пеплы. К карбонатным осадкам отнесены не только собственно карбонатные планктоногенные илы и карбонатно-обломочные отложения, но также глинисто-карбонатные илы и карбонатные турбидиты. В группу кремни-

стых осадков попали диатомовые илы и диатомовые глины.

Результаты расчетов масс сухого осадочного вещества основных групп осадков приведены в табл. 3. Ее изучение показывает, что литологический состав в пелагической области и суммарно на континентальных окраинах отличался.

Если обобщить полученные результаты, то получится, что в пелагической области в неоплейстоцене, эоплейстоцене и плейстоцене в целом соотношение литогенных, карбонатных и кремнистых осадков составляло 58 : 36 : 6, 29 : 66 : 5 и 43 : 52 : 5, соответственно. Для всей изученной области подводных континентальных окраин рассматриваемое соотношение составляло 72 : 27 : 1, 56 : 41 : 3 и 66 : 32 : 2, соответственно. Таким образом, в целом в области подводных континентальных окраин преобладают литогенные осадки, на втором месте находятся карбонаты и на третьем (с большим отрывом) — кремнистые отложения. В пелагиали на границе эо- и неоплейстоцена произошло радикальное изменение: преобладание карбонатных осадков сменилось преобладанием литогенных отложений, при этом относительная роль кремнистых осадков осталась прежней (очень небольшой). В среднем для плейстоцена относительная роль карбонатов выше в пелагиали, а литогенных осадков — на континентальных окраинах. Относительная роль кремнистых осадков, вероятно, не изменялась.

Вышеприведенные соотношения основных групп осадков свидетельствуют о том, что в пелагической области в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом уменьшилось значение карбонатов и возросло значение литогенных осадков. В области континентальных окраин заметно увеличилось относительное содержание

Таблица 4. Массы (M , 10^{18} г) основных осадкообразующих компонентов плейстоценовых отложений в фациальных мегаобластях Атлантического океана

Стратиграфические подразделения	Компоненты	Пелагическая область	Все континентальные окраины	$\frac{M \text{ конт. окр.}}{M \text{ пелаг. обл.}}$
Неоплейстоцен	Литогенное вещество	894.2	446.6	0.5
	CaCO ₃	267.6	93.8	0.4
	Биогенный опал	97.9	1.1	0.01
Эоплейстоцен	Литогенное вещество	710.7	276.7	0.4
	CaCO ₃	977.6	99.8	0.1
	Биогенный опал	112.1	3.5	0.03
Плейстоцен	Литогенное вещество	1604.9	723.3	0.5
	CaCO ₃	1245.2	193.6	0.2
	Биогенный опал	210.0	4.6	0.02

литогенных отложений и уменьшилось – карбонатных.

В то же время внимательное изучение табл. 3 свидетельствует о серьезных различиях между районами континентальных окраин. Например, литогенные отложения явно доминируют в осадках Северной Атлантики, Мексиканского залива и моря Скоша. Роль карбонатных отложений относительно высока на окраинах Северо-Западной Африки и юго-востока США, а также в Карибском море. Более или менее заметна роль кремнистых осадков только на окраине Юго-Западной Африки и в море Скоша.

Важно иметь в виду, что в приведенных таблицах 1–3 средние значения для континентальных окраин зависят, прежде всего, от районов с максимальными величинами того или иного параметра. Например, для табл. 3 это массы литогенного вещества в Мексиканском заливе.

Учет перечисленных выше неисследованных нами районов континентальных окраин может слегка изменить приведенные соотношения основных групп осадков. Тем не менее, представляется, что основные литологические соотношения нами обозначены правильно.

С точки зрения генетического состава осадков и приближения к познанию их химического состава более корректным является оперирование не массами основных групп осадков, а массами основных осадкообразующих компонентов: литогенного вещества, CaCO₃ и биогенного опала. Для расчетов принято среднее содержание CaCO₃ в карбонатных осадках 85% (соответственно, содержание литогенного вещества 15%), опала в кремнистых илах – 60% (т.е. содержание литогенного вещества равно 40%). В слабокарбонатных осадках находится в среднем 50% CaCO₃ и 50% литогенного вещества, а в слабокремнистых

осадках – 40% опала и 60% литогенного вещества. Полученные результаты показаны в табл. 4.

Из анализа таблицы следует, что в неоплейстоцене, эоплейстоцене и в плейстоцене в целом массы всех компонентов на континентальных окраинах были ниже, чем в пелагиали (напомним: только в пределах изученных районов!). При этом в течение плейстоцена и в пелагиали, и на континентальных окраинах произошло увеличение масс литогенного вещества, а массы биогенных компонентов, напротив, уменьшились.

Абсолютные массы (MAR) групп осадков и осадкообразующих компонентов

Результаты расчета абсолютных масс основных групп осадков (раздельно для пелагической области и подводных континентальных окраин) для неоплейстоцена, эоплейстоцена и всего плейстоцена показаны в табл. 5. Результаты ее изучения свидетельствуют о том, что в обеих фациальных мегаобластях в неоплейстоцене сохранилась сходная структура седиментации с явным преобладанием потоков накапливавшихся на дне литогенных осадков, заметно меньшими потоками карбонатных осадков и незначительными – кремнистых. При этом MAR литогенных отложений на континентальных окраинах были больше, чем в пелагической области, в 4.3 раза, а биогенных компонентов – больше в 2.5 раз для карбонатных осадков и меньше в 0.3 раза для кремнистых осадков. В эоплейстоцене структура седиментации заметно отличалась: если для континентальных окраин она практически была такой же, то в пелагиали абсолютные массы карбонатных осадков были больше, чем в неоплейстоцене, и превышали абсолютные массы литогенных осадков (рис. 2). При этом отношения абсолютных масс осадков на окраинах к абсолютным массам в пелагиали в

Таблица 5. Абсолютные массы (MAR, г/см² тыс. лет) групп осадков и основных осадкообразующих компонентов плейстоценовых отложений в фациальных мегаобластях Атлантического океана

Стратиграфические подразделения	Осадки, компоненты	Пелагическая область	Все континентальные окраины	$\frac{\text{MAR конт. окр.}}{\text{MAR пелаг. обл.}}$
Неоплейстоцен	Литогенные осадки	1.327	5.650	4.3
	Карбонатные осадки	0.832	2.104	2.5
	Кремнистые осадки	0.127	0.039	0.3
	Литогенное вещество	1.604	6.459	4.0
	CaCO ₃	0.480	1.356	2.8
	Биогенный опал	0.176	0.016	0.1
Эоплейстоцен	Литогенные осадки	0.548	1.970	3.6
	Карбонатные осадки	1.261	1.454	1.2
	Кремнистые осадки	0.113	0.106	0.9
	Литогенное вещество	0.995	3.045	3.1
	CaCO ₃	1.369	1.098	0.8
	Биогенный опал	0.157	0.039	0.2
Плейстоцен	Литогенные осадки	0.890	3.568	4.0
	Карбонатные осадки	1.074	1.739	1.6
	Кремнистые осадки	0.120	0.077	0.6
	Литогенное вещество	1.263	4.530	3.6
	CaCO ₃	0.980	1.213	1.2
	Биогенный опал	0.165	0.029	0.2

принципе были примерно такими же, как в неоплейстоцене.

Существует еще одно важное следствие анализа табл. 5. Если мы разделим MAR неоплейстоценовых групп осадков на MAR эоплейстоценовых осадков, то в пелагической области для литогенных, карбонатных и кремнистых отложений получим, соответственно, значения 2.42, 0.66 и 1.12. Для континентальных окраин этот ряд будет выглядеть следующим образом: 2.87, 1.45 и 0.37. Таким образом, в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом потоки аккумуляровавшегося на дне литогенного материала выросли в обеих фациальных мегаобластях, причем практически в одинаковой степени (чуть больше на окраинах). В пелагиали абсолютные массы карбонатных осадков стали меньше в неоплейстоцене, чем в эоплейстоцене, а кремнистых – чуть больше. На континентальных окраинах, напротив, абсолютные массы карбонатных осадков выросли в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом, а потоки кремнистых осадков уменьшились.

Однако наиболее корректными с точки зрения сравнительного анализа являются данные по абсолютным массам основных осадкообразующих компонентов (табл. 5). В итоге анализа этих данных подтвердились ранее сделанные по абсолют-

ным массам осадков выводы как по пелагической области, так и по континентальным окраинам. При этом MAR литогенного вещества на континентальных окраинах были больше, чем в пелагической области, в 3–4 раза. Интенсивность седиментации CaCO₃ в неоплейстоцене также выросла на окраинах по сравнению с пелагиалью, а в эоплейстоцене – уменьшилась. Абсолютные массы биогенного опала на протяжении всего плейстоцена были выше в пелагиали, чем на подводных частях континентальных окраин (рис. 2).

Существует еще одно важное следствие анализа табл. 5. Если мы разделим MAR неоплейстоценовых основных осадкообразующих компонентов на MAR эоплейстоценовых, то в пелагической области для литогенного вещества, CaCO₃ и биогенного опала получим, соответственно, значения 1.61, 0.35 и 1.12. Для фациальной мегаобласти континентальных окраин этот ряд будет выглядеть следующим образом: 2.12, 1.24 и 0.41. Таким образом, в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом потоки литогенного вещества выросли в обеих фациальных мегаобластях, причем в большей степени на континентальных окраинах, чем в пелагиали. Потоки CaCO₃ увеличились на континентальных окраинах и уменьшились в пелагической области. Потоки биоген-

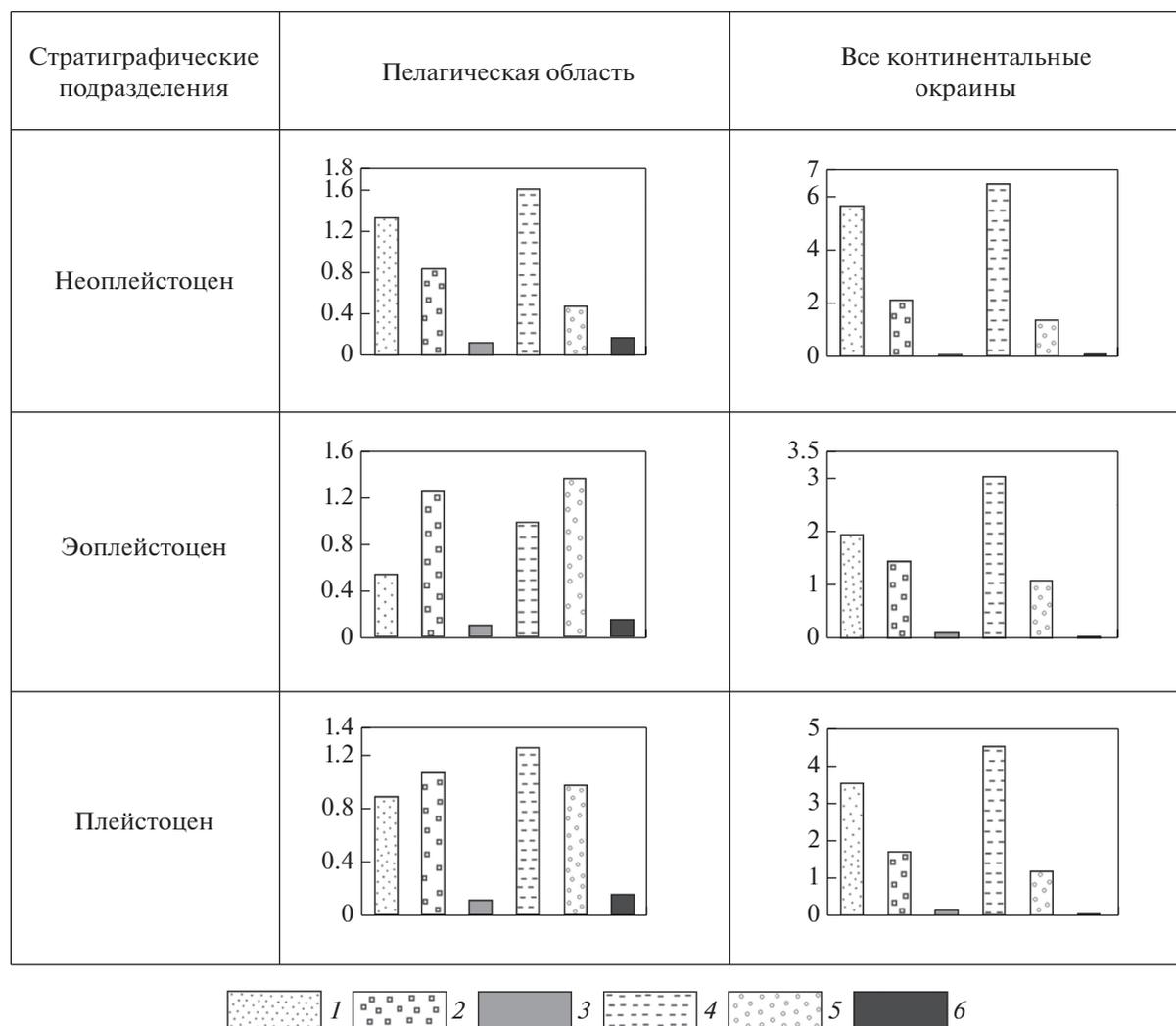


Рис. 2. Абсолютные массы ($\text{г}/\text{см}^2$ тыс. лет) групп осадков и основных осадкообразующих компонентов плейстоценовых отложений. Условные обозначения: 1 – литогенные осадки; 2 – карбонатные осадки; 3 – кремнистые осадки; 4 – литогенное вещество; 5 – CaCO_3 ; 6 – биогенный опал.

ного опала на континентальных окраинах стали меньше.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В статье рассмотрены данные о покрытых плейстоценовыми осадками областях дна Атлантического океана, составляющих порядка 86.4% от общей его площади (Атлас..., 1980). Для обеих фациальных мегаобластей в неоплейстоцене характерна близкая фациальная структура с доминированием литогенных образований, существенно меньшей ролью карбонатных осадков и очень незначительной долей кремнистых отложений. В эоплейстоцене примерно такая же структура существовала на континентальных окраинах, но в пелагиали массы карбонатных осадков превышали массы литогенных отложений.

Литогенное вещество в основном оседает на континентальных окраинах недалеко от районов его поставки. По нашим данным, наиболее мощные его депоцентры в неоплейстоцене были развиты в дельтовой области системы Миссисипи–Миссури и в фэне р. Миссисипи. Судя по литературным источникам, примерно такие же мощности накапливались в фэне р. Амазонки; значительные количества литогенного материала аккумуляровались в фэне р. Нигер (Лисицын, 1988).

Большую роль в накоплении литогенного материала в Атлантике сыграло континентальное оледенение северного и южного полушарий. При этом в неоплейстоцене масштабы аккумуляции марино-гляциальных осадков существенно возросли по сравнению с эоплейстоценом (Левитан, Гельви, 2016).

Заметная поставка вулканического и вулканотерригенного материала зафиксирована рядом с областями активного плейстоценового вулканизма: Исландией и Малыми Антильскими островами. Судя по литературным данным, такие же процессы описаны по соседству с Канарскими островами и другими областями активного вулканизма во внутриплитных регионах (Левитан, Гельви, 2016).

Массы миопелагических глин в эоплейстоцене были существенно выше, чем в неоплейстоцене, за счет меньшего разбавления терригенным и карбонатным материалом (Левитан, Гельви, 2016).

Нельзя не отметить существенно большую роль терригенных и вулканогенных турбидитов в неоплейстоцене, чем в эоплейстоцене. Это явление обусловлено заметно возросшим потоком литогенного материала с окружающих континентов и островов. Причины таких изменений сложны и разнообразны. В отличие от Тихого и Индийского океанов, где явно ведущую роль играли горообразовательные неотектонические движения, в Атлантике их роль существенно ниже (однако заметна в таких, например, районах как фэн Амазонки и север подводного хребта Рейкьянес). Представляется, что очень важное значение в этом процессе имели гляциоэвстатические колебания уровня Мирового океана (на фоне общего тренда к понижению этого уровня в течение плейстоцена). Особенно четко это прослеживается в разрезах плейстоцена в Мексиканском заливе, в Северной Атлантике и на подводной окраине США.

Явно большее возрастание потоков литогенного вещества в неоплейстоцене на континентальных окраинах по сравнению с пелагической областью свидетельствует о том, что существенно более заметное количество этого осадочного материала накапливалось на континентальных окраинах, а не в пелагиали.

Поступающие в океан растворенные вещества (включая питательные вещества типа фосфатов, нитратов, растворенной органики и т.д.), как правило, разносятся течениями и в значительной степени обезличиваются. В Атлантическом океане, в отличие от Тихого океана (Левитан, 2020), основные массы биогенного вещества в плейстоцене были сосредоточены в пелагической области.

По сравнению с Тихим и Индийским океанами, где и в пелагиали, и на континентальных окраинах в плейстоцене происходило возрастание масс и скоростей накопления карбонатных осадков, в Атлантическом океане зафиксирована определенная аномалия. На континентальных окраинах указанный тренд также отмечен, а в пелагической области абсолютно четко доказаны гораздо большие массы и скорости накопления карбонатов в эоплейстоцене, чем в неоплейстоце-

не. Этот феномен объясняется резко возросшим растворением карбонатов на больших глубинах, начиная с уровня 1.1 млн лет (Sexton, Barker, 2012). Наши расчеты позволяют предположить, что за последние 1.1 млн лет в Атлантике растворилось карбонатных осадков, возможно, до 480.2×10^{18} г. Таким образом, в неоплейстоцене, вероятно, растворилось в пелагиали примерно столько же карбонатов, сколько и осталось в осадках. Ранее указывалось (Sexton, Barker, 2012), что причиной этого интересного феномена явилось беспрецедентное возрастание потока антарктических придонных и глубинных вод, агрессивных к карбонатам, происшедшее во время Среднеплейстоценового перехода. Нельзя не отметить, что это явление коррелируется с синхронным увеличением объемов дрейфов в Северной Атлантике, вызванным возрастанием потоков контурных течений. В целом на подводных континентальных окраинах Атлантики, расположенных на глубинах до 3000 м, и в более глубоководном Карибском море, куда антарктические воды не поступают, сохранился “общеокеанический” тренд возрастания масс и абсолютных масс накопления карбонатов в течение плейстоцена.

Плейстоценовые отложения Атлантики являются заметно более карбонатными, чем тихоокеанские и индоокеанские отложения. Однако причины этого явления для континентальных окраин и для пелагиали различные. В целом можно говорить о существенно отличающемся геологическом строении окружающих эти океаны континентов (Хаин, 2001). Гидрохимикам хорошо известен более “карбонатный” состав вод Атлантики по сравнению, например, с более “кремнистым” Тихим океаном. На континентальных окраинах важную роль в рассматриваемом явлении играет меньшая роль разбавляющих терригенных осадков, чем в других океанах. Для пелагиали основное значение имеет существенно большая площадь развития различных подводных хребтов и возвышенностей по сравнению с глубоководными впадинами, чем в Тихом и Индийском океанах (Harris et al., 2014).

В плане кремненакопления очевидны следующие закономерности: 1) сосредоточение основной массы биогенного опала и скоростей его аккумуляции на юге пелагической области океана (в диатомовых илах и глинах), а не на континентальных окраинах; 2) примерное равенство абсолютных масс биогенного опала в пелагических осадках эо- и неоплейстоцена (с незначительным преобладанием в неоплейстоцене); 3) приуроченность кремненакопления на континентальных окраинах к апвеллингам вдоль Западной Африки (прежде всего — в пределах Бенгельского апвеллинга); 4) явное преобладание кремненакопления в зонах апвеллингов в эоплейстоцене по сравнению с неоплейстоценом. Последнее явление

ние обусловлено именно спецификой истории апвеллингов, связанной с подъемом промежуточных субполярных вод северного и южного полушарий, а не с историей эоловой активности на сопредельных с апвеллингами пустынях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных работ получены данные о литологическом составе нео- и эоплейстоценовых осадков на площади, составляющей несколько менее 90% от общей площади дна Атлантического океана.

Нами выделены две фациальные мегаобласти: пелагическая и подводных континентальных окраин. Сравнительный анализ материалов по обеим областям проведен по ряду количественных параметров. Средняя мощность плейстоценовых отложений в пелагиали равна 56 м, а на окраинах — 99 м (табл. 1). В плейстоцене масса сухого осадочного вещества основных групп осадков в пелагиали превышала массу на континентальных окраинах в 3.2 раза (табл. 2), а при сопоставлении масс основных осадкообразующих компонентов эта величина равна 2.2 для литогенного вещества, 6.4 для CaCO_3 и 45.7 для биогенного опала (табл. 4). В то же время соотношение абсолютных масс основных осадкообразующих компонентов для пелагиали и континентальных окраин в плейстоцене сильно варьировало, составляя для литогенного вещества 0.3, для CaCO_3 — 0.8, а для биогенного опала — 5.7 (табл. 5).

Сравнение данных для неоплейстоцена и эоплейстоцена выявило, что в течение плейстоцена массы сухого вещества в фациальной мегаобласти континентальных окраин выросли в 1.6 раза, а в пелагиали уменьшились в 0.9 раза. Соответствующие отношения масс сухого вещества основных осадкообразующих компонентов составили для литогенного вещества пелагиали 1.3, для CaCO_3 — 0.3, для опала — 0.9. На континентальных окраинах этот ряд выглядит следующим образом: 1.6, 0.9, 0.3.

В статье исследованы литологические изменения в Атлантическом океане в течение части четвертичного периода: с 1.8 по 0.01 млн лет. Крупные отрезки времени — неоплейстоцен и эоплейстоцен — позволили исследовать тренды этих изменений. В палеоклиматологии в это время известен общий тренд глобального похолодания, который был синхронизирован с трендом падения уровня Мирового океана, нарастанием глобального объема ледников и возрастанием первичной продукции. На этом фоне происходили не рассматривавшиеся в статье разнопериодные изменения климата: ледниково-межледниковые,

орбитальные, суборбитальные и другие. Естественно, что эти изменения отражались и в составе донных осадков Атлантического океана. Они накладывались на отмеченные выше тренды в седиментации в течение плейстоцена.

Работа выполнена за счет финансирования по Госзаданию № 0137-2019-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Атлас океанов. Термины, понятия, справочные таблицы (1980) М.: ГУНК МО СССР.
- Конюхов А.И. (1987) *Осадочные формации в зонах перехода от континентов к океану*. М.: Недра. 222 с.
- Левитан М.А. (2020) Сравнительный анализ плейстоценовых отложений пелагической области и подводных континентальных окраин Тихого океана. *Геохимия* **65**(1), 46-58.
- Levitan M.A. (2020) Comparative analysis of Pleistocene sediments of pelagic area and submarine continental margins of the Pacific Ocean. *Geochem. Int.* **58** (1), 49-60.
- Левитан М.А., Антонова Т.А., Гельви Т.Н., Домарацкая Л.Г., Кольцова А.В. (2021) Сравнительный анализ плейстоценовых отложений Индийского океана. *Геохимия* **66**(4), 341-350.
- Levitan M.A., Antonova T.A., Gelvi T.N., Domaratskaya L.G., Koltsova A.V. (2021) Comparative analysis of the Indian Ocean Pleistocene sediments. *Geochem. Int.* **59**(4), 350-358.
- Левитан М.А., Гельви Т.Н. (2016) Количественные параметры пелагической плейстоценовой седиментации в Атлантическом океане. *Геохимия* (12), 1091-1103.
- Levitan M.A., Gelvi T.N. (2016) Comparative analysis of Pleistocene pelagic sedimentation in the Atlantic Ocean. *Geochem. Int.* **54**(12), 1049-1060.
- Левитан М.А., Гельви Т.Н., Домарацкая Л.Г. (2020) Фациальная структура и количественные параметры седиментации плейстоценовых отложений на глубоководном ложе юга Тихого океана и в море Скоша. *Литология и полезные ископаемые* (5), 387-399.
- Лисицын А.П. (1978) *Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия*. М.: Наука, 391 с.
- Лисицын А.П. (1988) *Лавинная седиментация и прерывы в осадконакоплении в морях и океанах*. М.: Наука, 306 с.
- Мурдмаа И.О. (1987) *Фацции океанов*. М.: Наука, 304 с.
- Ронов А.Б. (1949) История осадконакопления и колебательных движений Европейской части СССР (по данным объемного метода). М.: Геофиз. ин-т АН СССР (3), 136 с.
- Хаин В.Е. (2001) *Тектоника континентов и океанов*. М.: Научный мир, 604 с.
- Burk C.A., Drake C.L. (Eds.) (1974) *The geology of continental margins*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 1009 p.
- Harris P.T., Macmillan-Lawler M., Rupp J., Baker E.K. (2014) Geomorphology of the oceans. *Marine Geology* **352**, 4-24.
- Sexton P.F., Barker S. (2012) Onset of "Pacific-style" deep-sea sedimentary carbonate cycles at the mid-Pleistocene transition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **321-322**, 81-94.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ МАЛЫХ АРКТИЧЕСКИХ ОЗЕР ХИБИНСКОГО ГОРНОГО МАССИВА В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

© 2022 г. В. А. Даувальтер^а, *, Д. Б. Денисов^а, М. И. Дину^б, **, З. И. Слукковский^{а, с}

^аИнститут проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН,
Академгородок, 14а, Мурманская область, Апатиты, 184209 Россия

^бИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^сИнститут геологии Карельского научного центра РАН,
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия, 185910 Россия

*e-mail: v.dauvalter@ksc.ru

**e-mail: marinadinu999@gmail.com

Поступила в редакцию 23.09.2020 г.

После доработки 23.09.2020 г.

Принята к публикации 14.01.2021 г.

Для горных арктических озер Хибинского щелочного массива установлены природные и антропогенные факторы формирования химического состава вод и донных отложений, дана оценка воздействия глобальных изменений климата и окружающей среды на функционирование первичных продуцентов – фитопланктона. Дана характеристика геохимических, климатических и морфометрических особенностей водосборной территории и водоемов, а также антропогенной нагрузки. Установлено, что воды Хибинских озер характеризуются гидрокарбонатно-натриевым составом, нейтральными и слабокислыми значениями рН, низкой минерализацией и концентрацией микроэлементов, относительным повышенным содержанием катиона K^+ в ионной композиции вод. Крайне малые содержания биогенных элементов и фитопланктона характеризуют озера как олиготрофные. Металлы в основном находятся в ионных формах вследствие низкого содержания органического вещества. Фитопланктон представлен типичными арктическими видами и характеризуется бедным видовым составом и низкими количественными показателями. Выявлена тенденция снижения величины рН, минерализации, содержания главных ионов и микроэлементов, количественных показателей фитопланктона, увеличения доли сульфатов в анионом составе с увеличением высоты озер Хибинского массива над уровнем моря. Влияние атмосферных выбросов близ расположенных предприятий “Североникель” и АО “Апатит” сказывается в увеличении содержания Cu, Ni, Zn и Sr, а также соединений азота в воде озер. Увеличение содержания тяжелых металлов (Ni, Cu, Pb, Cd, Hg) в поверхностном слое донных отложений горных озер отражает антропогенную нагрузку со стороны локальных производств и трансграничного переноса загрязняющих веществ в высоких слоях атмосферы. Наряду с накоплением тяжелых металлов в донных отложениях наблюдается увеличение численности и изменение видового разнообразия диатомовых водорослей, которое, возможно, отражает увеличение периода открытой воды, вызванное современными изменениями климата Арктики.

Ключевые слова: горные арктические озера, донные отложения, качество воды, Хибинские озера, тяжелые металлы, диатомовые комплексы, фитопланктон

DOI: 10.31857/S0016752522050053

ВВЕДЕНИЕ

Горные озера являются чувствительными регистраторами глобальных изменений окружающей среды и трансграничных переносов загрязняющих веществ в атмосфере благодаря их удаленности и малой доступности (Моисеенко и др., 2000; Catalan et al., 2013). Кроме того, резкие климатические и экологические градиенты, характерные для горных районов, оказывают влияние

на факторы формирования химического состава воды и экологическое состояние горных озер. Например, равнинные озера обычно характеризуются более высокими концентрациями главных ионов и растворенного органического углерода ($C_{орг}$), чем горные озера, что связано с более широким распространением почвенно-растительного покрова на более низких участках и большим количеством осадков на более высоких отметках.

Малые горные арктические водоемы являются уникальным источником экологической информации о состоянии окружающей природной среды, антропогенном загрязнении, условиях формирования качества вод и широко используются в комплексном экологическом мониторинге и палеоэкологических исследованиях (Моисеенко и др., 1997, 2000, 2012; Денисов, 2012; Денисов и др., 2015а). Эти озера представляют собой модельные объекты для оценки экологического состояния и степени антропогенного влияния на определенную территорию, потому что они характеризуются малой площадью водосбора, преобладанием атмосферного питания и коротким периодом открытой воды. На водосборе горных озер практически не происходят преобразования химического состава атмосферных осадков из-за отсутствия прямых источников загрязнения и слабого развития или отсутствия почвенно-растительного покрова (Моисеенко и др., 1997, 2012) и хорошей фильтрационной способности обломочного материала, залегающего на водосборе озер. Поэтому горные озера наилучшим образом отражают глобальные и локальные изменения состояния окружающей среды. Преимуществом исследований малых горных водоемов является возможность получения репрезентативных данных даже в результате однократного отбора и исследования колонок донных отложений (Моисеенко и др., 2000, 2012). Горные озера часто располагаются в охраняемых природных зонах, и эта особенность ведет к тому, что они становятся индикаторами глобальных изменений окружающей среды (Moser et al., 2019). На территории Хибинского горного массива в феврале 2018 г. создан национальный парк “Хибины” для охраны уникальных экосистем горных тундр.

Цель работы – выявить влияние природных и антропогенных факторов на формирование химического состава вод и донных отложений, особенности структурно-функциональной организации фитопланктона, оценить воздействие глобальных изменений климата и окружающей среды на биогеохимическое функционирование арктических горных озер.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованиям гидрохимических и гидробиологических особенностей озер Хибинского горного массива посвящено довольно большое количество публикаций (Моисеенко и др., 1997, 2000, 2012; Денисов, 2005, 2012; Денисов и др., 2006, 2015а; Кашулин и др., 2008, Сулименко и др., 2017; Чукаева, Матвеева, 2018; Павлова и др., 2019; Слукровский и др., 2019; Югай и др., 2013), но результаты исследований отдельно по высокогорным озерам до этого не рассматривались. В пределах Хибин выражена четкая высотная поясность, в соответствии с которой выделяются лес-

ной, лесотундровый и тундровый пояса. К высокогорным озерам отнесены озера с абсолютными отметками выше 400 м, находящиеся в пределах тундрового пояса, характеризующегося слабым развитием почвенно-растительного слоя.

В статье рассматриваются результаты изучения химического состава воды и донных отложений (ДО) семи горных альпийских озер, расположенных на различных абсолютных отметках от 412 до 830 м на территории Хибинского щелочного горного массива и национального парка “Хибины” (рис. 1, табл. 1). Питание исследуемых водоемов осуществляется за счет атмосферных осадков, за долгую зиму (8–9 мес.) накапливающихся в виде снежников, иногда присутствующих на водосборе озер в течение всего года, например, на водосборе оз. Академическое. Хибинский щелочной массив представляет собой сложное интрузивное тело палеозойского возраста, застывшее около 300 млн лет назад, сложенное нефелин-сиенитовыми породами, породообразующими минералами которых являются калиево-натриевые полевые шпаты, эгирин $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ и нефелин $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$ (Природные условия..., 1986). В результате выветривания этих горных пород, залегающих на территории водосборов, нефелин разрушается скорее полевых шпатов, и в исследуемые озера в повышенных концентрациях поступают щелочные металлы Na и K. Почвенный покров на водосборах исследуемых озер выражен слабо. Растительность характеризуется преобладанием лишайников рода *Certaria*, встречаются представители семейств Vacciniaceae, Surogaceae и другие типичные растения высокогорной тундры. Склоны берегов озер крутые, с каменными осыпями, скальными выступами, трещинами. Литоральная зона водоемов каменистая, которая часто переходит в чашу озера с крутыми уклонами. Вода озер характеризуется малым содержанием растворенных и взвешенных веществ, высокой прозрачностью и голубым цветом. Летом в озерах устанавливается температурная стратификация.

Прямое антропогенное воздействие на исследуемые водоемы не оказывается, рекреационная нагрузка незначительна. Атмосферное питание озер определяет зависимость химического состава вод и ДО от природных особенностей водосбора и аэротехногенного загрязнения горнодобывающих и металлургических предприятий (АО “Апатит” и Кольская горно-металлургическая компания), а также трансграничных переносов загрязняющих веществ в атмосфере. Выбросы пыли расположенных в нескольких километрах от исследуемых озер рудников и обогатительных фабрик АО “Апатит”, содержащие главным образом нефелин и апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$, достигают водосборов озер и обогащают их воды Na, K, Ca, P, Al, Sr, F и другими элементами, входящими в состав апатитоне-

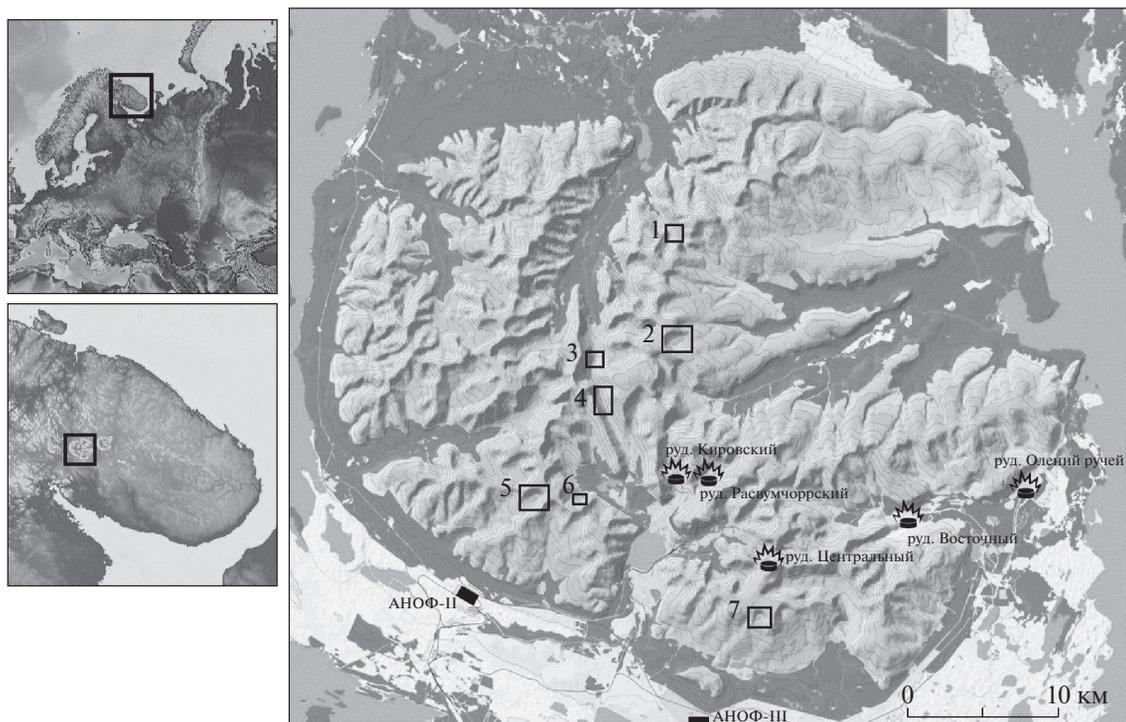


Рис. 1. Расположение исследованных озер Хибинского горного массива: 1 – Партомъявр, 2 – Академическое, 3 – Сердцевидное, 4 – Длинное, 5 – Тахтаръявр, 6 – Каровое, 7 – Ловчорр. Номера станций на этом и рисунках 2–4 соответствуют порядковым номерам станций в таблицах 1–4 и 6.

фелиновой руды и продуктов их переработки. Хибинские месторождения представлены в основном фторапатитом, но присутствуют также и другие его разновидности. Апатит содержит также примеси Mn, Fe, Th, редкоземельных элементов, карбоната кальция CaCO_3 (карбонат-apatит) и другие примеси (Ферман, 1924, 1968; Волошин, Майстерман, 1983).

Пробы воды с поверхностного слоя (1 м от поверхности) озер отбирались 2-х литровым пластиковым батометром. Химический состав воды определяли в центре коллективного пользования ИППЭС Кольского НЦ РАН по единым методи-

кам (Моисеенко и др., 2002; Standard method..., 1999). Донные отложения были отобраны только из трех озер Академическое, Сердцевидное и Тахтаръявр, потому что в других озерах не было возможности отобрать образцы из-за каменистости дна. Мощность изученных колонок ДО составила 11, 14 и 20 см для озер Академическое, Сердцевидное и Тахтаръявр соответственно. Отбор проб ДО был произведен отборником колонок гравитационного типа из наиболее глубоких частей озер. При отборе соблюдалась ненарушенность отобранных колонок. Колонки ДО были разделены на слои по 1 см, помещены в полиэтиленовые

Таблица 1. Координаты (DD) и морфометрические показатели исследуемых озер

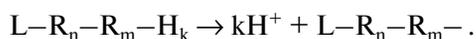
№№ озер	Озеро	Широта, N	Долгота, E	Площадь водосбора, км ²	Площадь озера, км ²	Отношение площадей водосбор/озеро	Высота над уровнем моря, м
1	Партомъявр	67.802508	33.714200	0.81	0.01	81.0	483.9
2	Академическое	67.744986	33.718200	2.04	0.31	6.6	759.4
3	Сердцевидное	67.734403	33.600300	2.84	0.03	94.7	412.0
4	Длинное	67.713314	33.609925	2.25	0.05	45.0	475.0
5	Тахтаръявр	67.660278	33.513611	1.22	0.11	11.1	812.0
6	Каровое	67.652086	33.607669	1.28	0.01	128.0	522.0
7	Ловчорр	67.595586	33.833350	0.76	0.10	7.6	830.0

контейнеры и отправлены в лабораторию для анализа, где они хранились при температуре 4°C до анализа. Первичная обработка проб ДО и определение содержания химических элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии проводились в лабораториях ИППЭС КНЦ РАН. Контроль точности определения содержания химических элементов проводилось анализом стандартного образца L6M (проба ДО, Центр окружающей среды Финляндия (SYKE) 06/2008), а также участием в сравнительных испытаниях в рамках международной интеркалибровки (Intercomparison..., 2016). Методика отбора и химического анализа проб ДО подробно описана ранее (Даувальтер, 2012; Методы..., 2019).

Формы нахождения элементов в водных пробах рассчитывались с помощью разработанной компьютерной программы в Mathcad (ACID-FORMMET № 2015617036) (Дину, 2012, 2017; Моисеенко и др., 2013). В основе расчетов лежат моделирование уравнений материального баланса, математическое выражение констант равновесий, уравнения электронейтральности, уравнения протонных равновесий, протекание конкурирующих реакций. Доминирующими реакциями в водной среде рассматривались комплексообразование металлов с органическими веществами, а также неорганические комплексы сульфат-, хлорид-, карбонат (-гидрокарбонат), гидроксогруппа и т.д. Для каждого металла (Ca, Mg, Sr, Fe, Al, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Cr, Mn) моделировались наиболее характерные реакции, протекающие в конкурентной среде.

Предложенный алгоритм расчета содержал следующие стадии:

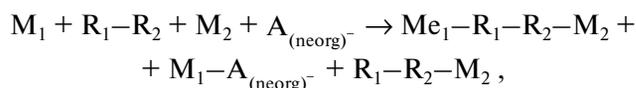
1. Расчет констант кислотно-основного равновесия для органических веществ гумусовой природы на основе экспериментальных работ с выделенными из вод региона образцами. Данный этап необходим для последующего расчета констант равновесия металлов с органическим веществом. Возможный механизм диссоциации органических кислот: $L - R_n - R_m - H_k \rightarrow kH^+ + L - R_n - R_m -$ — различные функциональные группы, $R_n - R_m$ — ядро гумусовых кислот, H_k — возможное число степеней диссоциации кислот:



2. Расчет условных констант устойчивости комплексов металлов с органическими веществами был проведен с использованием экспериментальных результатов оценки кислотно-основного и комплексообразующего равновесий и литературных данных (для применения констант устойчивости металлов с неорганическими лигандами как конкурентных процессов). Особое внимание уделялось оценке конкурентного связывания Cu, Ni, Co с органическими лигандами в присутствии других катионов и неорганических анионов. Применялись спектрофотометрические и элект-

рохимические экспериментальные методы для расчета условных констант устойчивости комплексов.

3. Расчет степени связывания иона металла с характерными для него анионами неорганического типа и органического в условиях присутствия других катионов и анионов в системе завершал компьютерную программу. Схематично система выглядела следующим образом:



где M — ионы металлов, $R_1 - R_2$ — органические лиганды, $A_{(neorg)}^-$ — неорганические лиганды.

Исследования фитопланктона проводили стандартными общепринятыми в гидробиологической практике методами, описанными ранее (Кашулин и др., 2008; Методы..., 2019). Дополнительно оценивалась концентрация хлорофилла "а" в планктоне (Минеева, 2004; Determination, 1996, Методы..., 2019). Трофический статус вод определяли по шкале, предложенной С.П. Китаевым (2007). На основе таксономического состава фитопланктона была произведена оценка качества вод с определением класса согласно (ГОСТ, 2010) на основе индекса сапробности (S) методом Пантле и Букк в модификации Сладечека (Pantle, Buck, 1955; Сладечек, 1967). Диатомовый анализ колонк ДО был выполнен для трех водоемов, в которых были отобраны ДО, по стандартной общепринятой методике (Диатомовый анализ, 1949; Давыдова, 1985), описанной в предыдущих работах (Денисов и др., 2006; Денисов и др., 20156). Видовое разнообразие диатомовых комплексов (ДК) оценивалось индексом Шеннона—Уивера (Shannon, Weaver, 1949). Названия таксонов представителей фитопланктона и диатомей из ДО приведены в соответствии с альгологической базой данных (Guiry, Guiry, 2020); экологические характеристики выявленных таксонов были взяты из работ авторов (Барина и др., 2006; Каган, 2012).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности химического состава горных озер

Величины рН исследуемых озер близки к нейтральным значениям (табл. 2), что нетипично для озер Хибинского массива, воды которых находятся в тесном контакте с коренными щелочными горными породами (Кашулин и др., 2008), и относятся к слабощелочным и щелочным по классификации О.А. Алекина (1970). Воды озер Каровое и Ловчорр по величине рН относятся к слабокислым, что характерно для вод атмосферных осадков (Даувальтер и др., 2008). Для исследуемых озер Хибинского массива установлена тен-

Таблица 2. Средние значения величины рН, электропроводности (χ , мкСм/см), содержания главных ионов и минерализации (М) в воде исследуемых озер (мг/л)

№№ озер	Озеро	рН	χ	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	М
1	Партомъявр	6.97	33	0.40	0.13	6.11	0.99	9.1	6.0	1.2	23.9
2	Академическое	6.86	13	0.20	0.03	2.50	0.60	4.9	1.4	0.5	10.1
3	Сердцевидное	7.28	34	0.56	0.07	6.33	1.74	15.5	3.1	0.6	27.9
4	Длинное	7.07	26	0.47	0.07	4.45	1.35	10.6	2.6	0.7	20.3
5	Тахтаръявр	6.86	16	0.36	0.04	2.77	0.64	6.3	1.3	0.6	11.9
6	Каровое	5.91	7	0.15	0.03	0.82	0.25	0.5	1.5	0.4	3.7
7	Ловчорр	6.40	13	0.27	0.04	1.82	0.55	3.2	1.6	0.5	8.0

денция снижения величины рН с увеличением высоты озера над уровнем моря – озера ниже отметки 500 м имеют рН > 7, а выше 500 м до 5.9 (оз. Каровое). Подобная тенденция была отмечена для горных Мультигинских озер особо охраняемой территории Горного Алтая (величина рН снижается с 6.2 до 5.3, Бородина, Бородина, 2019), а также национального парка Абиску, Швеция, расположенного севернее полярного круга, где, несмотря на наличие карбонатных горных пород (известняков), в озерах выше 1000 м отмечались значения рН < 6 (Nauwerck, 1994).

Для природных вод Кольского Севера характерна низкая минерализация 20–30 мг/л и следующий порядок распределения главных ионов: HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻; Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺ > K⁺ (Моисеенко и др., 1996). Качество вод Хибинских малых горных озер соответствует естественным природным водоемам Мурманской области, с низкими концентрациями биогенных элементов, общей минерализации и высоким содержанием кислорода (Кашулин и др., 2008).

Минерализация исследованных озер на высотах более 500 м очень низкая (<12 мг/л, а оз. Каровое 3.7 мг/л, табл. 2), а ниже – сопоставима со средней минерализацией озер, находящихся вдали от влияния выбросов промышленных предприятий Мурманской области (>20 мг/л). В целом отмечается тенденция уменьшения минерализации с увеличением абсолютных отметок уреза воды в озерах ($r = -0.65, p < 0.05$). Установлена также отрицательная корреляция между морфометрическими показателями исследуемых озер – высотой над уровнем моря и отношением площадей водосбор/озеро ($r = -0.82, p < 0.05$). С увеличением высоты озера увеличивается время периода с отрицательными температурами (накопления снега), а также соотношение площадей водосбора и озера, т.е. талая вода, поступающая в период снеготаяния в озера на больших абсолютных отметках, практически не подвергается преобразованию химического состава на территории водосбора и в неизменном виде пополняет запасы озерных вод.

С уменьшением площади горных озер природного парка “Ергаки” (Западный Саян) происходит уменьшение минерализации воды с 23 до 7.2 (Анищенко и др., 2015). С увеличением высоты озера зафиксировано снижение минерализации с 60 до 38 мг/л в Мультигинских озерах Горного Алтая (Бородина, Бородина, 2019), а также национального парка Абиску, Швеция, где происходит снижение величины электропроводности со 140 до 6 мкСм/см (Nauwerck, 1994), наименьшие значения сопоставимы с величинами электропроводности в озерах Каровое, Ловчорр и Академическое (табл. 2).

Воды исследованных озер относятся к гидрокарбонатному классу (кроме оз. Каровое) и натриевой группе (рис. 2). Водоемы (за исключением озер Каровое и Ловчорр) способны противостоять кислотным выпадениям благодаря щелочному составу подстилающих горных пород, сравнительно высокой буферной емкости (больше критического значения 50 мкг-экв/л) и значительным глубинам. Это подтверждается невысокими концентрациями анионов сильных кислот SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ и нейтральными значениями рН (табл. 2 и 3). В озерах Каровое, Ловчорр и Партомъявр отношение эквивалентных концентраций [HCO₃⁻]/[SO₄²⁻] равно 0.3, 1.6 и 1.2 соответственно, в то время как в других озерах оно выше 3. Примерно равное соотношение главных анионов [HCO₃⁻] и [SO₄²⁻] в воде оз. Партомъявр свидетельствует о поступлении сернистых соединений на водосбор озера с выбросами комбината “Североникель”. Соотношение главных анионов в воде оз. Каровое отличается от всех исследуемых озер – SO₄²⁻ > Cl⁻ > HCO₃⁻. По химическому составу воды озера Каровое и Ловчорр близки к составу атмосферных осадков (Даувальтер и др., 2008). Можно сделать вывод, что основное участие в питании этих озер принимают атмосферные осадки, главным образом, в твердом виде (снежки), которые не подверглись преобразованию химического состава на территории водосбора. Гидрокарбонатных классов воды отмечается в горных озерах других регионов

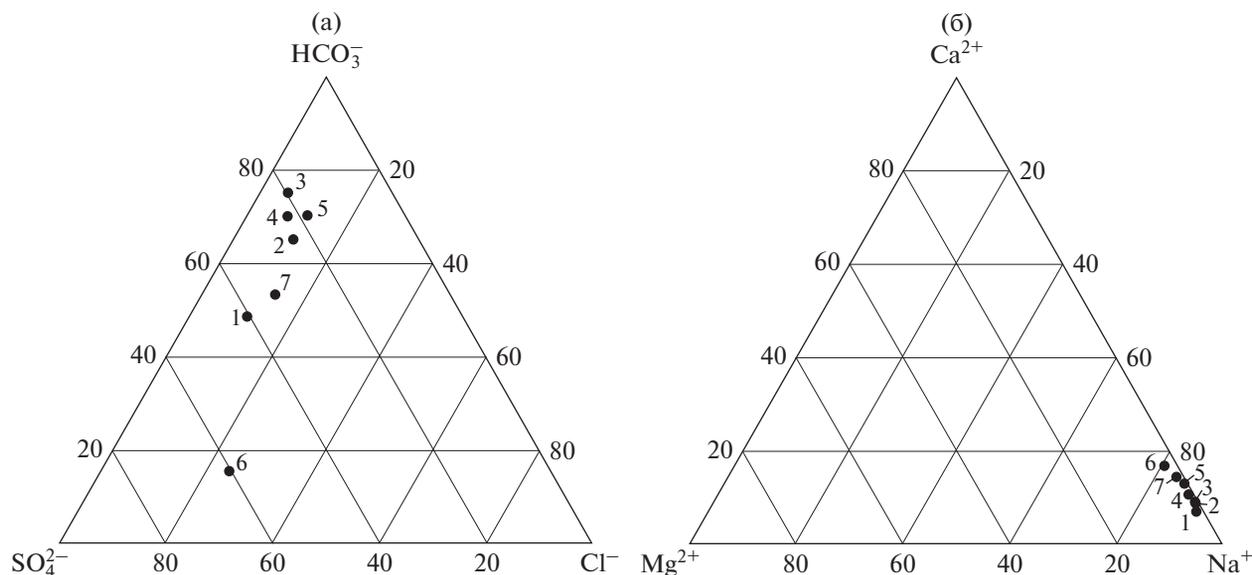


Рис. 2. Распределение (в %-экв) главных анионов (а) и катионов (б) в воде исследуемых озер (1–7, см. рис. 1).

Евразии (Бородина, Бородина, 2019; Nauwerck, 1994; Samarero et al., 2009a; Tornimbeni et al., 2012). С увеличением высоты озер национального парка Абиску фиксируется увеличение доли сульфатов и хлоридов в анионном составе (Nauwerck, 1994).

Для исследуемых озер вследствие влияния геохимического состава подстилающих щелочных горных пород выявлен следующий порядок распределения главных катионов: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Особенностью химического состава воды исследуемых озер является повышенное относительно содержание катиона K^+ (в пересчете на эквивалентную концентрацию), который находится на втором месте после иона Na^+ , за исключением озер Тахтарьявр и Каровое, в которых Ca^{2+} незначительно превышает K^+ . Равнинные озера Мурманской области, не получающие прямых стоков промышленных предприятий, характеризуются гидрокарбонатным классом и кальциевой группой, и катион K^+ стоит, как правило, на последнем месте среди основных катионов

(Кашулин и др., 2008). Соотношение суммы ионов щелочноземельных металлов к сумме ионов щелочных металлов в воде исследуемых озер находится в пределах от 0.09 до 0.21, в то время как в озерах Мурманской области соотношение $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$ в среднем близко к единице (Кашулин и др., 2008). Пресноводные горные озера других регионов характеризуются, как правило, кальциевой группой (Анищенко и др., 2015; Бородина, Бородина, 2019; Nauwerck, 1994; Samarero et al., 2009a; Tornimbeni et al., 2012).

По содержанию биогенных элементов исследуемые водоемы относятся к олиготрофным с признаками мезотрофного (табл. 3). Содержание общего фосфора ($\text{P}_{\text{общ}}$) соответствует олиготрофному статусу, а общего азота ($\text{N}_{\text{общ}}$) в воде озер Тахтарьявр и Партомьявр – нижней границе мезотрофного (Романенко и др., 1990). Подобное содержание $\text{P}_{\text{общ}}$ зафиксировано в горных озерах национального парка Абиску (от 4 до 12 мкг/л, Nauwerck, 1994) и Западного Саяна (от 7 до

Таблица 3. Средние содержания соединений N и P (мкг/л), цветности ($^{\circ}\text{Pt}$), химического потребления O, органического C и Si (мг/л) в воде исследуемых озер

№№ озер	Озеро	NH_4^+	NO_3^-	$\text{N}_{\text{общ}}$	PO_4^{3-}	$\text{P}_{\text{общ}}$	Цветн.	ХПК _{Mn}	$\text{C}_{\text{орг}}$	Si
1	Партомьявр	26	161	277	2	5	5	0.3	1.8	2.31
2	Академическое	4	44	93	н.о.	3	5	0.6	2.0	1.30
3	Сердцевидное	11	87	203	1	4	5	0.4	1.9	2.38
4	Длинное	11	65	172	1	4	7	0.5	2.0	1.45
5	Тахтарьявр	7	90	236	2	6	4	0.5	1.9	1.66
6	Каровое	6	2	152	1	3	5	0.6	2.0	0.37
7	Ловчорр	10	129	175	2	5	5	0.8	2.2	1.38

Таблица 4. Средние содержания микроэлементов в воде исследуемых озер (мкг/л)

№№ озер	Озеро	Al	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	Mn	Sr	Pb
1	Партомъявр	35	18	3.4	2.3	0.2	3.6	2	29	0.30
2	Академическое	19	5	0.7	0.5	0.1	0.9	0.6	3	н.о.
3	Сердцевидное	56	10	0.4	0.5	0.2	1.9	н.о.	71	0.30
4	Длинное	45	9	0.9	0.5	0.2	2.2	1	64	0.28
5	Тахтаръявр	24	7	0.6	0.6	0.3	1.8	5	43	0.10
6	Каровое	133	28	0.2	0.6	0.3	2.3	3	32	0.30
7	Ловчорр	41	4	0.3	0.3	0.2	1.1	1.1	64	н.о.

9 мкг/л, Анищенко и др., 2015), а также Норвегии (от 1 до 6 мкг/л, Samarero et al., 2009b). Медианные значения для NH_4^+ , NO_3^- и $\text{N}_{\text{общ}}$ в фоновых озерах северо-восточной части Мурманской области водосбора Баренцева моря равны 10, 2 и 188 мкгN/л (Кашулин и др., 2008), что сопоставимо с содержаниями в воде исследуемых озер, кроме нитрат-иона, которого в Хибинских озерах значительно больше (за исключением оз. Каровое). Повышенные содержания соединений азота в озерах связаны, скорее всего, с близким расположением рудников АО “Апатит” и выбросами в атмосферу продуктов взрывов при добыче апатитонефелиновых руд и с их поступлением с производственной пылью Второй апатитонефелиновой обогатительной фабрики (АНОФ-II) и его хвостохранилища (оз. Тахтаръявр находится на расстоянии 7 км от АНОФ-II). Меньшее содержание NO_3^- отмечено в горных озерах национального парка Абиско (от 5.9 до 8.1 мкг/л, Nauwerck, 1994) и большее – в озерах Западного Саяна (от 115 до 375 мкг/л, Анищенко и др., 2015).

Содержание органических веществ в воде исследуемых горных озер (табл. 3) меньше, чем средние показатели в озерах северо-восточной части Мурманской области водосбора Баренцева моря (Кашулин и др., 2010) – 62 Pt°, 9.5 мг/л и 7.7 мгC/л для цветности, ХПК_{Mn} и C_{орг} соответственно. Вероятно, это связано с тем, что водные массы исследуемых озер формируются за счет поверхностного стока с территории водосборов, в меньшей степени покрытой почвенно-растительным слоем по сравнению с условиями на более низких абсолютных отметках, что уменьшает поступление аллохтонного органического материала. В пользу этого предположения говорит отрицательная корреляция уреза воды озер над уровнем моря и цветности ($r = -0.78, p < 0.05$). Низкое содержание C_{орг} (до 1–2 мгC/л) зафиксировано также в Альпийских горных озерах, а также Норвегии (Samarero et al., 2009a).

В исследуемых озерах концентрации тяжелых металлов (ТМ) меньше средних значений для малых озер восточной (фоновой) части Мурманской области (Kashulin et al., 2017). Максималь-

ные содержания Cu, Ni и Zn отмечены в воде оз. Партомъявр, находящегося ближе всех из исследуемых озер к комбинату “Североникель” (40 км), выбросы которого беспрепятственно достигают водосбора озера. Хибинский горный массив является препятствием для атмосферных выбросов металлургического комбината, и они с трудом достигают водосборов исследуемых озер. Поэтому в воде озер, расположенных в центре Хибин (например, оз. Академическое), зафиксированы наименьшие содержания ТМ (табл. 4). Подобное содержание ТМ зафиксировано в воде Альпийских озер севера Италии – диапазон 0.2–2.4, 0.1–1.2 и 1.1–7.2 мкг/л для Cu, Ni и Zn соответственно (Tornimbeni et al., 2012).

Характерной особенностью химического состава поверхностных вод Арктической зоны и Севера России является повышенные концентрации Fe, Al, Mn вследствие гумификации водосборов (Моисеенко и др., 2013). Но вследствие малого содержания органического материала в воде исследуемых озер, содержания этих металлов невысокие по сравнению с равнинными озерами (медианные концентрации 81, 44 и 3 мкг/л для Fe, Al и Mn соответственно, Кашулин и др., 2010). Концентрация элементов, поступающих в озера в результате деятельности апатитонефелинового производства (Al и Sr), находится в пределах диапазона значений, характерных для других малых озер Хибинского горного массива, куда не поступают стоки рудников (Кашулин и др., 2008). Наибольшие содержания Al и Fe зафиксированы в оз. Каровое, что связано с низкими величинами pH в воде, при которых эти металлы приобретают большую миграционную способность (Никаноров, 2001). Это подтверждает также отрицательные значения коэффициента корреляции величин pH с содержаниями Al и Fe ($r = -0.70$ и -0.55 соответственно). Наибольшие содержания Sr (также как и соединений азота) отмечены в воде озер, близко расположенных к предприятиям АО “Апатит”, – Сердцевидное, Ловчорр, Длинное и Тахтаръявр.

*Распределение элементов по формам
нахождения в воде*

Характеристика распределения элементов по формам может быть представлена балансом лабильных и нелабильных содержаний элемента. Лабильными формами нахождения элементов принимаются аква-ионные, связанные в неорганические (в том числе смешанные) комплексные соединения металлов, а также слабо связанные с органическим веществом (с низкой условной константой устойчивости). К нелабильным формам условно относятся прочно связанные соединения металлов с органическим веществом, преимущественно гумусовой природы (Родюшкин, 1995). Первостепенным параметром для оценки менее активных форм являются содержания органических веществ. В зависимости от условных констант устойчивости комплексов металлом с различными лигандами в условиях конкурентной среды и общего (валового) содержания элемента (принцип Ле-Шателье) равновесие может смещаться в сторону лабильных или нелабильных форм нахождения.

Озера Хибинского щелочного массива характеризуются меньшей минерализацией и содержанием органических веществ в химическом составе по сравнению с водами равнинных озер Мурманской области (Базова, 2017; Даувальтер, 2020). Содержание главных ионов и некоторых ТМ (Fe, Mn, Cu и Ni) в воде озер в зоне влияния арктического железорудного предприятия (АО «Олкон», г. Оленегорск) до 10 раз выше, чем в Хибинских озерах (Даувальтер, 2020). В водах Хибинских озер концентрация органического вещества (XPK_{Mn} , табл. 3) не превышает 1 мгО/л, при относительно большом суммарном содержании конкурентных неорганических анионов (гидрокарботаны, хлориды, сульфаты). Низкое содержание органических веществ способствует связыванию в нелабильные комплексы в первую очередь ионов металлов, обладающих наибольшими условными константами устойчивости органических комплексов с ними, – Al и Fe, в среднем 37 и 55% соответственно (рис. 3), что ниже, чем для вод озер Оленегорского района для этих же металлов (от 60 до 91%). Оставшаяся часть ионов Al и Fe образует связь с гидроксогруппами –ОН (в среднем 55 и 40% соответственно). Доля гидроксогрупп Al(III)–ОН и Fe(III)–ОН больше в озерах, в которых значение $pH \geq 7$, что подтверждается отрицательной корреляцией содержания гидроксогрупп этих металлов с величиной pH ($r = -0.81$ и -0.77 соответственно). Отмечена также отрицательная корреляция Fe(III)–ОН и содержания органического материала (XPK_{Mn} и $C_{орг}$) в воде озер ($r = -0.70$). Для всех форм нахождения Al и Fe в воде Хибинских озер установлена тесная корреляция с отношением площадей водосбор/озеро ($r = 0.66-0.93$)

и отрицательная связь с высотой озера над уровнем моря ($r = 0.68-0.72$), что говорит о влиянии времени контакта горных пород и атмосферных осадков на территории водосбора озер на содержание этих металлов в воде. Соединения Fe(II) в Хибинских озерах, характеризующихся высоким содержанием растворенного кислорода в воде, находятся в меньших концентрациях, чем Fe(III) (рис. 3).

Ионы других металлов в озерах Хибинских озер из-за дефицита органических лигандов для образования комплексов (процент нелабильных соединений значительно ниже) связываются в неорганические комплексные соединения согласно тем же правилам – в соответствие со значениями констант устойчивости комплексов и конкурентным содержанием металлов, т.е. равновесие смещается в сторону образования лабильных форм нахождения элементов. Для ионов Ni(II) и Cu(II) – это возможность преимущественно образовывать гидроксо-комплексы (в среднем 94 и 82%) и в меньшей степени комплексы с органическими лигандами (в среднем 5 и 18%); для ионов Zn(II), содержание которых выше, чем Ni(II) и Cu(II) в Хибинских озерах (табл. 4) – равновесие смещается в сторону образования гидроксо-комплексов (в среднем 73%) и неорганических сульфатно-хлоридно-нитратных комплексов (в среднем 23%). В воде озер Оленегорского района основными формами нахождения Zn(II) являются связанные с органическими веществами и гидроксо-комплексами (Даувальтер, 2020). Из-за очень низких содержаний и низкого сродства к органическим веществам в водах Хибинских и Оленегорских озер, ионы Co(II) представлены только лабильными гидроксоформами Co(II)–ОН. Ионы Mn(II), также как и Pb(II), в Хибинских и Оленегорских озерах находятся в виде смешанных неорганических комплексов и ионных/аква-ионных соединений Mn(II)–SO₄/Cl/ОН (рис. 3) и Pb(II)–SO₄/Cl/ОН (в среднем 97%).

Исследованиями (Родюшкин, 1995) получен следующий ряд способности металлов к комплексообразованию с органическими лигандами в поверхностных водах Кольского Севера – Fe(99%) > Cu(65%) > Al(30%) > Ni(25%) > Zn(10%) > Mn(<1%) > Sr(<1%), где в скобках указан % форм, закомплексованных с органическим веществом, от общего содержания металла. Сходный ряд активности металлов в процессах комплексообразования для поверхностных вод Кольского Севера был получен исследованиями (Дину, 2012, 2017). Высокой способностью к комплексообразованию обладает Fe, что определяется его физико-химическими свойствами (радиусом ионов и зарядами, конфигурационными свойствами) (Моисеенко, 2015). По сравнению с равнинными озерами Мурманской области в воде

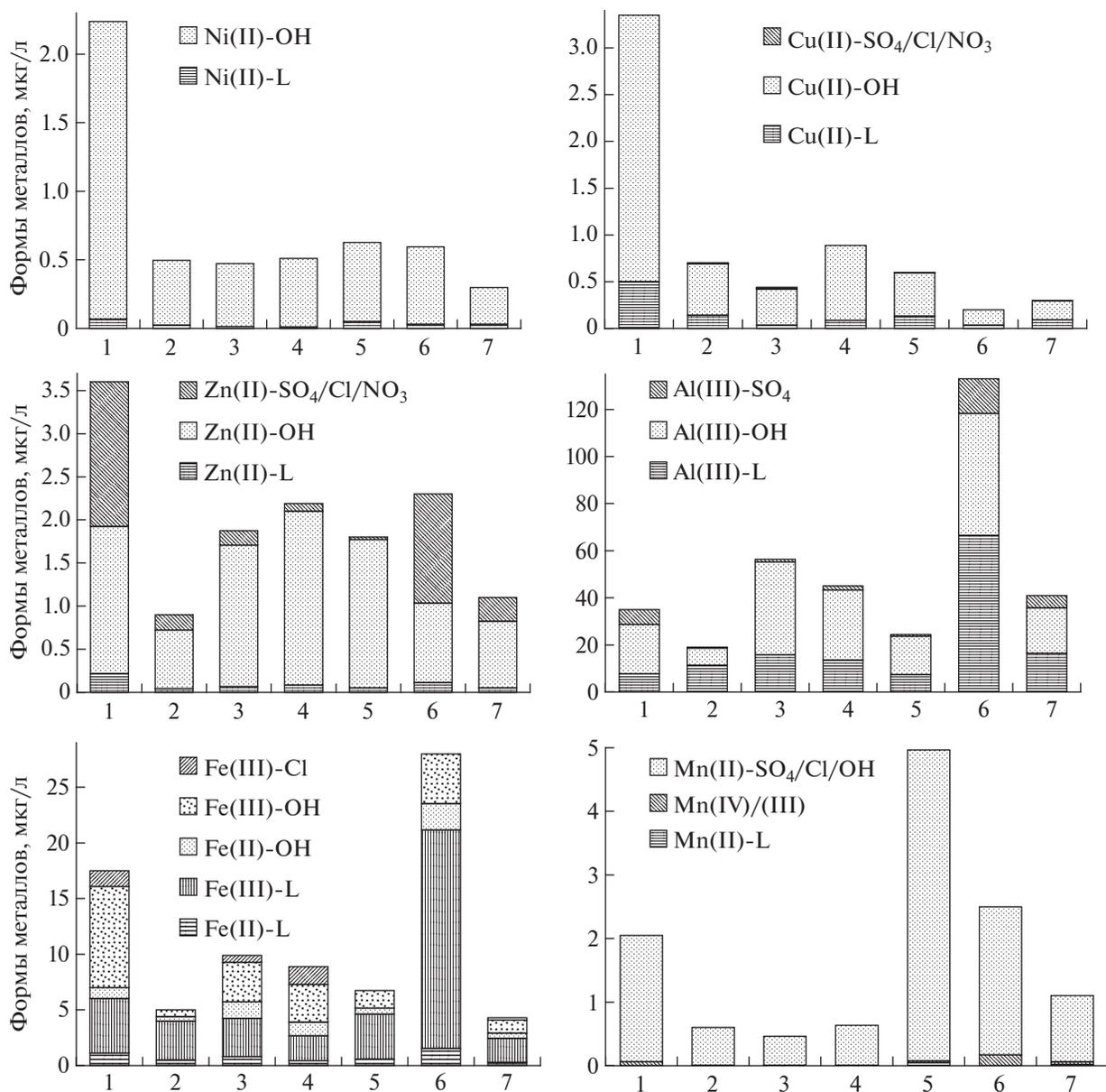


Рис. 3. Содержание форм нахождения металлов в воде исследуемых озер (1–7, см. рис. 1).

Хибинских озер получен другой ряд с гораздо меньшей долей закомплексованности с органическими лигандами вследствие их дефицита в горных озерах – Fe(55%) > Al(37%) > Cu(18%) > Ni(5%) = Zn(5%) > Mn(1%) = Pb(1%) > Co(0%). В воде озер в зоне влияния арктического железорудного предприятия (АО “Олкон”, г. Оленегорск), в которых содержание органического материала на порядок выше, чем в Хибинских озерах, получен следующий ряд комплексообразования металлов с органическими лигандами – Cu(77%) > Fe(53%) > Ni(30%) > Al(27%) > Zn(23%) > Co(8%) > Mn(2%) (Даувальтер, 2020), т.е. здесь на первое место выходит Cu.

Химический состав донных отложений озер и оценка степени антропогенной нагрузки

Характер распределения содержания ТМ в ДО свидетельствует о крайне низких скоростях осадконакопления в озерах (рис. 2). С учетом данных (Денисов, 2012; Даувальтер и др., 2015), особенностей рельефа и малой площади водосбора, а также в связи с незначительным поступлением аллохтонного вещества с территории водосборов, скорость накопления ДО составляет доли мм в год. Аккумуляция некоторых ТМ (Cu, Ni, Hg и особенно Pb) наблюдается начиная с верхних слоев ДО (3–5 см) озер Татхтаръявр и Сердцевидное, что объясняется глобальным загрязнением атмо-

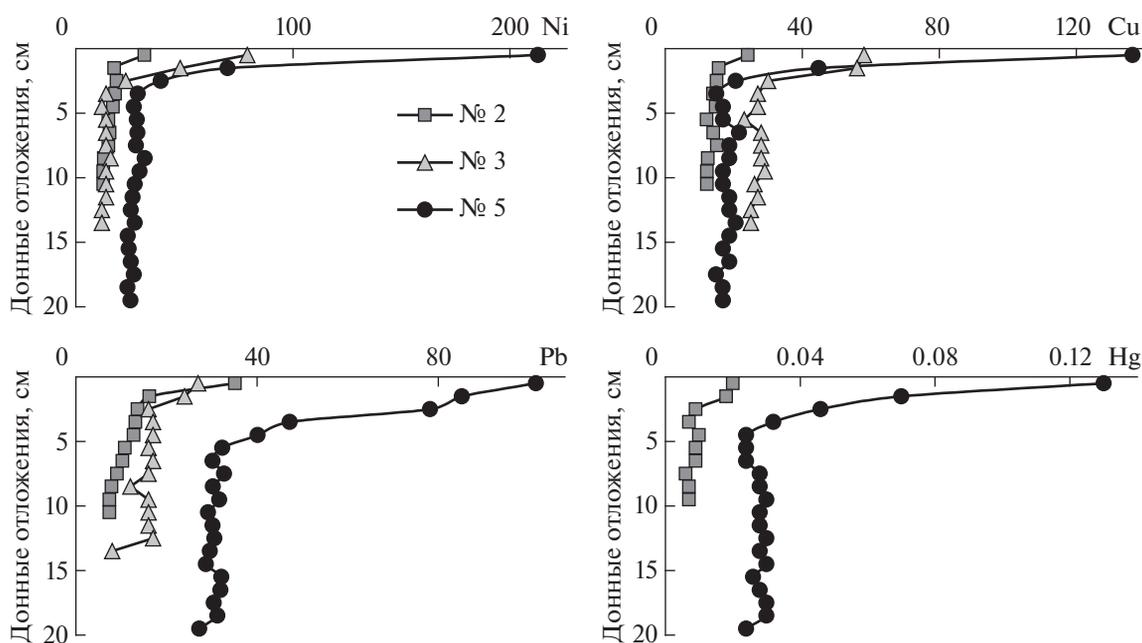


Рис. 4. Вертикальное распределение ТМ в ДО исследуемых озер (мкг/г сухого веса, 2, 3, 5, см. рис. 1).

сферы северо-запада Европы этими элементами в XIX–XX вв (Norton et al., 1992). Резкое увеличение содержания ТМ в поверхностном слое 0–2 см является результатом деятельности крупных металлургических комбинатов в Мурманской области в XX в. (Даувальтер и др., 2010, 2015). В оз. Академическое заметное увеличение содержания ТМ отмечается только в поверхностном 1-см слое ДО, что говорит о незначительной скорости осадконакопления.

Заметный рост концентраций Pb в датированных ДО озер Севера Фенноскандии зафиксирован в середине XVIII в., что может быть связано с развитием индустриальной революции в Европейских странах (Даувальтер и др., 2015). С этого времени происходит постоянное увеличение содержания Pb вследствие усиления металлургического производства, в том числе и Pb. Поэтому увеличение содержания Pb в ДО оз. Татхтаръявр, характеризующееся большей скоростью осадконакопления, отмечено на большей глубине (5 см), чем других ТМ (рис. 4). Особенно заметно увеличение содержания Pb в ДО озер Севера Фенноскандии произошло в середине прошлого века, и связано это с интенсивным развитием промышленности в целом после Второй мировой войны, в том числе с усиливающимся использованием этилированного бензина, и возобновлением металлургического производства в регионе (Даувальтер и др., 2015). В это время происходит также увеличение концентраций, характерных для Мурманской области загрязняющих ТМ Ni и Cu.

Коэффициенты загрязнения (C_f – отношение концентрации элемента в поверхностном 1-см

слое ДО к содержанию этого элемента в самой нижней части колонки, определяемого как фоновое, Håkanson, 1980) для Cu и Ni наибольшие в оз. Тахтаръявр и они относятся к высокому по классификации Л. Хокансона. В этом озере зафиксировано также максимальное загрязнение для Hg, значительное по классификации Л. Хокансона. Максимальная величина C_f по Pb (значительное по классификации Л. Хокансона) отмечена в оз. Академическое, хотя максимальная концентрация этого высокотоксичного ТМ зафиксирована в оз. Тахтаръявр (рис. 2, табл. 5). Наибольшее значение степени загрязнения C_d (пограничное между значительным и высоким по классификации Л. Хокансона), рассчитанной как сумма коэффициентов загрязнения восьми ТМ (Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Hg и As), отмечено в оз. Тахтаръявр, расположенном на юго-западном склоне Хибинского массива, до которого беспрепятственно доходит аэротехногенное загрязнение комбината “Североникель” и АНОФ-II. Озера Академическое и Сердцевидное также подвержены загрязнению, но меньшему, чем оз. Тахтаръявр, о чем свидетельствуют значения степени загрязнения, находящиеся на границе между умеренным и значительным согласно классификации Л. Хокансона.

Структура фитопланктона и оценка трофического статуса озер

Альгоценозы планктона исследованных водоемов характеризуются сравнительно бедным видовым составом (от 6 до 27 таксонов рангом ниже рода) и низкими количественными показателя-

Таблица 5. Концентрации ТМ в поверхностных (0–1 см) и фоновых слоях (вторая строка) ДО, значения коэффициентов (C_f) и степени (C_d) загрязнения исследуемых озер

Озеро	Слой, см	ППП	Cu	Ni	Zn	Co	Cd	Pb	As	Hg	C_d
Академическое	0–1	24.68	24.1	31.6	103	5.44	0.94	35.1	3.32	0.020	–
	19–20	24.97	12.0	12.5	51	5.16	0.58	7.3	2.37	0.007	–
	C_f	–	2.0	2.5	2.0	1.1	1.6	4.8	1.4	2.9	18.3
Сердцевидное	0–1	22.90	58	79	122	7.0	1.19	27	–	–	–
	13–14	16.70	25	12	121	5.0	1.19	8	–	–	–
	C_f	–	2.3	6.6	1.0	1.4	1.0	3.4	–	–	15.7
Тахтаръявр	0–1	15.16	136	213	270	19.8	0.506	102	11.6	0.130	–
	19–20	16.89	17	25	390	16.6	0.196	27	9.62	0.024	–
	C_f	–	8.1	8.4	0.7	1.2	2.6	3.7	1.2	5.4	31.4

ми, что объясняется малым периодом открытой воды и неблагоприятным температурным режимом (табл. 6). Подобными низкими количественными показателями фитопланктона (содержание хлорофилла “а” от 0.15 до 1.88 мг/м³ и биомасса от 0.03 до 0.84 г/м³) характеризуются горные озера национального парка Абиску (Nauwerck, 1994). В составе сообществ преобладали диатомовые и золотистые водоросли, также встречались харовые (десмидиевые) и зеленые водоросли (Денисов и др., 2015а). Концентрация биогенных элементов определяет, вероятно, не столько биомассу фитопланктона, сколько его таксономическое разнообразие. Так, максимальные показатели видового разнообразия характерны для фитопланктона оз. Тахтаръявр, где выявлено самое высокое содержание общего фосфора (табл. 3). Здесь были обнаружены представители зеленых водорослей и цианопрокариот, характерных для мезотрофных водоемов (*Pandorina charkowiensis* Korsch; *Microcystis* sp.). Не исключено, что за короткое гидробиологическое лето (3–4 месяца) уровень развития фитопланктона оказывается недостаточным для утилизации доступных биогенных элементов, включая востребованный фотосинтезирующими организмами нитрат-ион. По уровню содержания Chl “а” и средней летней биомассе фитопланктона все водоемы соответствуют α -олиготрофному трофическому статусу, за исключением оз. Сердцевидное, воды которого относятся к β -олиготрофному. Рассчитать индекс сапробности S для некоторых озер (Ловчорр, Академическое, Каровое) оказалось невозможным в силу отсутствия достаточного количества водорослей-сапробионтов. Для прочих S соответствует I и II классу качества вод – “очень чистые” и “чистые” (ГОСТ, 2010). Достоверных связей показателей фитопланктона с микроэлементами-загрязнителями не установлено. Очевидно, роль фитопланктона в круговоротах веществ в экосистемах исследованных водоемов не высока.

На развитие альгоценозов оказывает влияние не столько аэротехногенное загрязнение, сколько естественно-природные факторы. Так, малый период открытой воды и высокий снежный покров весной, очевидно, затрудняют подледную вегетацию, а низкий уровень развития фитопланктона в течение короткого гидробиологического лета не позволяет водорослям использовать доступные биогенные элементы. Озера с относительно высоким содержанием соединений фосфора и азота отличаются более высоким таксономическим богатством фитопланктона, в составе сообществ отмечено присутствие таксонов, характерных для мезотрофных вод. Предыдущими исследованиями (Денисов, 2010) было показано, что в сравнительно крупных водоемах Хибинского массива на свободных ото льда участках обильно развивается фитоперифитон, участвующий в утилизации биогенных элементов. В исследованной группе малых горных озер поверхностный сток либо не выражен, либо озера не освобождаются ото льда и снега в весенний период, поэтому этот путь утилизации биогенов не реализуется. Использование индекса сапробности S для оценки качества вод водоемов этого типа ограничено ввиду бедного видового состава и малого количества водорослей – сапробионтов.

Диатомовые комплексы донных отложений и оценка влияния температурного фактора

Видовой состав и структура ДК в ДО изученных озер существенно отличаются (рис. 5). В оз. Сердцевидное до начала интенсивной аккумуляции ТМ в ДО развивались диатомеи, характерные для олиготрофных озер со значениями pH, близкими к нейтральным (рис. 5а): *Aulacoseira alpigena* (Grun.) Kramm.; *Aulacoseira subborealis* (Nygaard) Denys, Muylaert & Kramm., а также алкалибионт – *Cyclotella radiosa* (Grun.) Lemm., предпочитающий pH > 7.0. Начиная со слоя 7 см

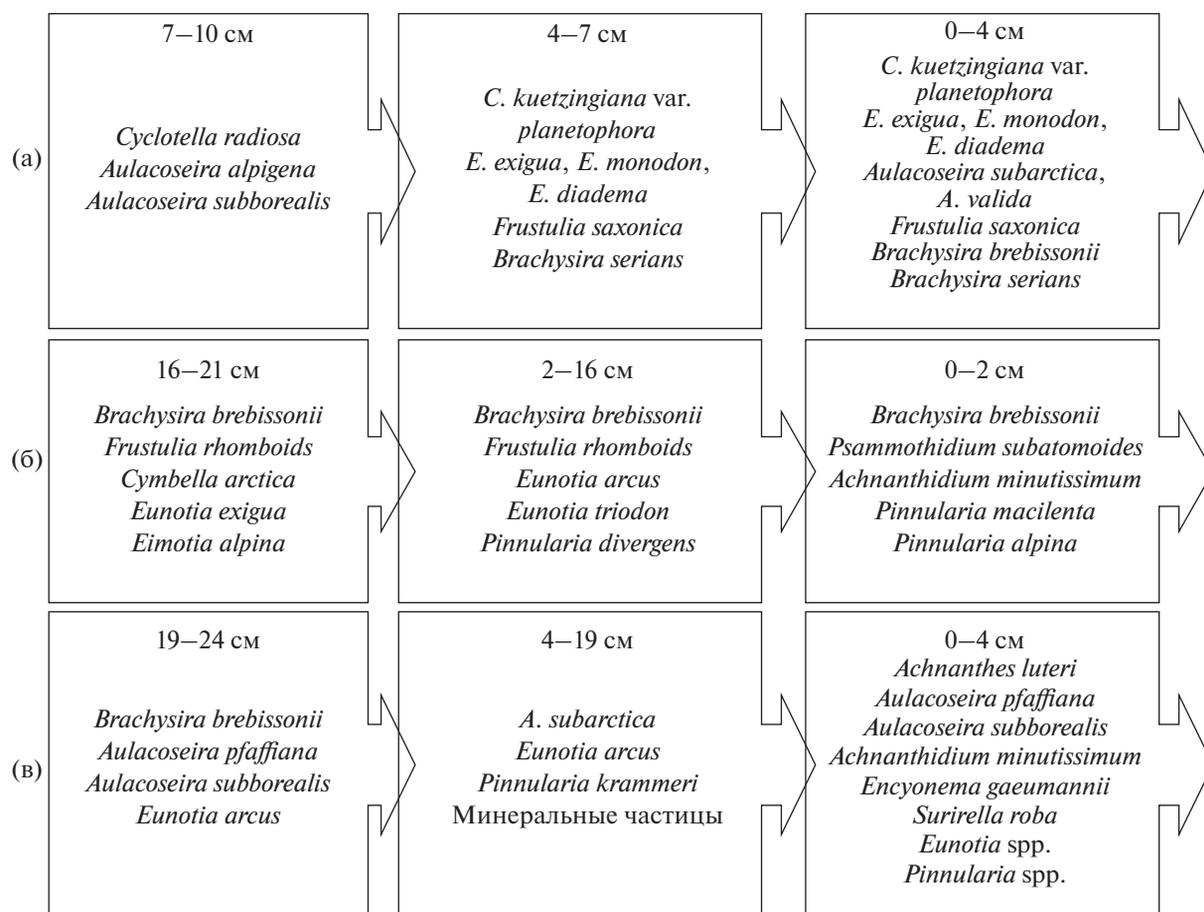


Рис. 5. Изменение массовых и индикаторных таксонов ДК в ДО исследованных озер в различные периоды осадконакопления (а – Сердцевидное; б – Академическое; в – Тахтарьявр).

вверх по разрезу происходит постепенное обогащение ДК диатомеями-ацидофилами, предпочитающими $pH < 7.0$ (*Frustulia saxonica* Rabenh.), *C. radiosa* сменяет другой массовый вид-алкалофил – *Cyclotella kuetzingiana* var. *planetophora* Fricke. Наиболее яркие изменения в ДК произошли с началом поступления загрязнителей в водоем, начиная со слоя 4 см. В этот период увеличилась доля ацидо-

бионтов (предпочитают $pH \leq 6.0$) – *Eunotia* spp., как результат поступления кислотообразующих соединений антропогенного происхождения (Моисеенко и др., 1997; Денисов, 2005; Каган, 2012). В этом же интервале ДО отмечено резкое увеличение численности диатомей (в 8 раз) наряду с сокращением видового разнообразия (с 2.7 до 1.8 бит/экз.), как реакция на поступление биоге-

Таблица 6. Некоторые средние показатели фитопланктона в исследованных озерах (N – количество проб, В – биомасса фитопланктона, Chl a – содержание хлорофилла “a”, S – индекс сапробности, Wq – класс качества вод, T – трофический статус вод (α -о – α -олиготрофный; β -о – β -олиготрофный), H' – индекс видового разнообразия)

№№ озер	Озеро	N, шт.	В, г/м ³	Chl a, мг/м ³	S	Wq	T	H', бит/экз.
1	Партомьявр	2	0.11	0.32	1.28	II	α -о	1.5
2	Академическое	4	0.24	0.86	–	–	α -о	1.1
3	Сердцевидное	8	0.79	1.14	1.22	II	β -о	1.9
4	Длинное	8	0.06	0.72	0.72	I	α -о	1.6
5	Тахтарьявр	4	0.04	0.18	1.35	II	α -о	2.7
6	Каровое	8	0.18	0.40	–	–	α -о	0.8
7	Ловчорр	2	0.03	0.22	–	–	α -о	1.2

ных элементов. В настоящее время в озере в летний и осенний период сохраняются нейтральные значения рН (табл. 2). Можно предположить, что увеличение доли ацидобионтов в верхних слоях ДО является реакцией на кратковременное весеннее снижение рН, наблюдаемое в Хибинах во время снеготаяния (период так называемого “рН-шока”, Моисеенко, 1991).

В оз. Академическое ДК во всей изученной толще ДО характеризуются бедным видовым составом (29 таксонов рангом ниже рода) и представлены преимущественно видами-индикаторами олиготрофных условий, развивающихся при малом содержании биогенных элементов (рис. 5б). В самых древних слоях (24–19 см) доминировали ацидофилы *Brachysira brebissonii* (Grun. in Van Heurck) Ross, *Frustulia rhomboides* (Ehrb.) De Toni и ацидобионты – *Eunotia exigua* (Bréb. ex Kütz.) Rabenh, *Eunotia alpina* (Näg.) Hust. В средней части колонки ДО (16–2 см) были выявлены некоторые изменения таксономического состава ДК связанные с сокращением доли ацидобионтов и замене их ацидофилами. Это свидетельствует о пониженных значениях рН в озере до начала аэротехногенного загрязнения (Денисов, 2012). Значимые изменения в ДК произошли в верхних слоях ДО (2–0 см) – появились диатомеи – алкалифилы, не встречающиеся в более древних слоях: *Psammothidium subatomoides* (Hust.) Bukhtiyarova & Round и *Achnanthydium minutissimum* (Kütz.) Czarneski, при этом из состава ДК исчезли некоторые представители ацидобионтов – *Eunotia spp.* Видовое разнообразие снизилось с 2.3 до 1.9 бит/экз. Вероятно, основным модулятором этих изменений выступило поступление загрязнителей с атмосферными осадками с последующей трансформацией условий формирования качества вод.

Причиной пониженных значений рН в озере, находящемся в щелочном горном массиве, очевидно, следует считать наличие в озере большого количества водных мохообразных (сем. Marchantiophyta), способных уменьшать рН в ходе своей жизнедеятельности (Ильяшук, 1999). Многие виды диатомей, входящие в комплекс доминантов, используют мхи в качестве субстрата и таким образом развиваются в условиях пониженных значений рН. Вероятно, сообщества обрастателей, сформированные мохообразными и диатомеями, существовали совместно в водоеме на протяжении всего исследованного периода. Антропогенные кислотообразующие соединения не привели к снижению рН в озере, напротив, наблюдается рост значений рН (Денисов, 2012). Это может быть вызвано сокращением площади мохообразных, а также интенсификацией эрозионных процессов на водосборе и увеличением водообмена. Роль диатомовых водорослей в круговоротах элементов в озере, очевидно, была незначительной на протяжении всего исследованного периода. Основным

утилизатором биогенных элементов являлись водные мохообразные.

ДК оз. Тахтаръявр в нижней части исследованных ДО (19–24 см) отличаются невысоким таксономическим богатством – 17 таксонов рангом ниже рода, $H' = 1.6$ бит/экз. Доминировали диатомеи, характерные для олиготрофных холодноводных водоемов, предпочитающие нейтральные и слабокислые значения рН: *Aulacoseira pfaffiana* (Reinsch) Kramm., *Brachysira brebissonii*, *Eunotia arcus* Ehrb.; встречались алкалифилы – *Aulacoseira subborealis* (рис. 5в). В средней части колонки (4–19 см) произошло обеднение таксономического богатства диатомей (до 13 таксонов рангом ниже рода), встречались практически “немые” слои. В пробах присутствует значительное количество минеральных частиц, предположительно, короткостолбчатые и гексагональные кристаллы нефелина и (или) апатита (рис. 6). Они служат маркером интенсивности эрозионных процессов и свидетельствуют о многочисленных осыпях склонов ледникового цирка, которым ограничен водосбор озера в период накопления этого интервала ДО. Характер распределения ТМ показал, что условия седиментации при этом не были нарушены (рис. 4). Таким образом, каменные осыпи в чашу водоема приводили к появлению большого количества взвешенных частиц, самые тонкодисперсные из которых осаждались в зоне аккумуляции – на глубине 25 м. Поверхностные слои ДО (0–4 см) соответствуют периоду, когда началось аэротехногенное загрязнение озера. Поступление биогенных элементов вызвало резкое увеличение численности и таксономического разнообразия диатомей, всего в этом интервале ДО было выявлено 53 таксона диатомей рангом ниже рода. В ДК доминируют диатомеи, предпочитающие рН < 7.0 – *Aulacoseira pfaffiana* и *Platessa lutheri* (Hust.) Potapova. Появилось множество обрастателей и бентосных диатомей, не встречавшихся в более древних слоях ДО: *Surirella roba* Leclercq, *Encyonema gaeumannii* (Meister) Kramm., *Achnanthydium minutissimum* виды рода *Eunotia* и др. Причиной увеличения численности и видового богатства диатомей, наряду с биогенными элементами, также может быть увеличение периода открытой воды, вызванное современным потеплением климата Арктики (Демин и др., 2015). Современная диатомовая флора соответствует холодноводному олиготрофному озеру. Можно констатировать увеличение роли водорослей в круговороте элементов на современном этапе.

Основные изменения в ДК исследованных озер произошли в период, когда началась интенсивная аккумуляция ТМ в ДО, что говорит об изменении геохимических условий формирования качества вод в результате аэротехногенного загрязнения. Сообщества диатомей оказались наиболее чувствительны к изменению величины рН.

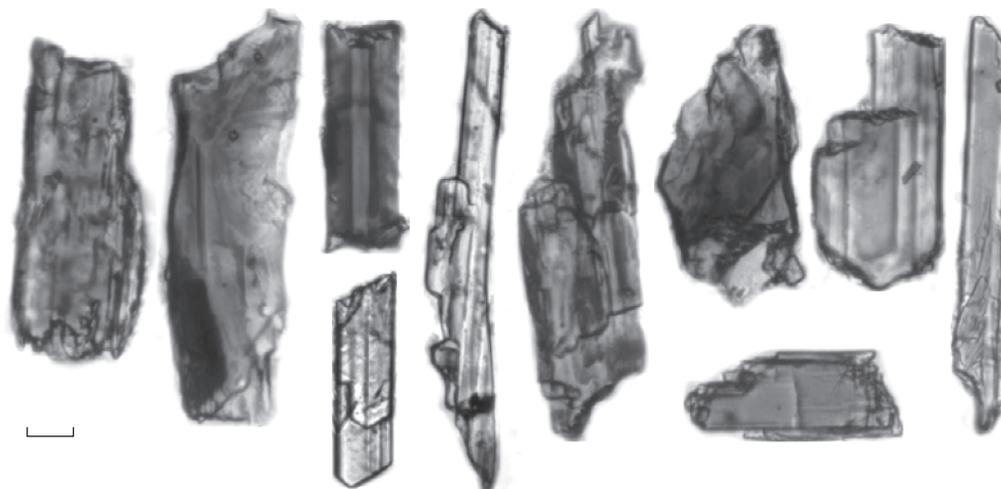


Рис. 6. Минеральные частицы – кристаллы нефелина и (или) апатита из ДО оз. Тахтаръявр (линейка – 10 мкм).

Исследованные озера проявляют устойчивость к кислотообразующим выпадениям, благодаря щелочным подстилающим породам. Так, в оз. Академическое, которое защищено горами от атмосферных выпадений, ДК отражают увеличение рН в период накопления самого верхнего слоя ДО. В оз. Тахтаръявр развиваются диатомеи, предпочитающие нейтральные и слабокислые условия. Мелководное озеро Сердцевидное оказалось наиболее уязвимо к аэротехногенному закислению, о чем говорит увеличение доли диатомей, предпочитающих $\text{pH} < 7.0$ в поверхностных слоях ДО; при этом интенсивного закисления воды в настоящее время не происходит. Для всех озер отмечен рост численности створок диатомей в современных слоях ДО, что может быть следствием увеличения концентрации соединений азота и фосфора в воде на фоне увеличения периода открытой воды в результате потепления климата Арктики. Минеральные частицы, обнаруженные в ДО оз. Тахтаръявр служат маркером интенсивности эрозийных процессов, протекающих на склонах ледникового цирка, где расположено озеро. Исходя из распределения ТМ в ДО, наиболее активно склоны разрушались до начала развития промышленности в Европе и Мурманской области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимические и климатические особенности водосборной территории и морфометрическая характеристика водоемов влияют на их химический состав воды и донных отложений (Накансон, 2005). В последние десятилетия все большее влияние на процессы формирования качества озер оказывает антропогенная деятельность. Хибинский массив сложен щелочными нефелин-сиенитовыми породами, в которых, помимо щелочных металлов Na и K, в больших количествах

содержатся Ca, P, Al, Si, Sr, F, Mn, Fe, Th, редкоземельные элементы. Хибинские озера на высотах более 400 м характеризуются малой площадью водосбора, преобладанием атмосферного питания и коротким периодом (3–4 мес.) открытой воды. С увеличением высоты над уровнем моря озера увеличивается время периода с отрицательными температурами и накопления атмосферных осадков в твердом виде, и талая вода, поступающая в период снеготаяния в озера на больших абсолютных отметках, практически не подвергается преобразованию химического состава на территории водосбора и в неизменном виде пополняет запасы озерных вод. Незначительная мощность или отсутствие почвенно-растительного слоя, его обедненность органическими остатками, недостаточное время контакта вод поверхностного стока с подстилающими породами не способствует их активному выщелачиванию и поступлению макро- и микроэлементов в Хибинские горные озера. Вышеперечисленные особенности водосборов и самих озер способствуют формированию уникальных гидрохимических и гидробиологических особенностей Хибинских горных озер: воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и натриевой группе, они характеризуются нейтральными и слабокислыми значениями рН, низким содержанием главных ионов, биогенных элементов, органических веществ и микроэлементов, олиготрофным статусом, меньшей долей закомплексованности металлов с органическими лигандами, повышенным относительным содержанием катиона K^+ , низкими скоростями осадконакопления в озерах, бедным видовым составом и низкими количественными показателями фитопланктона, представленным типичными арктическими олиготрофными видами. Наибольшее содержание Al и Fe зафиксировано в озерах с минимальными значениями рН в воде, при которых

эти металлы приобретают большую миграционную активность. С увеличением высоты озер Хибинского массива над уровнем моря установлена тенденция снижения величины рН, минерализации, содержания главных ионов и микроэлементов, количественных показателей фитопланктона, увеличения доли сульфатов в анионном составе.

Антропогенная деятельность сказывается в незначительном увеличении содержания микроэлементов в воде озер, находящихся ближе к комбинату “Североникель” (Cu, Ni и Zn) и АО “Апатит” (Sr), а также соединений азота в воде близлежащих к АО “Апатит” озер. В результате трансграничных переносов загрязняющих веществ в атмосфере и деятельности крупных металлургических комбинатов в Мурманской области в XX в. увеличивается содержания ТМ в поверхностном слое 0–5 см ДО. С началом поступления загрязнителей в Хибинские озера происходит резкая перестройка диатомовых комплексов ДО: увеличивается численность диатомей и доля ацидобионтов (реакция на кратковременное весеннее снижение рН во время снеготаяния) наряду с сокращением (в озерах Сердцевидное и Академическое) либо увеличением (в оз. Тахтаръявр) видового разнообразия. Причиной увеличения численности и видового богатства диатомей в оз. Тахтаръявр, наряду с ростом содержания биогенных элементов, может быть увеличение периода открытой воды, вызванное современным потеплением климата Арктики. Наиболее уязвимым к аэротехногенному закислению и загрязнению оказалось мелководное озеро Сердцевидное, о чем говорит увеличение доли ацидобионтов в поверхностных слоях ДО; при этом интенсивного закисления воды в настоящее время не происходит. Несмотря на невысокое содержание ТМ в воде исследуемых озер, в ДО зафиксированы высокие (для Ni и Cu) и значительные (для Pb и Hg) величины коэффициента загрязнения (C_f). Исследуемые Хибинские горные озера характеризуются значительными (по классификации Л. Хокансона) величинами степени загрязнения (C_d). Установлено, что геохимический состав и диатомовые комплексы ДО горных озер являются лучшими индикаторами процессов региональных и глобальных изменений окружающей среды и трансграничных переносов загрязняющих веществ в атмосфере по сравнению с гидрохимическими показателями.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0045 (полевые работы) и поддержана из средств грантов РФФИ № 18-05-60125 (химический и диатомовый анализ) и РНФ № 19-77-10007 (определение форм нахождения металлов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алекин О.А. (1970) *Основы гидрохимии*. Л.: Гидрометеоиздат, 444 с.

Анищенко О.В., Глушенко Л.А., Дубовская О.П., Зуев И.В., Агеев А.В., Иванова Е.А. (2015) Морфометрические характеристики и содержание металлов в воде и донных отложениях горных озер природного парка “Ер-гаки” (Западный Саян). *Водные ресурсы* **42**(5), 522–535.

Базова М.М. (2017) Особенности формирования элементного состава вод Кольского Севера в условиях функционирования горнорудных производств. *Геохимия* (1), 92–106.

Bazova M.M. (2017) Specifics of the elemental composition of waters in environments with operating mining and ore-processing plants in the Kola North. *Geochem. Int.* **55**(1), 131–143.

Барина С.С., Медведева Л.А., Анисимова О.В. (2006) Биоразнообразие водорослей-индикаторов окружающей среды. Тель-Авив: PiliesStudio.

Бородина Е.В., Бородина У.О. (2019) Формирование химического состава озерных вод особо охраняемых территории Горного Алтая на примере бассейна р. Мульты. *Водные ресурсы* **46**(4), 405–416.

Волошин А.В., Майстерман С.А. (1983) Минералы Кольского полуострова. Мурманск: Мурманское книжное издательство, 110 с.

ГОСТ 17.1.3.07–82. (2010) Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков. *Контроль качества воды: Сб. ГОСТов*. М.: Стандартинформ.

Даувальтер В.А. (2012) Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во Мурманского гос. техн. ун-та, 242 с.

Даувальтер В.А. (2020) Геохимия озер в зоне влияния Арктического железорудного предприятия. *Геохимия* **65**(8), 797–810.

Dauvalter V.A. (2020) Geochemistry of lakes in a zone impacted by an Arctic iron-producing enterprise. *Geochem. Int.* **58**(8), 933–946.

Даувальтер В.А., Даувальтер М.В., Салтан Н.В., Семенов Е.Н. (2008) Химический состав атмосферных выпадений в зоне влияния комбината “Североникель”. *Геохимия* (10), 1131–1136.

Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Saltan N.V., Semenov E.N. (2008) Chemical composition of atmospheric precipitates within the Influence zone of the Severonickel smelter. *Geochem. Int.* **46**(10), 1053–1058.

Даувальтер В.А., Даувальтер М.В., Кашулин Н.А., Сандимиров С.С. (2010) Химический состав донных отложений озер в зоне влияния атмосферных выбросов комбината “Североникель”. *Геохимия* (11), С. 1224–1229.

Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Kashulin N.A., Sandimirov S.S. (2010) Chemical composition of bottom sedimentary deposits in lakes in the zone impacted by atmospheric emissions from the Severonickel Plant. *Geochem. Int.* **48**(11), 1148–1153.

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Денисов Д.Б. (2015) Тенденции изменения содержания тяжелых металлов в донных отложениях озер Севера Фенноскандии в последние столетия. *Труды Карельского научного центра РАН* (9), 62–75.

Демин В.И., Анциферова А.Р., Мокротоварова О.И. (2015) Изменения температуры воздуха в Мурманске с

- начала XIX века. *Вестник Кольского научного центра РАН* (1), 113-125.
- Денисов Д.Б. (2005) Изменения комплексов диатомовых водорослей под влиянием природных и антропогенных факторов в озерно-речных системах Хибинского горного массива (Кольский полуостров). Автореф. дис. канд. биол. наук. С.-Петербург: Ин-т озероведения РАН, 27 с.
- Денисов Д.Б. (2010) Экологические особенности водорослевых сообществ разнотипных субарктических водоемов. *Вестник Кольского научного центра РАН* (1), 48-55.
- Денисов Д.Б. (2012) Реконструкция развития экосистемы малого горного субарктического водоема за последние 900 лет (на примере оз. Академическое, Хибинны, Кольский полуостров). *Труды Кольского научного центра РАН* (3), 127-148.
- Денисов Д.Б., Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Каган Л.Я. (2006) Долговременные изменения состояния субарктических водоемов в условиях антропогенной нагрузки (по данным диатомового анализа). *Биология внутренних вод* (1), 24-30.
- Денисов Д.Б., Валькова С.А., Терентьев П.М., Черепанов А.А. (2015а) Экологические особенности малых ледниковых субарктических озер (Хибинский горный массив, Кольский полуостров). *Труды Карельского научного центра РАН* (2), 40-52.
- Денисов Д.Б., Кашулин Н.А., Даувальтер В.А. (2015б) Диатомовые комплексы донных отложений озера Имандра в зоне влияния подогретых вод Кольской АЭС. *Труды Карельского научного центра РАН* (9), 10-24.
- Диатомовый анализ (1949). В 2 кн. Л.: ГИГЛ, кн. 1., 240 с., кн. 2., 238 с.
- Давыдова Н.Н. (1985) *Диатомовые водоросли – индикаторы природных условий водоемов в голоцене*. Л.: Наука, 244 с.
- Дину М.И. (2012) Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на формы нахождения металлов в природных водах. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 167 с.
- Дину М.И. (2017) Формирование органических веществ гумусовой природы и их биосферные функции. *Геохимия* (10), 917-933.
- Dinu M.I. (2017) Formation of organic substances of humus nature and their biospheric properties. *Geochem. Int.* 55(10), 911-926.
- Ильяшук Б.П. (1999) Сравнительное изучение роста и продукции водных мхов в закисленных озерах южной Карелии. *Экология* (6), 421-425.
- Каган Л.Я. (2012) Диатомовые водоросли Евро-Арктического региона. Аннотированная коллекция (древние и современные морские и пресноводные). Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 209 с.
- Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кашулина Т.Г., Малиновский Д.Н., Вандыш О.И., Ильяшук Б.П., Кудрявцева Л.П. (2008) Антропогенные изменения водных систем Хибинского горного массива (Мурманская область). В 2 ч. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, ч. 1. 250 с., ч. 2. 282 с.
- Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Валькова С.А. (2010) Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Баренцева моря). В 2 ч. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, ч. 1. 249 с., ч. 2. 128 с.
- Китаев С.П. (2007) Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов. Петрозаводск: Изд-во Карельского научного центра РАН, 394 с.
- Методы экологических исследований водоемов Арктики. (2019). Мурманск: Изд-во Мурманского гос. техн. ун-та, 180 с.
- Минеева Н.М. (2004) *Растительные пигменты в воде волжских водохранилищ*. М.: Наука, 156 с.
- Моисеенко Т.И. (1991) Закисление и загрязнение тяжелыми металлами поверхностных вод Кольского Севера. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 47 с.
- Моисеенко Т.И. (2015) Влияние геохимических факторов водной среды на биоаккумуляцию металлов в организме рыб. *Геохимия* (3), 222-233.
- Moiseenko T.I. (2015) Impact of geochemical factors of aquatic environment on the metal bioaccumulation in fish. *Geochem. Int.* 53(3), 213-223.
- Моисеенко Т.И., Родюшкин И.В., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П. (1996) Формирование качества вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водоемы арктического бассейна (на примере Кольского Севера). Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН; 263 с.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Каган Л.Я. (1997) Горные озера как индикаторы загрязнения воздуха. *Водные ресурсы* 24(5), 600-608.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Ильяшук Б.П., Каган Л.Я., Ильяшук Е.А. (2000) Палеоэкологическая реконструкция антропогенной нагрузки. *ДАН* 370(1), 115-118.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Е.А., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.М. (2002) *Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра*. М.: Наука, 487 с.
- Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В., Гашкина Н.А., Шевченко А.В., Разумовский В.Л., Машуков А.С., Хоршавин В.Ю. (2012) Палеоэкологические исследования горных озер. *Водные ресурсы* 39(5), 543-557.
- Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. (2013) Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава. *Водные ресурсы* 40(4), 375-385.
- Никаноров А.М. (2001) *Гидрохимия*. СПб.: Гидрометеиздат, 444 с.
- Павлова А.С., Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Терентьев П.М., Кашулина Т.Г., Даувальтер В.А. (2019) Распределение химических элементов между компонентами экосистемы арктического озера Большой Вудъявр (Хибинны, Мурманская область). *Сибирский экологический журн.* (3), 348-366.
- Природные условия Хибинского учебного полигона (1986) Под. ред. С.М. Мягкова. М.: Изд-во МГУ, 170 с.
- Родюшкин И.В. (1995) Основные закономерности распределения металлов по формам в поверхностных водах Кольского Севера. Дис. канд. геогр. наук. С.-Петербург: Ин-т Озероведения, 161 с.

- Романенко В.Д., Оксикюк О.П., Жукинский В.Н., Стольберг Ф.В., Лаврик В.И. (1990) Экологическая оценка воздействия гидротехнического строительства на водные объекты. Киев: Наук. думка, 256 с.
- Сладечек В. (1967) *Общая биологическая схема качества воды. Санитарная и техническая гидробиология*. М.: Наука.
- Слуковский З.И., Мицуков А.С., Даувальтер В.А. (2019) Молибден в донных отложениях озера Большой Вудьявр, Мурманская область: вертикальное распределение и формы нахождения. Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН (16), 534-538.
- Сулименко Л.П., Кошкина Л.Б., Мингалева Т.А., Светлов А.В., Некипелов Д.А., Макаров Д.В., Маслובоев В.А. 2017. Молибден в зоне гипергенеза Хибинского горного массива. Мурманск: Изд-во МГТУ, 148 с.
- Ферсман А.Е. (1924) К вопросу о содержании редких земель в апатитах. *Доклады РАН* (2), 42-45.
- Ферсман А.Е. (1968) *Наш анатом*. М.: Наука, 136 с.
- Чукаева М.А., Матвеева В.А. (2018) Современное гидробиохимическое состояние гидроэкосистем, находящихся под техническим влиянием АО "Апатит". *Водные ресурсы* 45(6), 685-690.
- Югай В.С., Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2013) Содержание биодоступных форм соединений металлов в донных отложениях водоемов и коэффициент накопления (K_d) как показатели экологической обстановки водоемов (на примере озер Мурманской области). *Вестник МГТУ* 16(3), 591-600.
- Camarero L., Rogora M., Mosello R., Anderson N.J. et al. (2009a) Regionalization of chemical variability in European mountain lakes. *Freshwater Biol.* 54(12), 2452-2469.
- Camarero L., Botev I., Muri G., Psenner R., Rose N., Stuchlik E. (2009b) Trace elements in alpine and arctic lake sediments as a record of diffuse atmospheric contamination across Europe. *Freshwater Biol.* 54(12), 2518-2532.
- Catalan J., Bartons M., Camarero L., Grimalt J.O. (2013) Mountain waters as witnesses of global pollution. In: *Living with Water: Targeting Quality in a Dynamic World* (Eds. Pechan P., de Vries G.E.). New York: Springer, 31-67.
- Determination of photosynthetic pigments in sea water (1966). Report of SCOP-UNESCO Working Group 17. Paris: UNESCO, 18 p.
- Guiry M.D., Guiry G.M. (2020) *Algae Base. World-wide electronic publication*. Galway: National University of Ireland, <http://www.algaebase.org>
- Håkanson L. (1980) An ecological risk index for aquatic pollution control – a sedimentological approach. *Water Res.* (14), 975-1001.
- Håkanson L. (2005) The importance of lake morphometry and catchment characteristics in limnology – ranking based on statistical analysis. *Hydrobiologia* 541(1), 117-137.
- Intercomparison–2016 (2016) 1630: pH, Conductivity, Alkalinity, NO₃-N, Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni and Zn. ICP Waters report 129/2016. Oslo: Norwegian Institute for Water Research, Report No. 7081, 72 p.
- Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Denisov D.B., Valkova S.A., Vandysh O.I., Terentjev P.M., Kashulin A.N. (2017) Selected aspects of the current state of freshwater resources in the Murmansk Region, Russia. *J. Environ. Science and Health, Part A* 52(9), 921-929.
- Moser K.A., Baron J.S., Brahney J., Oleksy I.A. et al. (2019) Mountain lakes: Eyes on global environmental change. *Global and Planetary Change* 178, 77-95.
- Nauwerck A. (1994) A survey on water chemistry and plankton in high mountain lakes in northern Swedish Lapland. *Hydrobiologia* 274, 91-100.
- Norton S.A., Bienert R.W.J., Binford M.W., Kahl J.S. (1992) Stratigraphy of total metals in RIPLA sediment cores. *Paleolimnology* (7), 191-214.
- Pantle R., Buck H. (1955) Die biologische Überwachung der Gewässer und die Darstellung der Ergebnisse. *Gas- und Wasserbach.* 96(18), 604.
- Shannon C.E., Weaver W. (1949) *The Mathematical Theory of Communication*. Urbana, IL: The University of Illinois Press, 117 p.
- Standard method for examination for water and wastewater* (1999). 20-th Edition (Eds. Clescerl L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.). Washington: American Public Health Association USA, 2671 p.
- Tornimbeni O., Rogora M. (2012) An evaluation of trace metals in high altitude lakes of the Central Alps. Present levels, origins and possible speciation in relation to pH values. *Water Air and Soil Poll.* 223(7), 1895-1909.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ВОД БОЛОТНОГО МАССИВА РАЗГРУЗКИ КУЧИГЕРСКИХ ГИДРОТЕРМ

© 2022 г. Н. Б. Хитров^{a, *}, В. Л. Убугунов^{b, **}, В. И. Убугунова^b, Т. А. Аюшина^b, А. Д. Жамбалова^b, Э. Г. Цыремпилов^b, Ц. Н. Насатуева^b

^aПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжжевский пер. 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

^bИнститут общей и экспериментальной биологии СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670037 Россия

*e-mail: khitrovn@gmail.com

**e-mail: ubugunov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 28.04.2021 г.

Принята к публикации 26.05.2021 г.

Проведено определение удельной электропроводности, активностей ионов Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , F^- в водах термальных источников, поверхностных водах Кучигерского болотного массива, в водах, скапливающихся на поверхности почвы после сильных дождей на вогнутых элементах рельефа аллювиальной равнины, в водах ручья, берущего начало в отрогах Баргузинского хребта, в водах реки Индихэн и в грунтовых водах. Выявлена существенная пространственная неоднородность показателей различных типов вод в пределах Улюнханской впадины. Установлен узкий диапазон изменения состава горячих родников и широкий – в теплых и холодных. Статистические распределения измеренных показателей болотных вод смещены в сторону более высоких значений по сравнению с таковыми для изливающихся термальных вод. Выявлены три особенности пространственного распределения показателей состава вод: (1) пятнистый общий характер, (2) тенденция изменения состава вод в направлении транзита в соответствии с общим уклоном местности, (3) тенденция увеличения содержания солей в водах возле внешней береговой линии болотного массива, а также внутри него, вокруг островов.

Ключевые слова: Байкальская рифтовая зона, газогидротермальные флюиды, удельная электропроводность воды, активности ионов

DOI: 10.31857/S0016752522050065

ВВЕДЕНИЕ

Территории с выходами на поверхность гидротермальных источников встречаются на всех континентах (Басков, Суриков, 1989). Они приурочены к тектонически активным зонам с разломами земной коры и вулканами (Элис, 1982; Rodman et al., 1996). Разгружающие воды преобразуют минеральный состав пород и почв (Касимов, 1980; Гольдфарб, 2005; Геннадиев и др., 2007; Костюг, Геннадиев, 2014; Казаков, 2015; Schoen et al., 1974; Bockheim, Ballard, 1975; Stoffregen, 1987; Armstrong, 1995; Hewitt, 1992). При характеристике рельефа термальных полей обращают внимание на образование вогнутых форм (котловин, грязевых котлов и др.) за счет увеличения количества пор и пустот при растворении минералов (Wilson et al., 1997; Солнцева, Гольдфарб, 1994). В местах выхода термальных вод формируются специфические микробные сообщества, локализуются некоторые эндемичные виды растений и животных (Лазарева и др.,

2010; Намсараев и др., 2011; Самкова и др., 2016; Burns, 1997).

Отличительной чертой Байкальского рифта среди других континентальных рифтов планеты (Восточно-Африканского, Невадийского, Восточно-мексиканского и др.) является отсутствие вулканических извержений с выходом пепла, газа, жидкого магматического расплава (Логачев, 2003). Современная активная флюидоразгрузка в этом районе проявляется в большинстве случаев в виде разгрузки гидротермальных вод (Ломоносов, 1974), хотя и отмечается формирование грязевулканических (Исаев, 2006, 2016; Хлыстов, 2006; De Batist et al., 2002; Van Rensberger et al., 2002), гидратоносных структур, нефте- и газопоявлений (Кузьмин и др., 1998; Калмычков и др., 2006; Конторович и др., 2007; Хлыстов и др., 2017; Ахманов, Хлыстов, 2018; Khlystov et al., 2013; Pimenov et al., 2014). Подъем вод и газов из глубоких слоев литосферы на земную поверхность осуществляется по принципу блуждающих сит (Тро-

шин и др., 2008) через выводные каналы рыхлых отложений (Татаринов и др., 2016). Из-за процессов сжатия и растяжения происходит раскрытие или закрытие флюидопроводящих систем, поэтому минеральные воды на дневную поверхность поступают по-разному: в виде открытых, скрытых, рассеянных или субаквальных родников (Дзюба, 2002).

Многообразие вышеназванных форм разгрузки вод в рыхлые, пылевато-песчаные аллювиально-озерно-болотные отложения отмечено в месте пересечения генерального Баргузинского и поперечного Дыренского разломов (северо-восточная часть Байкальской рифтовой зоны). Воды Кучигерских гидротермальных вод имеют сильнощелочную реакцию (рН 9.28–9.90) и слабую минерализацию (365–508 мг/дм³) (Чернявский и др., 2018). Химический состав – хлоридно-сульфатно-фторидно-гидрокарбонатный натриевый (Плюснин и др., 2013; Шварцев, 2015). По газовому составу воды источника отнесены к Байкальской гидротермальной области азотных терм, содержание азота достигает 63.3–95.5%. Газ над грифонами Кучигерского термального поля обогащен примесями H₂S (0.65–3.35 мг/м³), SO₂ (до 26.7 мг/м³), CH₄ (0.035 мг/м³), CO (2.25 мг/м³) и CO₂ (1.5 об. %) (Исаев, 2006; Плюснин и др., 2013). По концентрации кремнекислоты, фтора, вольфрама, молибдена, германия они близки к азотным термам мира (Барабанова, Дислер, 1968; Басков, Суриков, 1989; Ломоносов, 1974; Замана, 2000; Плюснин и др., 2008; Helvachi et al., 2004; Bragin et al., 2016; Chelnokov et al., 2015).

В статье Вилора Н.В. с соавторами (2015) на основе серии поперечных и продольных профилей через болотный массив с активными термальными грифонами представлены изотермы распределения температуры поверхностной воды и рассчитана плотность теплового поверхностного потока.

К участкам с активными грифонами, местам скрытой и палеоразгрузки минеральных терм приурочены ареалы засоленных, сильно засоленных и солонцеватых почв сульфатно-натриевого типа химизма засоления, формирование которых не характерно для природно-климатических условий лесной зоны (Убугунов и др., 2016, 2017). Состав легкорастворимых солей в определенной степени наследует химизм минеральных источников с заметной педогенной трансформацией. Геохимическое своеобразие проявляется в аномально высоких концентрациях S, высоких – Ba, Sr, P, Na (Жамбалова, 2018; Убугунов и др., 2020). Характерной особенностью территории является чередование на малых расстояниях своеобразных типов почв с проявлением признаков засоления, турбации, глееватости, гидротематоморфизации (квасиглееватости), импрегнации, не имеющих адекватных вариантов в Классификации почв

России (2004) и международной классификации WRB (2015) (Хитров и др., 2019, 2020).

Эти необычные сочетания различных почво-образовательных процессов в засоленных почвах в значительной степени связаны со сложным взаимодействием поверхностных, грунтовых и горячих минеральных вод, транспортирующих подвижные элементы (Шварцев, 1998). Взаимодействие жидкой фазы с минеральной и органической компонентами почв определяет их эволюционные и генетические особенности.

В имеющихся опубликованных материалах по этой территории содержатся сведения о составе термальных вод источника Кучигер (Ломоносов, 1974; Трошин, Ломоносов, 2005; Чернявский, 2012; Плюснин и др., 2013; Вилор и др., 2015; Ульзетуева и др., 2015), ручьев Баргузинского разлома (Вилор и др., 2015). Вместе с тем, сведений о пространственном распределении данных по составу поверхностных болотных вод, вод внутрпочвенного стока, вод мочажин, грунтовых вод нами не обнаружено.

Цель работы – оценить пространственное распределение показателей состава вод болотного массива с активными грифонами термальных вод Кучигерского источника и прилегающих к нему участков аллювиальной равнины.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проведены на северо-западе Баргузинской котловины в Улюнханской впадине возле д. Кучигер (Республика Бурятия). Объектами являлись следующие группы вод: (1) изливающиеся на поверхность воды гидротермальных источников (аршанов), включающих Кучигерские гидротермы (грифоны с постройками для принятия ванн, именуемых “банями”) и множество более мелких активных грифонов в Кучигерском болотном массиве и по берегам р. Индихэн; (2) поверхностные воды Кучигерского болотного массива, в который происходит разгрузка основного поля гидротерм; (3) воды, скапливающиеся на поверхности почвы после сильных дождей на вогнутых элементах рельефа аллювиальной равнины, прилегающей к болотному массиву; (4) воды ручья без названия (далее его будем называть “Безыманным”), берущего начало в отрогах Баргузинского хребта, протекающего через Кучигерский болотный массив и впадающего в р. Индихэн; (5) воды реки Индихэн, находящейся приблизительно в 700–900 м к юго-востоку от Кучигерских гидротерм, по берегам которой обнаруживаются участки надземной разгрузки глубинных вод; (6) грунтовые воды, вскрытые на глубине менее 1.5 м на аллювиальной равнине между руч. Безыманным и р. Индихэн и на островах в болотном массиве (рис. 1).

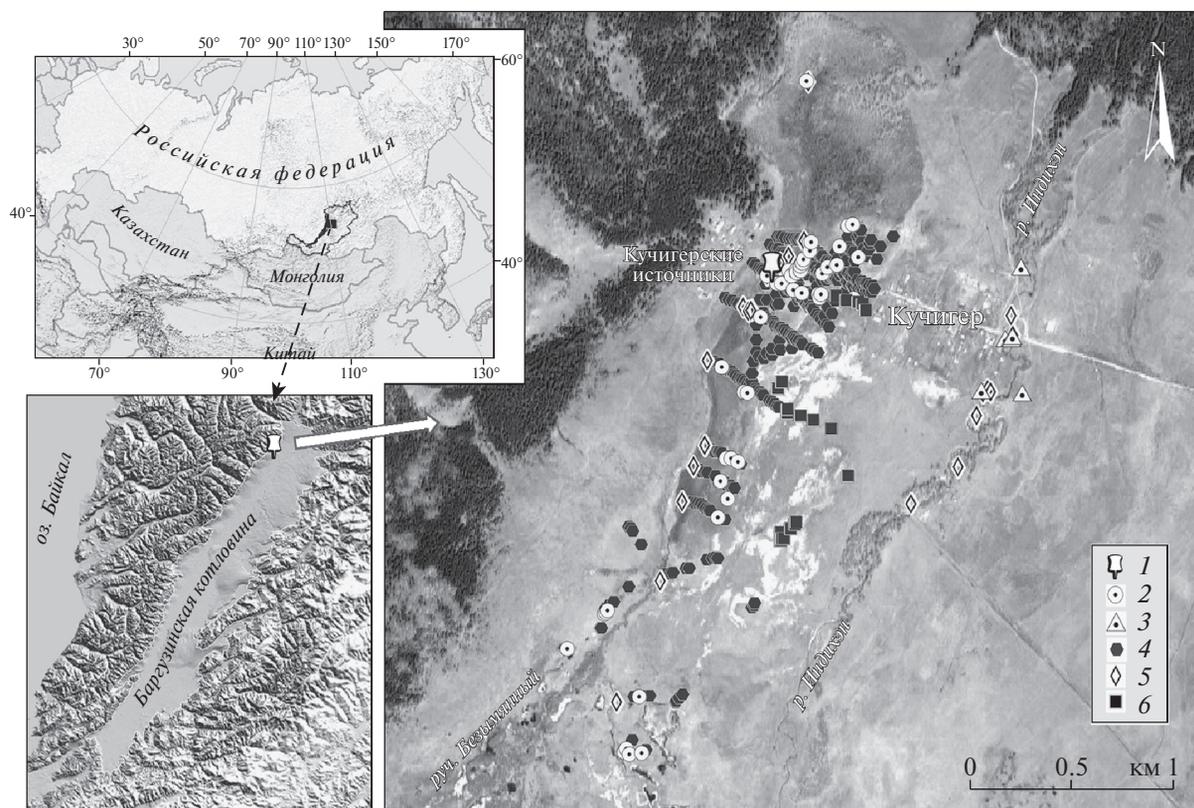


Рис. 1. Географическое положение Кучигерских гидротерм (I) и точек эмпирических наблюдений: I) эндогенной разгрузки источников (грифонов); 2 – в Кучегирском болотном массиве; 3 – на берегах р. Индихэн; II) поверхностных вод: 4 – в Кучигерском болотном массиве; 5 – в русле р. Индэхэн и руч. Безымянный; III) 6 – грунтовых вод.

По каждой группе вод были сформированы выборки объемом от 6–15 до 100–328 проб. Для всех площадок наблюдения фиксировали географические координаты с помощью приемника GPS, давали краткое описание размеров мочажин, доминирующей растительности, отмечали наличие запаха H_2S и воронок в бактериальных матах, через которые происходит выход на поверхность подземных вод и газов.

Отбор вод выполнен в июне 2018 г. и июне 2019 г. В водных пробах определяли: удельную электропроводность (ЕС) и температуру полевыми кондуктометрами КП-01 и СОМ-100; рН и активности ионов Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , F^- ионоселективными электродами ЭЛИС с иономером ЭКОТЕСТ-120. Значения ЕС, измеренные КП-01, корректировали к стандартной температуре $25^\circ C$ ($ЕС_{25}$) путем умножения на поправочный коэффициент (Richards, 1954). Кондуктометр СОМ-100 выполняет эту операцию автоматически. Значения $ЕС_{25}$, полученные двумя кондуктометрами, статистически не отличались.

Площадную съемку состава воды болотного массива в области активной разгрузки гидротермальных источников произвели в июне 2018 г. в

узлах нерегулярной сетки с шагом от 10 до 50 м в зависимости от наличия воды в мочажинах и проходимости по болоту. Пространственное распределение показателей состава воды создано методом обратного взвешенного расстояния в программном комплексе ArcGIS.

В июне 2019 г. опробование состава вод продолжающейся части болотного массива проведено вдоль 11 трансект с шагом от 5 до 15 м в направлении поперек болотного массива, вытянутого вдоль ручья Безымянного. Расстояние между трансектами варьировало в основном от 40–80 до 170–210 м, самые дальние 300–400 м.

Воду в руч. Безымянном в пределах болотного массива и в р. Индихэн анализировали на разных участках, как выше, так и ниже по течению от областей разгрузки гидротерм.

Статистическая обработка данных выполнена в MS Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проверка нормальности статистических распределений выборок разных групп вод и всего массива данных с помощью критерия Шапиро-Уилка для выборок менее 40 или критерия хи-

квадрат для выборок более 100 (Дмитриев, 1995) показала, что для всех измеренных показателей эмпирические статистические распределения имеют левостороннюю асимметрию и не могут быть аппроксимированы нормальным или логнормальным законами. По этой причине использовали непараметрические показатели: минимум, нижний квартиль, медиану, верхний квартиль и максимум. В дополнение к ним формально рассчитывали среднее арифметическое и среднеквадратическое отклонение. Статистические показатели распределения активностей ионов и удельной электропроводности представлены (табл. 1).

Воды имеют в основном низкую минерализацию. В 90% случаев EC_{25} не превышала 3.26 дСм/м и в 75% исследованных образцов была меньше 1.18 дСм/м. Хотя максимальные значения EC_{25} достигали 22.5 дСм/м. На этом фоне наблюдался широкий диапазон изменения рН (3.77–9.78). Эмпирические распределения активностей Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- и F^- имеют асимметрию в области малых значений аналогично распределению EC_{25} .

Отмеченные особенности для общего массива данных 2018 и 2019 гг. обусловлены различием состава образцов, отобранных из качественно различающихся групп воды в ландшафте. Поэтому рассмотрим их раздельно.

В ручье *Безымянном* и реке *Индихэн* отмечались самые низкие значения EC_{25} (0.17–0.38 дСм/м). До области разгрузки подземных вод в реке и ручье значения EC_{25} не превышали 0.2 дСм/м. По мере поступления в ручей *Безымянный* болотных вод с термальных источников EC_{25} быстро увеличивалась (0.32–0.37 дСм/м). Аналогичную картину изменения удельной электропроводности воды отмечали и в р. *Индихэн*. Воды имели слабощелочную реакцию среды (7.36–8.15), низкую активность Cl^- , F^- , Na^+ и, как правило, относительно высокую активность Ca^{2+} . Обращает внимание возрастающая активность ионов натрия (a_{Na}) с 0.01 ммоль/л в горной части до 0.2–0.4 ммоль/л в р. *Индихэн* и до 0.5–1.5 ммоль/л в ручье *Безымянном*, протекающем по болотному массиву после разгрузки *Кучигерских* гидротерм.

Воды подземных источников, разгружающиеся в *Кучигерский болотный массив*, представлены *Кучигерскими* гидротермами (грифонами, над которыми сделаны постройки для принятия ванн) и множеством мелких активных грифонов, которые были обнаружены при площадном обследовании болотного массива. В течение двух полевых сезонов (2018 и 2019 гг.) было найдено 50 компактных групп грифонов разной интенсивности и температуры, в том числе 6 горячих (34–45°C), 11 теплых (20–32°C) и 33 холодных (6–19°C). Теплые и холодные грифоны формировали в болотном массиве большие мочажины неправильной

формы размером от 1.5 до 10 м по длине и от 1 до 5 м по ширине. Их топкое дно было покрыто бактериальными матами разного цвета (черного, серого, оранжевого, зеленого), в которых имелись воронки выхода воды и газов (грифоны). Слой воды над бактериальным матом варьировал от 5–7 до 15–20 см. Возле каждой большой мочажины заметно усиливался запах сероводорода.

Воды подземных источников имели широкий диапазон изменений каждого показателя, что также характерно для многих территорий *Забайкалья* (Ульзетуева, Хахитов, 2011; Плюснин и др., 2013; Замана, 2014; Шварцев и др., 2015).

Значения EC_{25} источников восточной части болотного массива изменялись в пределах 0.18–0.98 дСм/м. Более 75% исследованных образцов имели более узкий диапазон EC_{25} (0.5–0.7 дСм/м) (табл. 1). Указанные значения совпадают с имеющимися данными (Вилор и др., 2015). По мере удаления от области основной разгрузки *Кучигерских* гидротерм на запад вдоль болотного массива по направлению общего уклона местности значения удельной электропроводности в крупных мочажинах с грифонами заметно возросло (1.25–11.6 дСм/м) на самых дальних исследованных профилях 10 и 11 (табл. 2).

В составе катионов термальных вод абсолютно доминировал Na^+ . Его активность (a_{Na}) в 77% проб составляла 2–5 ммоль/л. В имеющихся публикациях (Плюснин и др., 2013; Вилор и др., 2015) концентрация ионов натрия в горячих *Кучигерских* источниках варьировала в пределах 85–117 мг/л, что соответствует 3.69–5.08 ммоль/л. При ионной силе и коэффициенте активности для одновалентного иона, принятыми со значениями 0.0075 и 0.91 соответственно, активность ионов натрия составила 3.4–4.6 ммоль/л. Измеренная нами a_{Na} в горячих (34–45°C) *Кучигерских* источниках, над которыми сооружены строения для принятия лечебных процедур, изменялась в тех же пределах (от 3.55 до 4.57 ммоль/л).

Вместе с тем общий диапазон варьирования a_{Na} (табл. 1) для источников восточной части болота расширялся в обе стороны. Это расширение, как в сторону значений меньше медианы (3.55 ммоль/л), так и в сторону значений более 4.6 ммоль/л, было связано с водами источников, имеющих температуру 20–25°C. Как правило, они разгружались в большие мочажины неправильной формы диаметром более 1.5–3 м (иногда до 10 м).

Наиболее низкой активностью ионов натрия (0.09 ммоль/л) отличается *глазной аршан*, который расположен в области выклинивания делювиального шлейфа осадочных пород со стороны *Баргузинского хребта* в озерно-аллювиальную равнину на самом краю болотного массива, куда

Таблица 1. Статистические оценки показателей состава вод возле дер. Кучигер по результатам отбора в июне 2018 и 2019 г.

Показатель воды *	Статистический показатель**							
	<i>n</i>	<i>min</i>	Q1	<i>med</i>	Q3	<i>max</i>	<i>M</i>	<i>s</i>
Общий массив данных 2018 и 2019 гг.								
<i>T</i> , °С	419	1.4	8.4	11.4	14.9	42.3	12.5	6.1
ЕС ₂₅ , дСм/м	423	0.165	0.579	0.733	1.184	22.48	1.334	2.231
pH	172	3.77	7.06	7.34	7.94	9.78	7.56	0.94
<i>a</i> _F , ммоль/л	158	0.01	0.38	0.62	0.86	6.61	0.75	0.80
<i>a</i> _{Cl} , ммоль/л	175	0.02	0.31	0.69	1.23	10.72	0.944	1.13
<i>a</i> _{Na} , ммоль/л	176	0.03	2.55	4.47	6.65	97.72	6.9	11.12
<i>a</i> _{Ca} , ммоль/л	157	0.00003	0.007	0.019	0.112	1.318	0.091	0.16
<i>a</i> _{Na} /√ <i>a</i> _{Ca}	118	0.04	6.52	21.88	37.91	141.25	26.89	24.86
lg(<i>a</i> _{Ca} * <i>a</i> _F ²)	118	-16.8	-11.56	-11.08	-10.72	-9.88	-11.25	0.96
ПА/ПР _{CaF₂}	118	0.001	0.068	0.206	0.467	3.268	0.469	1.172
Ручей Безымянный и р. Индихэн, 2018 и 2019 гг.								
<i>T</i> , °С	23	4.8	8.9	10.6	12.4	14.5	10.4	2.5
ЕС ₂₅ , дСм/м	23	0.165	0.306	0.335	0.354	0.378	0.323	0.049
pH	14	7.36	7.813	7.94	8.02	8.15	7.90	0.19
<i>a</i> _F , ммоль/л	13	0.01	0.04	0.07	0.08	0.40	0.11	0.12
<i>a</i> _{Cl} , ммоль/л	14	0.02	0.098	0.15	0.21	0.56	0.182	0.14
<i>a</i> _{Na} , ммоль/л	14	0.03	0.1	0.225	0.32	1.48	0.312	0.37
<i>a</i> _{Ca} , ммоль/л	13	0.0003	0.186	0.331	0.331	0.537	0.276	0.171
<i>a</i> _{Na} /√ <i>a</i> _{Ca}	10	0.04	0.10	0.34	0.46	0.73	0.32	0.23
lg(<i>a</i> _{Ca} * <i>a</i> _F ²)	10	-13	-12.31	-11.96	-11.798	-11.66	-12.12	0.43
ПА/ПР _{CaF₂}	10	0.002	0.012	0.027	0.04	0.054	0.026	0.018
Источники в восточной части болота, 2018 г.								
<i>T</i> , °С	22	9.3	19.4	21.5	32.2	42.3	25.7	9.4
ЕС ₂₅ , дСм/м	22	0.18	0.534	0.593	0.67	0.975	0.606	0.173
pH	21	7.21	7.51	9.26	9.57	9.75	8.67	1.02
<i>a</i> _F , ммоль/л	21	0.01	0.51	0.56	0.68	0.79	0.55	0.18
<i>a</i> _{Cl} , ммоль/л	21	0.03	0.43	0.69	1.29	2.63	0.96	0.79
<i>a</i> _{Na} , ммоль/л	21	0.09	2.63	3.55	3.8	6.76	3.42	1.36
<i>a</i> _{Ca} , ммоль/л	21	0.001	0.008	0.019	0.044	0.427	0.058	0.107
<i>a</i> _{Na} /√ <i>a</i> _{Ca}	19	0.13	23.69	30.55	44.26	74.99	33.01	19.85
lg(<i>a</i> _{Ca} * <i>a</i> _F ²)	19	-13.15	-11.775	-11.3	-10.9	-10.57	-11.422	0.643
ПА/ПР _{CaF₂}	19	0.002	0.044	0.124	0.312	0.667	0.186	0.184
Источники вдоль р. Индихэн, 2018 г.								
<i>T</i> , °С	7	8.6	9.6	12.1	15.8	19.5	13.0	4.1
ЕС ₂₅ , дСм/м	7	0.29	0.35	0.43	0.48	0.90	0.47	0.21
pH	7	7.50	7.70	7.90	7.93	8.30	7.85	0.26
<i>a</i> _F , ммоль/л	7	0.030	0.060	0.098	0.274	0.692	0.213	0.236
<i>a</i> _{Cl} , ммоль/л	7	0.07	0.16	0.20	0.39	0.52	0.27	0.18
<i>a</i> _{Na} , ммоль/л	7	0.03	0.24	0.87	1.41	4.57	1.25	1.58
<i>a</i> _{Ca} , ммоль/л	7	0.028	0.173	0.257	0.312	0.468	0.246	0.144
<i>a</i> _{Na} /√ <i>a</i> _{Ca}	7	0.05	0.46	1.68	6.36	10.47	3.69	4.48
lg(<i>a</i> _{Ca} * <i>a</i> _F ²)	7	-12.37	-12.04	-11.6	-11.36	-9.97	-11.534	0.819
ПА/ПР _{CaF₂}	7	0.011	0.029	0.062	0.124	2.657	0.433	0.982

Таблица 1. Окончание

Показатель воды *	Статистический показатель**							
	<i>n</i>	<i>min</i>	Q1	<i>med</i>	Q3	<i>max</i>	<i>M</i>	<i>s</i>
Болото, восточный участок, 2018 г.								
<i>T</i> , °С	64	8	13.5	16.0	18.3	24.9	15.8	3.5
ЕС ₂₅ , дСм/м	64	0.34	0.63	0.71	0.83	1.48	0.76	0.22
pH	64	6.47	6.99	7.14	7.37	9.45	7.30	0.57
<i>a</i> _F , ммоль/л	64	0.15	0.45	0.61	0.71	1.15	0.60	0.22
<i>a</i> _{Cl} , ммоль/л	64	0.05	0.27	0.46	0.75	1.17	0.49	0.30
<i>a</i> _{Na} , ммоль/л	64	0.72	3.09	4.37	5.31	10.23	4.48	2.02
<i>a</i> _{Ca} , ммоль/л	64	0.005	0.018	0.044	0.129	0.513	0.093	0.112
<i>a</i> _{Na} /√ <i>a</i> _{Ca}	64	1.26	11.65	21.75	37.58	91.2	26.13	18.6
lg(<i>a</i> _{Ca} * <i>a</i> _F ²)	64	-12	-11.095	-10.845	-10.558	-9.88	-10.838	0.401
ПА/ПР _{CaF₂}	64	0.025	0.199	0.354	0.687	3.268	0.53	0.53
Болото, западный участок, 2019 г.								
<i>T</i> , °С	251	2.7	7.5	9.3	12.0	31.6	10.3	4.5
ЕС ₂₅ , дСм/м	251	0.26	0.62	0.77	1.25	22.48	1.34	2.36
pH	39	6.10	7.01	7.28	7.63	9.15	7.34	0.62
<i>a</i> _F , ммоль/л	33	0.25	0.89	1.26	1.62	2.04	1.24	0.48
<i>a</i> _{Cl} , ммоль/л	39	0.22	1.06	1.32	1.62	5.89	1.58	1.05
<i>a</i> _{Na} , ммоль/л	39	0.79	4.42	5.50	10.12	97.72	10.64	16.55
Вогнутые поверхности на аллювиальной равнине, временно затопляемые после дождей								
<i>T</i> , °С	13	11.9	12.6	13.2	13.7	14.7	13.2	0.8
ЕС ₂₅ , дСм/м	13	0.71	1.32	4.64	6.20	15.55	4.80	4.22
Грунтовые воды, 2018 и 2019 гг.								
<i>T</i> , °С	11	1.4	6.65	10.5	16.3	19.8	10.791	5.991
ЕС ₂₅ , дСм/м	15	0.70	0.94	1.67	2.26	4.38	1.88	1.14
pH	21	4.13	6.86	7.43	8.94	9.78	7.57	1.37
<i>a</i> _F , ммоль/л	18	0.003	0.09	0.49	1.31	6.61	1.23	2.01
<i>a</i> _{Cl} , ммоль/л	24	0.18	0.66	1.09	1.84	10.72	1.70	2.14
<i>a</i> _{Na} , ммоль/л	25	0.62	5.62	7.59	13.49	54.95	13.17	14.23
<i>a</i> _{Ca} , ммоль/л	18	0.00007	0.006	0.010	0.021	1.32	0.09	0.31
<i>a</i> _{Na} /√ <i>a</i> _{Ca}	18	7.41	41.45	58.95	137.78	812.83	141.08	207.67
lg(<i>a</i> _{Ca} * <i>a</i> _F ²)	16	-16.80	-12.76	-11.76	-11.46	-10.62	-12.38	1.69
ПА/ПР _{CaF₂}	16	3.9E-07	0.005	0.045	0.087	0.595	0.093	0.149

* Показатели воды: *T*, °С – температура воды при отборе пробы; ЕС₂₅ – удельная электропроводность воды при 25°С, дСм/м; *a*_F – активность ионов F⁻, ммоль/л; *a*_{Cl} – активность ионов Cl⁻, ммоль/л; *a*_{Na} – активность ионов Na⁺, ммоль/л; *a*_{Ca} – активность ионов Ca²⁺, ммоль/л; lg(*a*_{Ca}**a*_F²) – логарифм произведения активностей (ПА) ионов кальция и фторида для оценки равновесия с флюоритом CaF₂; ПА/ПР_{CaF₂} – степень насыщенности раствора по флюориту (отношение произведения активностей к произведению растворимости при 25°С), ПР_{CaF₂} = 4.0335 × 10⁻¹¹.

** Статистические показатели: *n* – объем выборки; *min* – минимальное значение; Q1 – нижний квартиль (25%); *med* – медиана (50%); Q3 – верхний квартиль (75%); *max* – максимальное значение; *M* – среднее арифметическое; *s* – среднеквадратическое отклонение.

поступают пресные воды ручья, питающегося в горах.

Многие большие мочажины с грифонами, расположенные в болотном массиве ниже по течению ручья от глазного аршана, но выше зоны ос-

новной разгрузки горячих источников, имели *a*_{Na} в интервале 2.09–3.47 ммоль/л, т.е. соответствовали первым двум квартилям эмпирического распределения. Более высокие значения *a*_{Na} (3.55–6.76 ммоль/л) характерны для мочажин с грифо-

Таблица 2. Статистические оценки удельной электропроводности вод при 25°C (EC_{25} , дСм/м) в болотном массиве и ручье северо-западнее дер. Кучигер по результатам отбора в июне 2019 г.

Объект	Статистический показатель *							
	<i>n</i>	<i>min</i>	Q1	<i>med</i>	Q3	<i>max</i>	<i>M</i>	<i>s</i>
Общая	315	0.264	0.600	0.782	1.410	22.476	2.325	2.540
Профиль 1	42	0.357	0.457	0.591	0.684	2.439	0.648	0.353
Профиль 2	38	0.264	0.491	0.608	0.718	2.196	0.682	0.343
Профиль 3	36	0.437	0.642	0.712	0.813	1.868	0.768	0.250
Профиль 4	34	0.354	0.634	0.903	1.534	7.849	1.455	1.621
Профиль 5	24	0.492	0.819	1.379	2.523	15.552	2.702	3.379
Профиль 6	11	0.616	1.163	1.250	1.339	1.974	1.248	0.327
Профиль 7	12	0.730	0.783	0.799	0.986	1.215	0.889	0.175
Профиль 8	10	0.693	0.838	0.894	2.244	3.084	1.542	0.984
Профиль 9	13	1.160	1.955	2.025	3.058	5.602	2.534	1.182
Профиль 10	6	2.287	3.814	4.159	4.539	5.950	4.153	1.198
Профиль 11	12	0.815	1.280	1.872	7.971	22.476	6.697	8.785
Профиль 12	27	0.299	0.657	0.776	1.26	2.598	0.971	0.484
Большие мочажины профилей 1-11	28	0.371	0.530	0.684	2.943	11.615	2.281	2.905
Большие мочажины профилей 1-8	19	0.371	0.491	0.579	0.684	1.300	0.654	0.271
Большие мочажины профилей 10-11	9	1.248	4.510	6.015	6.402	11.615	5.717	2.959
Ручей	12	0.330	0.348	0.354	0.364	0.378	0.355	0.014

* Статистические показатели: *n* – объем выборки; *min* – минимальное значение; Q1 – нижний квартиль (25%); *med* – медиана (50%); Q3 – верхний квартиль (75%); *max* – максимальное значение; *M* – среднее арифметическое; *s* – среднеквадратическое отклонение.

нами, расположенными в болотном массиве в районе основной разгрузки горячих источников в радиусе около 100–150 м. В западной части болота, расположенной ниже по течению ручья Безымянного, значения a_{Na} в больших мочажинах с грифонами и сильным запахом сероводорода возрастали до 30–50 ммоль/л.

Активность Ca^{2+} (a_{Ca}) в изливающихся водах подземных источников чрезвычайно низкая. Она не превышала 0.43 ммоль/л и в 95% случаев имела значения менее 0.046 ммоль/л. Вместе с тем, в водах с нейтральной или слабощелочной реакцией среды (pH 7.2...8.1) наблюдали более высокие значения a_{Ca} (0.035...0.43 ммоль/л), в сильнощелочных водах (pH 8.9–9.7) – более низкие (0.001–0.018 ммоль/л). Последние значения удовлетворительно согласуются с литературными данными о концентрации ионов кальция (1–2 мг/л) в Кучигерских горячих источниках (Плюснин и др., 2013; Вилор и др., 2015).

Одной из особенностей Кучигерских термальных источников является повышенное содержание в них фтора – 10–12 мг/л (Плюснин и др., 2013; Чернявский и др., 2018). Измерение активности фторид-ионов (a_F) ионоселективным электродом показало, что a_F варьировал от 0.013 до 0.794 ммоль/л. С учетом коэффициента активно-

сти 0.9–0.91 это соответствовало концентрации фтора от 0.27 до 17.7 мг/л. Самое низкое значение a_F (0.013 ммоль/л) наблюдалось в глазном аршане, относительно низкие показатели a_F (0.25–0.38 ммоль/л) – в разных частях небольшого мелкого озера с сердечным аршаном. Остальные горячие (34–45°C) и теплые (20–25°C) источники характеризовались сравнительно узким диапазоном a_F (0.48–0.79 ммоль/л).

Использование ионоселективных электродов на Ca^{2+} и F^- позволило оценить произведение активностей ($ПА = a_{Ca}a_F^2$) и степень насыщенности вод по флюориту $ПА/ПР_{CaF_2}$, где $ПР_{CaF_2} = 4 \times 10^{-11}$ – произведение растворимости CaF_2 (Замана, 2014; Замана, Аскарлов, 2018). Значения $ПА/ПР_{CaF_2}$ в водах горячих и теплых источников в болоте варьировали от 0.002 до 0.667, т.е. воды исследованных источников не насыщены по флюориту.

Источники вдоль р. Индихэн заметно отличались от рассмотренных выше источников в Кучигерском болотном массиве. Они изливаются на высоте 0.1–0.5 м относительно уровня воды в реке из сравнительно высокого (2–3 м) берега узкой долины р. Индихэн, резко прорезающей озерно-аллювиальную равнину. В большинстве точек отбора для них характерен запах выделяющегося се-

ководорода, также, как и в болотном массиве, но температура их не превышала 20–25°C.

Удельная электропроводность EC_{25} изменялась от 0.29 до 0.90 дСм/м. Эмпирическое распределение EC_{25} источников вдоль Индихэна немного смещено в сторону больших значений по сравнению с источниками в восточной части болотного массива, расположенной приблизительно на той же абсолютной высоте. На этом фоне эмпирическое распределение a_{Na} , наоборот, сдвинуто в область более низких значений (табл. 1), причем в 75% случаев $a_{Na} < 1.4$ ммоль/л.

Воды имеют нейтральную или слабощелочную реакцию среды (7.5–8.3). По этой причине a_{Ca} в большинстве случаев варьирует в диапазоне 0.17–0.47 ммоль/л. Распределение фторидов (a_F) смещено в сторону меньших значений с медианой 0.06 и максимумом 0.69 ммоль/л по сравнению с распределением источников в болоте. Большинство вод также не насыщены по флюориту (ПА/ПР $_{CaF_2} < 0.18$) за исключением одного источника, в котором наблюдали сильную перенасыщенность по флюориту (ПА/ПР $_{CaF_2} = 2.65$). На месте этого источника на поверхности высокого берега р. Индихэн образовалась воронка глубиной 0.6 м и диаметром 5–6 м, в днище которой сочилась вода. С юга край воронки подмыт рекой, так что часть воды стекала в реку с высоты около 2 м.

Поверхностные воды Кучигерского болотного массива исследованы на основе площадного отбора проб по нерегулярной сетке в восточной части (июнь 2018 г.) и серии поперечных профилей-трансект в западной части (июнь 2019 г.) относительно положения горячих Кучигерских источников. Пробы воды брали из мочажин между торфяными кочками. Чаще всего размеры мочажин варьировали в интервале 30–50 см, глубина свободной воды составляла от 3–5 до 10–15 см. В редких случаях в краевой части болота воду выдавливали нажатием ноги на поверхность торфа в углублении между кочками. Растительные торфяные кочки обычно имели высоту 10–15 см и диаметр 30–40 см, хотя на некоторых участках болота их высота достигала 30–50 см и диаметр до 60 см. Поскольку отбор проб воды на болоте производили утром с 6 до 9 ч температура воды в мелких мочажинах изменялась от 4 до 15–17°C. Только большие мочажины с активными грифонами выделялись более высокой температурой (>20°C) за счет поступления теплых и горячих подземных вод (рис. 2а).

Эмпирические распределения рН вод обеих частей болотного массива смещены в область более низких значений по сравнению с распределением рН для теплых и горячих источников (табл. 1). Большая часть вод в малых мочажинах имели нейтральную или слабощелочную реакцию среды. В западной части болотного массива на про-

филе 8 встретились две пробы со слабокислой реакцией (рН 6.1–6.2). Сильнощелочная реакция (8.6–9.45) обнаружена в 6 пробах, в том числе в четырех в восточной части и в двух в западной. На карте пространственного распространения величины рН основные очаги с рН > 8.5 в восточной части болотного массива соответствовали местам излияния теплых и горячих подземных источников (рис. 2б).

Статистические распределения EC_{25} вод болотного массива сдвинуты в область более высоких значений относительно распределения теплых и горячих источников (табл. 1, 2). Причем в восточной части такой сдвиг распределения небольшой, а в западной – существенно более заметный, особенно на профилях 5, 6 и 9–11 (табл. 2). Это означает, что в болотных водах постепенно повышалось общее содержание растворимых солей, очевидно, за счет частичного испарения в условиях замедленного бокового оттока.

Пространственное распределение в восточной части болотного массива имело очаговый характер с тенденцией увеличения значений EC_{25} возле краев болота до 1–1.2 дСм/м (рис. 2б). В западной части болота, которая расположена ниже по течению ручья относительно горячих Кучигерских источников, также отмечалась тенденция увеличения EC_{25} на обоих краях болота. Вместе с тем, на южном крае со стороны аллювиальной равнины она выражена сильнее, чем на северном крае со стороны делювиального подгорного шлейфа (рис. 3 $EC = f(\text{расстояние})$). На этом фоне более 40% случаев представлены $EC_{25} > 1$ дСм/м внутри основного массива.

Используя непараметрические показатели эмпирических распределений значений EC_{25} , установлены тенденции изменения общего содержания растворимых солей в болотных водах (рис. 4). В направлении общего уклона местности от лесного массива, из которого вытекает ручей Безымянный, впадающий в болото, далее через область основной разгрузки горячих Кучигерских источников, расположенной на расстоянии 200–300 м от начала (наиболее высокой части) болота, и еще дальше вниз по течению ручья, отмечалось увеличение значений электропроводности. Отдельное внимание обращают заметно пониженные значения всех показателей на расстоянии 800–900 м от начала (гипсометрически высшей части) болота, которые нарушают общую тенденцию. На космическом снимке эта область соответствует изгибу ручья, связанному с более сильным выдвинутым делювиальным подгорным шлейфом. В результате в болотном массиве получается своеобразное сужение, в котором, по-видимому, чаще обновляются воды. Далее в сторону центра Улюнханской впадины с большим числом озер, EC_{25} болотных вод еще сильнее увеличивается,

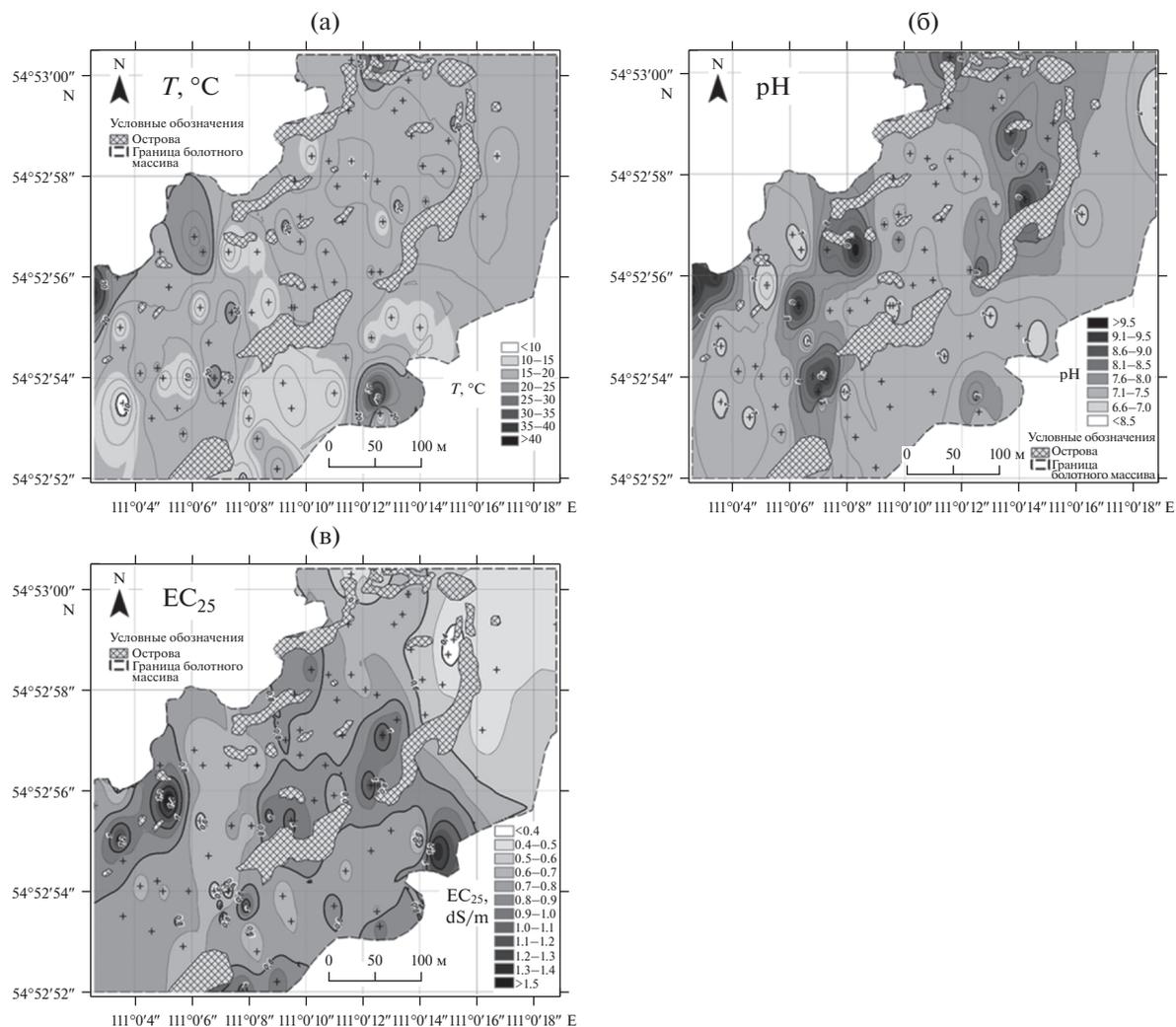


Рис. 2. Площадное распределение температуры (а), рН (б) и EC_{25} (в) вод восточной части Кучигерского болотного массива.

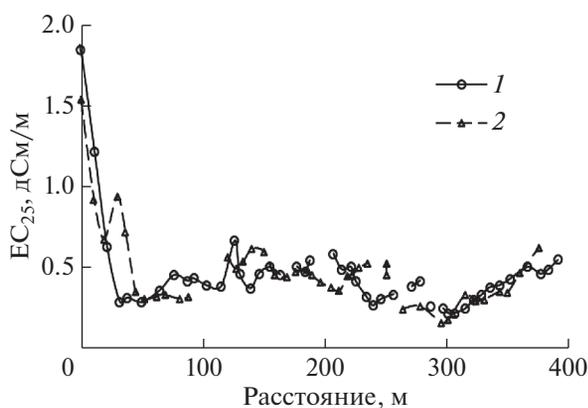


Рис. 3. Изменение удельной электропроводности болотных вод EC_{25} вдоль поперечных профилей (2 выборочных примера) через болотный массив. Направление профилей — с юго-востока от аллювиальной равнины (0 м) на северо-запад к делювиальному подгорному шлейфу (около 400 м). Разрывы на кривых соответствуют островам в болотном массиве.

составляя более 4–5 дСм/м в 50% случаев. Это способствует накоплению легкорастворимых солей в болотных почвах с образованием солевых корочек на поверхности кочек.

Пространственное распределение a_{Na} (рис. 5а) аналогично распределению EC_{25} за счет преобладания натрия в составе катионов и высокой связи между EC_{25} и a_{Na} : $EC_{25} = 0.2378 + 0.13a_{Na}$, $n = 122$, $R^2 = 0.79$, $F = 550$, оба коэффициента регрессии значимы. Наименьшие значения a_{Na} наблюдались в самом начале болотного массива на востоке, куда периодически поступают воды поверхностного стока со склонов Баргузинского хребта. Далее в юго-западном направлении общего уклона местности, составляющего около 0.005, характерно пятнистое (очаговое) распределение величин a_{Na} с локальными максимумами, расположенными поблизости от берега аллювиальной равнины или выпуклых островов в болотном массиве (рис. 5а).

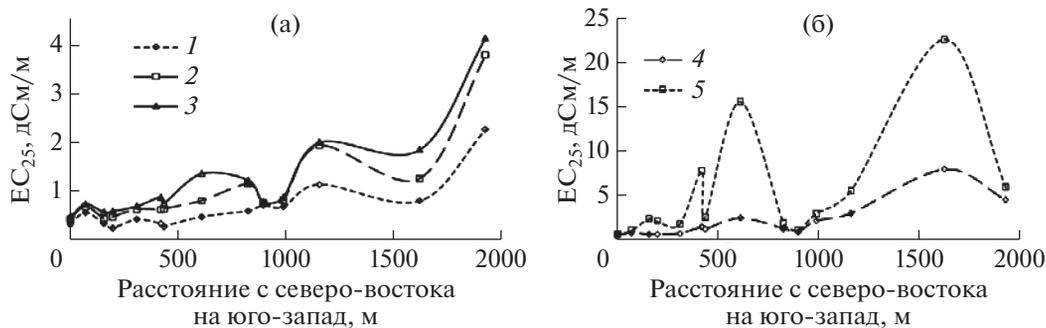


Рис. 4. Изменение минимума (1), нижнего квартиля (2), медианы (3), верхнего квартиля (4) и максимума (5) удельной электропроводности EC_{25} в водах болотного массива в направлении общего уклона местности от верховьев на северо-востоке вниз по течению ручья. Горячие Кучигерские источники расположены на отрезке от 200 до 300 м.

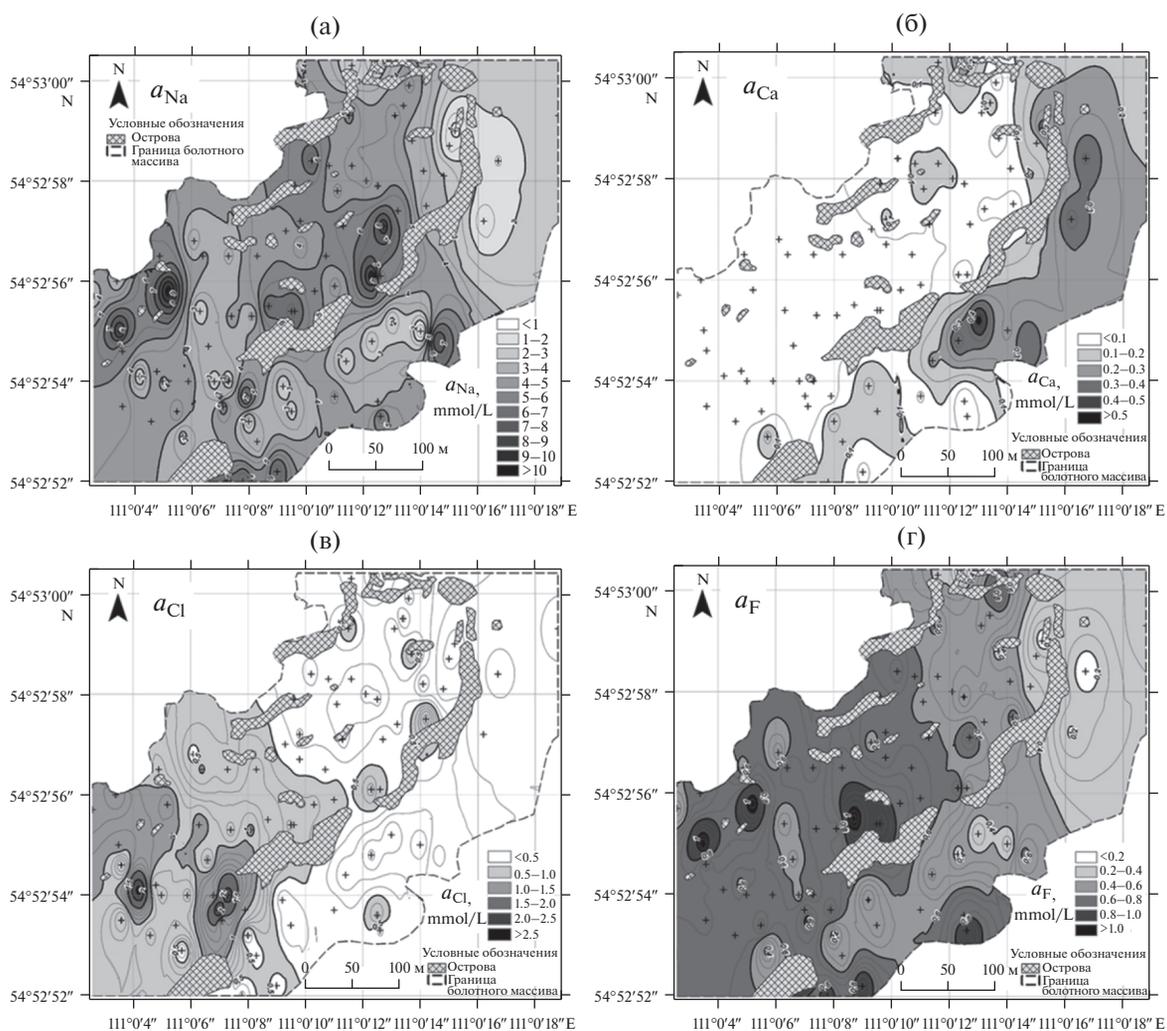


Рис. 5. Площадное распределение активности ионов натрия (a_{Na}) (а), кальция (a_{Ca}) (б), хлорид-ионов (a_{Cl}) (в) и фторид-ионов (a_F) (г) в восточной части Кучигерского болотного массива.

Картина распределения активности хлоридов (рис. 5в) и фторидов (рис. 5г) в болоте в общих чертах похожа на таковую для EC_{25} и a_{Na} . Наименьшие значения a_{Cl} и a_F отмечались в самой восточной ча-

сти массива, средние значения – в области основной разгрузки горячих Кучигерских источников, и наибольшие значения – ближе к береговой линии болота с аллювиальной равниной или с островами.

Воды, временно застаивающиеся в вогнутых поверхностях аллювиальной равнины после обильных дождей, отличались более высокими значениями удельной электропроводности. В 75% случаев EC_{25} варьировало в диапазоне 1.32–6.20 дСм/м. Это связано с растворением дождевыми водами солевой корки, появившейся на поверхности почвы особенно обильно на выпуклых элементах микрорельефа в засушливый период в условиях капиллярной подпитки растворами от близко расположенных (0.8–1.5 м) грунтовых вод. После высыхания обширных луж, на кочках и на поверхности микродолин между ними вновь кристаллизуются светлые солевые корочки. По нашим данным и данным (Вилор и др., 2915), кристаллы солей представлены мирабиллитом. На космическом снимке (рис. 1), сделанном в сухой период, отчетливо видны белые ареалы, поверхность которых покрыта тонкими солевыми корками.

Грунтовые воды, вскрытые в местах заложения почвенных разрезов на аллювиальной равнине и некоторых островах в болотном массиве, характеризовались наибольшим варьированием большинства измеренных показателей (табл. 1).

Реакция среды изменялась от сильноокислой (рН 4.13) до сильнощелочной (рН 9.78). Это обусловлено разнообразием окислительно-восстановительных условий и накоплением пирита в аллювиальных отложениях под болотом и на равнине. Пирит в исследованных объектах образовался в восстановительных сильнощелочных условиях при выделении сероводорода в результате сульфатредукции. При окислении пирита происходит образование серной кислоты, что вызывает заметное понижение рН (Acid sulphate soils, 1973).

70% исследованных проб грунтовых вод имели $EC_{25} > 1$ дСм/м, т.е., как правило, содержали больше растворимых солей, чем изливающиеся подземные и болотные воды. Эта тенденция сопровождалась увеличением доли проб с $a_{Na} > 5$ ммоль/л (80%) и $a_{Cl} > 1$ ммоль/л (50%). Измерение активностей Ca^{2+} и F^- показало, что грунтовые воды не насыщены по флюориту ($ПА/ПР_{CaF_2} < 0.6$).

ВЫВОДЫ

1. Удельная электропроводность в водах р. Индихэн и ручья Безымянного, являющегося его притоком, после поступления в них подземных термальных вод возле дер. Кучигер увеличивается приблизительно в 2 раза с 0.17–0.2 до 0.32–0.39 дСм/м. При этом в составе речной воды резко увеличивается активность ионов натрия с 0.01 ммоль/л в горной части течения до 0.2–1.5 ммоль/л ниже области разгрузки гидротерм.

2. Возле дер. Кучигер помимо горячих (30–45°C) родников, которые используются в бальнеологических целях, существует большое число теплых и холодных источников (грифонов) подземных вод. Основная их часть разбросана по территории болотного массива, где обнаружено 44 источника, остальные – вдоль р. Индихэн (7 источников). В болотном массиве над источниками подземных вод сформированы большие (размер > 1.5 м) мочажины, дно которых покрыто бактериальным матом разного цвета, прорванным в разных местах воронками выхода вод и газов.

3. Горячие родники имеют узкий диапазон изменения состава: EC_{25} 0.5–0.7 дСм/м, рН 9.5–9.8, a_{Na} 3.55–4.47 ммоль/л, a_{Ca} 0.008–0.019 ммоль/л, a_{Cl} 0.7–1.9 ммоль/л, a_F 0.48–0.79 ммоль/л, и не насыщены по флюориту ($ПА/ПР_{CaF_2}$ 0.07–0.22). Для теплых и холодных источников характерен более широкий диапазон изменения измеренных показателей воды, отражающий их разнообразие.

4. Эмпирические статистические распределения EC_{25} и активностей измеренных ионов различно для источников подземных вод и болотных вод не могут быть аппроксимированы нормальным или логнормальным законом распределения. Для их характеристики использованы непараметрические показатели.

5. Пространственное распределение показателей поверхностных вод в Кучигерском болотном массиве, в который поступают подземные воды, имеет три особенности. Первая из них – пятнистый характер распределения в связи с неравномерным расположением грифонов и, по-видимому, степени проточности болотных вод. Вторая особенность – тенденция постепенного увеличения основных статистических непараметрических показателей EC_{25} , a_{Na} , a_{Cl} , a_F и, наоборот, уменьшение таковых a_{Ca} в направлении сверху вниз по общему уклону местности за счет поступления ультрапресных вод поверхностного стока со склонов Баргузинского хребта, их смешения с изливающимися подземными водами и постепенного упаривания болотных вод в условиях замедленного их движения. Третья особенность – тенденция увеличения EC_{25} , a_{Na} , a_{Cl} , a_F возле береговой линии болота на контакте с аллювиальной равниной (на юге) и островами в самом болотном массиве.

Работа выполнена по теме бюджетного проекта № АААА–А17–117011810038–7 и финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-04-00454 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Агрохимические методы исследования почв* (1975) М.: Наука, 656 с.
Аринушкина Е.В. (1970) Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 487 с.

- Ахманов Г.Г., Хлыстов О.М., Соловьева М.А., Ефремов В.Н., Видищева О.Н., Мащини А., Кудаев А.А., Буланова И.А., Барымова А.А., Гордеев Е.К., Деленгов М.Т., Егошина Е.Д., Сорокоумова Я.В., Понимаскин П.О. (2018) Открытие новой гидратоносной структуры на дне Байкала. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология.* (5), 111-116.
- Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. (1968) Азотные термы СССР. М.: Геоминвод, 120 с.
- Басков Е.А., Суриков С.Н. (1989) *Гидротермы Земли*. Л.: Недра, 243 с
- Вилор Н.В., Андрулайтис Л.Д., Зарубина О.В., Данилов Б.С. (2015) Геохимия сейсмоактивных региональных разломов (Байкальская рифтовая зона, Восточная Сибирь). *Геохимия* (1), 64-82.
- Vilor N.V., Andrulajtis L.D., Zarubina O.V., Danilov B.S. (2015) Geochemistry of Seismoactive Regional Faults: Baikal Rift Zone, East Siberia. *Geochem. Int.* 53(1), 60-77.
- Геннадиев А.Н., Гептнер А.Р., Жидкин А.П., Чернянский С.С., Пиковский Ю.И. (2007) Экзотемпературные и эндотемпературные почвы Исландии. *Почвоведение* (6), 661-675.
- Гольдфарб И.Л. (1996) Влияние гидротермальной деятельности на условия формирования и морфологический облик почв (на примере основных гидротермальных систем Камчатки). *Почвоведение* (12), 1413-1419.
- Гольдфарб И.Л. (2005) Влияние гидротермального процесса на почвообразование (на примере Камчатки). Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. М., 25 с.
- Дзюба А.А., Кулагина Н.В., Абидаева Т.И., Черных А.Л. (2002) Минеральные озера Баргузинско-Чивыркуйского перешейка. *География и природные ресурсы* (2), 61-67.
- Дмитриев Е.А. (1995) *Математическая статистика в почвоведении*. М.: Изд-во МГУ, 320 с.
- Жамбалова А.Д. (2018) Засоленные почвы зон разломов Кучигерских гидротерм и их геохимические особенности. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Улан-Удэ, 22 с.
- Завадская А.В., Семенов И.Н., Крупская В.В., Закусин С.В., Паничева Д.М. (2017) Трансформация почвенного и растительного покровов термальных экосистем под действием температурного фактора (на примере длины реки Гейзерной, Кроноцкий заповедник). *Труды Кроноцкого гос. природного заповедника* 5, 26-39.
- Замана Л.В. (1988) *Мерзлотно-гидрогеологические и мелiorативные условия Баргузинской впадины*. Новосибирск: Наука, 126 с.
- Замана Л.В. (2014) Гидрохимия минерального источника Уга-Булаг (Западное Забайкалье). *Вода: химия и экология* (11), 3-9.
- Замана Л.В. (1992) Гидрогеохимические аномалии фтора в Забайкалье. *Геохимия* (2), 228-237.
- Замана Л.В. (1990) Фторидные воды Забайкалья. *ДАН СССР* 315 (5), 1230-1233.
- Замана Л.В., Аскарлов Ш.А. (2018) Минеральные равновесия азотных терм Баунтовской группы и минералообразование в их цианобактериальных матах (Байкальская рифтовая зона). *Геологическая эволюция взаимодействующих воды с горными породами Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием* (Под ред. Замана Л.В., Шварцев С.Л.). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 406-410. <https://doi.org/10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-406-410>
- Исаев В.П. (2006) Природные газы Баргузинской впадины. Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 220 с.
- Исаев В.П. (2016) Перспективы нефтегазоносности межгорных впадин Бурятии. Новосибирск: Академическое изд-во "ГЕО", 165 с.
- Калмычков Г.В., Егоров А.В., Кузьмин М.И., Хлыстов О.М. (2006) Генетические типы метана озера Байкал. *ДАН.* 4146 (6), 1462-1465.
- Касимов Н.С. (1980) Геохимия ландшафтов зон разломов (на примере Казахстана). М.: Изд-во Моск. ун-та, 119 с.
- Клешева Е.А. (2010) Индикационные особенности растений юга Сибири по отношению к фактору увлажнения почвы. *Экология* (6), 425-431.
- Конторович А.Э., Каширцев В.А., Москвин В.И., Бурштейн Л.М., Земская Т.И., Костырева Е.А., Калмычков Г.В., Хлыстов О.М. (2007) Нефтегазоносность отложений озера Байкал. *Геология и геофизика* 48 (12), 1346-1456.
- Корнблюм Э.А., Михайлов И.С., Ногина Н.А., Таргульян В.О. (1982) Базовые шкалы свойств морфологических элементов почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 55 с.
- Костюг Д.Н., Геннадиев А.Н. (2014) Почвы и почвенный покров долины гейзеров *Почвоведение* (6), 643-653.
- Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Гелетий В.Ф., Гнилуша В.А., Горегляд А.В., Хахаев Б.Н., Певзнер Л.А., Кавваи Т., Йошида Н., Дучков А.Д., Пономарчук В.А., Конторович А.Э., Бажин Н.М., Махов Г.А., Дядин Ю.А., Кузнецов Ф.А., Ларионов Э.Г., Манакоев А.Ю., Смоляков Б.С., Мандельбаум М.М., Железняков Н.К. (1998) Первая находка газогидратов в осадочной толще озера Байкал. *ДАН* 362 (4), 541-543.
- Логачев Н.А. (2003) История и геодинамика Байкальского рифта. *Геология и геофизика.* 44 5), 391-406.
- Ломоносов И.С. (1974.) *Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны*. Новосибирск: Наука, 168 с.
- Лунина О.В., Гладков А.С., Неведрова Н.Н. (2009) Рифтовые впадины Прибайкалья: тектоническое строение и история развития. Новосибирск: Академическое изд-во "Гео", 316 с.
- Лысак С.В. (2002) Тепловой поток в зонах активных разломов на юге Восточной Сибири. *Геология и геофизика* 43(8), 791-803.
- Лысак С.В. (1988) *Тепловой поток континентальных рифтовых зон*. Новосибирск: Наука, 200 с.
- Малышев Л.И. (1984) *Особенности и генезис флоры Сибири (Предбайкалье и Забайкалье)*. Новосибирск: Наука, 264 с.
- Методы изучения лесных сообществ (2002) СПб.: НИИХимии СПбГУ, 240 с.
- Найданов Б.Б., Бадмаева Н.К., Аненхонов О.А., Пыхалова Т.Д. (2010) Галофитная растительность Западного Забайкалья: Флора и синтаксономия. *Растительный мир Азиатской России.* 2(6). 66-72.
- Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д., Данилова Э.В., Брянская А.В., Бурюхаев С.П., Гармаев Е.Ж., Горленко В.М., Дагурова О.П., Дамбаев В.Б., Зайцева С.В., Замана Л.В.,

- Хахинов В.В., Татаринцов А.В. (2011) Геохимическая деятельность микроорганизмов Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск: Академическое изд-во "Гео", 302 с.
- Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Чернявский М.К. (2013) Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны. *Геология и геофизика* (5), 647-664.
- Полевой определитель почв России (2008). М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 182 с.
- Почвы Баргузинской котловины* (1983). Новосибирск: Наука, 270 с.
- Плюснин А.М. (2015) Минеральные и термальные воды Байкальской рифтовой зоны: геологические условия формирования, химический и изотопный состав. *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы 2-ой Всеросс. научн. конф. с междунар. участием, 6–11 сентября 2015 г.* Владивосток: Дальнаука, 83–90.
- Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Чернявский М.К. (2013) Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны. *Геология и геофизика* (5), 647-664.
- Разумова В.Н. (1977) *Древние коры выветривания и гидротермальный процесс*. М.: Наука, 156 с.
- Самкова Т.Ю., Рылова С.А., Кляпицкий Е.С. (2016) Пространственная неоднородность термального поля и ее отражение в структуре растительного покрова юго-восточного участка Больше-Банного месторождения (Южная Камчатка). *Вестник Краунц. Науки о Земле* 3 (31), 18-27.
- Семенков И.Н., Завадская А.В., Крупская В.В., Закусин С.В., Клинок Г.В., Паничева Д.М. (2017) Трансформация почвенного и растительного покрова в местах разгрузки гидротермальных вод долины реки Гейзерной (Кроноцкий государственный заповедник). *Почвоведение: горизонты будущего: Материалы докл. первой открытой конф. молодых ученых, посвященной 90-летию института* (Под ред. Козлова Д.Н.), М.: Почвенный институт В.В. Докучаева, 24-28.
- Серебряков И.Г. (1962) *Экологическая морфология растений. Жизненные формы покрытосеменных и хвойных*. М.: Высш. школа, 377 с.
- Серебряков И.Г. (1964) Жизненные формы высших растений и их изучение. *Полевая геоботаника*. 3. 146-205.
- Солнцева Н.П., Гольдфарб И.Л. (1994) Геохимические особенности ландшафтов современных парогидротермальных месторождений Камчатки (на примере Паужетского месторождения). *Вестник Московского университета. Серия 5. География* (2), 65-73.
- Татаринцов А.В., Яловик Л.И., Канакин С.В. (2016) Особенности формирования и минеральные ассоциации литокомплексов грязевых вулканов на юге Восточной Сибири. *Вулканология и сейсмология*. (4), 34-49.
- Толмачев А.И. (1974) Введение в географию растений. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 244 с.
- Трошин Ю.П., Ломоносов И.С. (2005) Химический состав и условия формирования современных гидротерм центральной части Байкальской рифтовой зоны. *География и природные ресурсы* (2), 39-46.
- Трошин Ю.П., Ломоносов И.С., Брюханова Н.Н. (2008) Условия формирования рудно-геохимической специализации современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. *Геология и геофизика* 49(3), 226-234.
- Убугунов В.Л., Хитров Н.Б., Убугунова В.И., Жамбалова А.Д., Рупышев Ю.А., Аюшина Т.А., Парамонова А.Е., Цыремпилов Э.Г., Насатуева Ц.Н. (2018) Эндогенный фактор и морфогенетическое строение почв в зоне влияния Кучигерских гидротерм (Байкальская рифтовая зона, север Баргузинской котловины). *Природа внутренней Азии. Nature of Inner Asia* (4), 54-72.
- Убугунов В.Л., Хитров Н.Б., Чижикова Н.П., Убугунова В.И., Варламов Е.Б., Жамбалова А.Д., Четчетко Е.С. (2018) Свойства и минералогический состав темноугусовой квазиглеевой солончаковой солонцеватой криотурбированной мерзлотной почвы Баргузинской котловины (Бурятия). *Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева* (91), 62-94.
- Убугунов В.Л., Убугунова В.И., Чижикова Н.П., Варламов Е.Б., Хитров Н.Б., Жамбалова А.Д. (2017) Солонцы зон тектонических разломов севера Баргузинской котловины (Бурятия, Россия). *Природа Внутренней Азии. Nature of Inner Asia* 2(3), 38-48.
- Ульзетуева И.Д., Хахинов В.В. (2011) Гидрохимическая характеристика минеральных источников Юго-Западного Забайкалья. *Водные ресурсы* 38(5), 585-592.
- Ульзетуева И.Д., Хахинов В.В., Будаева В.С., Ванжилов А.Ю. (2015) Исследование минеральных источников кремнистого состава Баргузинской долины. *Вестник БГУ* (3), 70-72.
- Функционирование субарктической гидротермальной экосистемы в зимний период (2011) (Под ред. Боголицына К.Г., Болотова И.Н.), Екатеринбург: УрО РАН, 252 с.
- Хитров Н.Б., Убугунов В.Л., Убугунова В.И., Рупышев Ю.А., Аюшина Т.А., Жамбалова А.Д., Цыремпилов Э.Г., Парамонова А.Е., Насатуева Ц.Н. (2019) Морфологическое строение почв в ближайшей зоне влияния Кучигерских гидротерм (Баргузинская котловина). *Почвоведение* (12), 1430-1453.
- Хлыстов О.М. (2006) Новые находки газовых гидратов в донных осадках озера Байкал. *Геология и Геофизика* 47(8), 979-981.
- Хлыстов О.М., Минами Х., Хакикубо А., Ямашита С., Батист М. Де, Наудс Л., Хабуев А.В., Ченский А.Г., Губин Н.А., Воробьева С.С. (2017) Возраст грязевулканической брекчии вулканов Академического хребта озера Байкала. *Геодинамика и тектонофизика* 8 (4), 923-932.
- Чернявский М.К. (2006) Геоэкологические особенности термальных источников Баргузинского Прибайкалья и использование их в бальнеологических целях. Автореф. дис. ... канд. географ. наук. Улан-Удэ, 22 с.
- Чернявский М.К., Плюснин А.М., Дорошкевич С.Г., Будаев Р.Ц. (2018) *Рекреационно-бальнеологические особенности северо-восточной части Баргузинской котловины. География и природные ресурсы* (2), 63-72. Шварцев С.Л. (1998) *Гидрогеохимия зоны гипергенеза*. М., Недра, 666 с.
- Шварцев С.Л., Замана Л.В., Плюснин А.М., Токаренко О.Г. (2015) Равновесие азотных терм Байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как основа для выявления механизмов их формирования. *Геохимия* (8), 720-733.

- Shvartsev S.L., Zamana L.V., Plyusnin A.M., Tokarenko O.G. (2015) Equilibrium of nitrogen-rich spring waters of the Baikal rift zone with host rock minerals as a basis for determining mechanisms of their formation. *Geochem. Int.* **53**(8), 713-725.
- Шеляг-Сосонко Ю.Р. (1978) Очерк флоры и растительности Ялтинского горно-лесного государственного заповедника. *Ботанический журнал* **63**(10), 1430-1439.
- Эллис А.Дж. (1982) *Исследованные геотермальные системы. Геохимия гидротермальных рудных месторождений*. М.: Мир, 497-534.
- Юрцев Б.А. (1968) *Флора Сунтар-Хаята: проблемы истории высокогорных ландшафтов северо-востока Сибири*. Л.: Наука, 235 с.
- Acid sulphate soils. (1973) *Proceedings of the International symposium on acid sulphate soils. 13-20 August, 1972, Wageningen, The Netherlands*. International Institute for land reclamation and improvement, **45**, 295 p.
- Armstrong D.C. (1995) Acid sulphate alteration in a magmatic hydrothermal environment, Barton Peninsula, King George Island, Antarctica. *Mineralogical Magazine* (59), 429-441.
- Bockheim J.G., Ballard T.M. (1975) Hydrothermal soils of the crater of Mt. Baker. *Soil Sci. Soc. Am. Proc* **39**, 997-1001.
- Bragin I.V., Chelnokov G.A., Chudaev O.V. (2016) Geochemistry of thermal waters of continental margin of far east of Russia. *Acta Geol. Sinica* **90**(1), 276-284.
- Burns B. (1997) Vegetation change along a geothermal stress gradient at the Te Kopia steamfield. *Royal Soc. New Zealand* **27**, 279-293.
- Byrdina S., Grandis H., Sumintadireja P., Caudron C., Syahbana D.K., Naffrechoux E., Gunawan H., Suantika G., Vandemeulebrouck J. (2018) Structure of the acid hydrothermal system of Papandayan volcano, Indonesia, investigated by geophysical methods. *Volcanology Geothermal* **358**, 77-86.
- De Batist M., Klerkx J., Van Rensbergen P., Vanneste M., Poort J., Golmshtok A., Kremlev A., Khlystov O., Krinitsky P. (2002) Active Hydrate Destabilisation in Lake Baikal, Siberia? *Terra Nova*. **14**(6), 436-442.
- Chelnokov G., Bragin I., Kharitonova N., Chelnokova B. (2015) Hydrochemistry of low-temperature thermal water of Primorye region (Russia) and environmental implications. *Water Res. and Hydraulic Engineering* **3**, 95-98.
- Cross D. (1963) Soils and geology of some hydrothermal eruptions in the Waiotapu District. *New Zealand J. Geol. Geoph.* **6**, 70-87.
- Guidelines for soil description* (2006) Fourth edition. FAO. Rome, 97 p.
- Gwynn M., Allis R., Hardwick C., Hill J., Moore J.A. (2016) New Look at the Thermal Regime Around Roosevelt Hot Springs, Utah. *GRC Transactions* **40**, 551-558.
- Helvachi C. (2004) Hydrogeochemical and hydrogeological integration of thermal waters in the Emet area (Kutahya, Turkey). *Appl. Geochem* **1**, 105-118.
- IUSS Working Group WRB. 2015. *World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106*. FAO, Rome. 192 p.
- Khlystov O.M., De Batist M., Shoji H., Hachikubo A., Nishio S., Naudts L. (2013) Gas hydrate of Lake Baikal: Discovery and varieties. *Asian Earth Sci.* **62**, 162-166.
- Lloyd E.F. (1959) The hot springs and hydrothermal eruptions of Waiotapu. *New Zealand J. Geol. Geoph* **2**- 141-176.
- Maussen K., Villacorte E., Rebadulla R.R., Maximo R.P., Debaille V., Bornas Ma.A., Bernard A. (2018) Geochemical characterization of Taal volcano-hydrothermal system and temporal evolution during continued phases of unrest (1991-2017). *Volcanology Geothermal Res* **352**, 38-54.
- Neale C.M.U., Jaworowski C., Heasler H., Sivarajan S., Masih A. (2016) Hydrothermal monitoring in Yellowstone National Park using airborne thermal infrared remote sensing. *Remote Sensing Environ* **184**, 628-644.
- Pimenov N.V., Pimenov G.V., Kalmychkov M.B. Viryasov (2014) Microbial oxidation of methane in the sediments of central and southern Baikal. *Microbiology* **83** (6), 773-781.
- Rodman A.W., Shovic H.F., Thoma D. (1996) Soils of Yellowstone National Park. Yellowstone Center for Resources, Yellowstone National Park, Wyoming, YCR-NRSR-96-2. 324.
- Schoen R., White D.E., Hemley J.J. (1974) Argillization by descending acid at Steamboat Springs, Nevada. *Clays and Clay Minerals* **22**, 1-22.
- Stoffregen R. (1987) Genesis of Acid-Sulfate Alteration and Au-Cu-Ag Mineralization at Summitville. *Colorado. Economic Geology* **82**, 1575-1591.
- Trettin C.C., Bartelli L.J. (1982) Characterization of Soils in Yellowstone National Park. *University of Wyoming National Park Service Research Center Annual Report* **6** (25), 133-136.
- Van Rensbergen P., De Batist M., Klerkx J., Hus R., Poort J., Vanneste M., Granin N., Khlystov O., Krinitsky P. (2002) Sublacustrine mud volcanoes and methane seeps caused by dissociation of gas hydrates in Lake Baikal. *Geology* **30** (7), 631-634.
- Vucetich C.G., Wells N. (1978) Soils, agriculture, and forestry of Waiotapu Region, Central North Island, New Zealand (Guthrie, Waiotapu, Rerewhakaaitu, Atiamuri, Reporoa Districts). *New Zealand Soil Bureau Bulletin* **31**, 100 p.
- Wilson G.W., Fredlund D.G., Barbour S.L. (1997) The effect of soil suction on evaporative fluxes from soil surfaces. *Can. Geotechnical J.* **34**, 145-155.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛУНИТА И НАТРОАЛУНИТА (ПО КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ)

© 2022 г. Л. П. Огородова^{а, *}, Ю. Д. Гриценко^{а, b}, М. Ф. Вигасина^а,
Л. В. Мельчакова^а, Д. А. Ксенофонтов^а

^а Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
Ленинские Горы, Москва, 119991, Россия

^б Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

*e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 28.07.2021 г.

Принята к публикации 04.10.2021 г.

Методами порошковой рентгенографии, инфракрасной спектроскопии, электронно-микронного и термического анализов проведено исследование природного образца алунита состава $K_{0.6}Na_{0.4}Al_3(SO_4)_2(OH)_6$. Методом расплавной калориметрии растворения на микрокалориметре Кальве “Setaram” (Франция) определена энтальпия образования изученного алунита из элементов $\Delta_f H^0(298.15\text{ K}) = -5149 \pm 13$ кДж/моль. Рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса образования конечных членов ряда алунит $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ – натроалунит $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$: -5164 ± 13 и -4651 ± 13 , -5127 ± 13 и -4615 ± 13 кДж/моль соответственно.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, термический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия образования, алунит, натроалунит

DOI: 10.31857/S001675252206005X

ВВЕДЕНИЕ

Алунит в соответствии с предложенной в (Baulliss et al., 2010) номенклатурой является членом алунитовой надгруппы с общей формулой

$DG_3(TX_4)_2X'_6$, где D – четырех-, трех-, двух-, одновалентный катион или вакансия; G – трехвалентный катион; T – шести- или пятивалентный катион; X и X' – O, (OH), возможно, F или H_2O . В собственно алуните позицию D занимает K, позицию G – Al, позиции TX_4 и X' – анион SO_4^{2-} и OH-группа соответственно. Замещение алюминия трехвалентным железом приводит к образованию непрерывной серии твердых растворов алунит $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ – ярозит $KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$; Na-K изоморфизм (ряд натроалунит $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ – алунит $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) ограничен из-за значительного различия размеров катионов калия и натрия (радиусы соответственно 1.33 и 0.95 Å), однако, как показано в работе (Stoffregen et al., 2000) синтез при температурах выше 350°C приводит к полной смешимости в ряду алунит – натроалунит, с понижением температуры можно ожидать явления распада. Диаграмма составов природного алунита, представленная в (Lerouge et al., 2006), демонстрирует отсутствие в природе образцов

алунита с содержанием менее ≈25% калиевого компонента. Алунит кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственная группа $R3m$, $Z = 3$. В кристаллической структуре алунита K имеет координационное число 12 и окружен шестью атомами кислорода и шестью гидроксильными группами, Al находится в октаэдрической координации и окружен четырьмя гидроксил-ионами и двумя атомами кислорода из сульфатных групп.

Алунит образуется в близповерхностных условиях в интервале температур 15–400°C в низкотемпературном гидротермальном процессе, под воздействием на глиноземистые породы сернокислых вод, полученных при разложении пирита, или сольфатарной деятельности в вулканических областях. Также алунит характерен для зоны окисления сульфидных месторождений.

Алунитовые руды, содержащие алюминий, серу и щелочные металлы, используются для извлечения из них всех полезных составляющих. В некоторых странах эти руды перерабатываются на квасцы и сульфат калия. В России добыча алунита ведется в Забайкалье, Амурской области, на Урале. Месторождения алунитовой породы обнаружены в Азербайджане, Казахстане, Узбекистане.

не, Украине, США, Италии, Испании, Франции, Австралии, Китае.

Залежи белой глины и алунита с помощью орбитального спутника “Марс Экспресс” были обнаружены на Марсе, эти данные в соответствии с условиями образования земного алунита могут указывать на возможное существование в прошлом богатых алюминием кислых соленых марсианских вод (Сагг, 1996; Benison, 2016; Ehlmann et al., 2016). Изучение геологической истории нашей соседней планеты возможно с применением термодинамического моделирования условий минералообразования, что, в свою очередь, требует надежных термодинамических констант минералов, обнаруженных на марсианской поверхности, в том числе минералов группы алунита (алунита, натроалунита, ярозита, натроярозита и др.).

Основная масса проведенных физико-химических исследований алунита посвящена изучению его синтетических аналогов. В работах (Brophy et al., 1962; Parker, 1962; Serna et al., 1986; Stoffregen, Alpers, 1992; Stoffregen et al., 2000; Frost et al., 2006a; Küçük, Yıldız, 2006; Majzlan et al., 2006; Toumi, Tlili, 2008; Murphy et al., 2009; Jones, 2017) представлены результаты рентгенографического изучения; в работах (Serna et al., 1986; Bishop, Murad, 2005; Frost et al., 2006b; Frost, Wain, 2008a; Toumi, Tlili, 2008; Murphy et al., 2009; Maubec et al., 2012; Henry et al., 2013; Сергеева, 2019) – результаты КР- и ИК-спектроскопии. Термические и термogrавиметрические исследования выполнены авторами публикаций (Arazi, Krenkel, 1970; Bohmhammel et al., 1987; Küçük, Yıldız, 2006; Frost et al., 2006b; Frost, Wain, 2008b; Zema et al., 2012). Информация же о термодинамических свойствах алунита весьма немногочисленна. Имеется единственная экспериментальная калориметрическая работа, в которой в 1947 году методом растворения в 0.2N растворе КОН получена величина энтальпии образования синтетического основного сульфата калия и алюминия из элементов (-5169.7 ± 1.9 кДж/моль (Kelley et al., 1947)). Впоследствии эти данные были пересчитаны Хемингуэем и Роби (Hemingway, Robie, 1995) и включены в созданный ими справочник по термодинамическим свойствам минералов (-5176.5 ± 2.4 кДж/моль (Robie, Hemingway, 1995)). Рассчитанная по измеренной на калориметре энтальпии реакции разложения синтетического образца алунита в работе (Bohmhammel et al., 1987) величина $\Delta_f H(298.15 \text{ K})$, равная $-5026.24 \pm \pm 30$ кДж/моль, значительно отличается от приведенных выше значений. В работах (Gaboreau, Vieillard, 2004; Valero et al., 2012) представлены оцененные значения энтальпии и энергии Гиббса образования алунита. Авторами (Kelley et al., 1947; Hemingway, Robie, 1995) была измерена низкотемпературная теплоемкость синтетического

алунита и рассчитано значение стандартной энтальпии.

В настоящей работе представлены результаты калориметрического изучения природного образца алунита с целью определения его энтальпии образования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образца

Для исследований был выбран алунит (месторождение Заглик, Азербайджан) из коллекции кафедры минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Образец представлен плотным однородным скрытокристаллическим агрегатом алунита светло-бежевого цвета с тусклым матовым блеском.

Рентгенографическое изучение было выполнено на порошковом дифрактометре “STOE-STADI MP” (Германия) с изогнутым Ge (III) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 0.178897 \text{ \AA}$). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по углу 2Θ с шириной канала 0.02° . Рентгендифракционный спектр образца (рис. 1) соответствует спектру алунита согласно базам данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01.072.1630), RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; карточка № R070448) и MINCRYST (Crystallographic and Crystallochemica Database for Minerals and their Structural Analogues, карточка № 7140).

ИК-спектроскопические исследования (FTIR) были выполнены на Фурье-спектрометре “ФСМ 1201” (Россия) в режиме пропускания на воздухе при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} с точностью $\pm 2 \text{ см}^{-1}$. Образцы были приготовлены в виде суспензий порошка минерала (3–5 мг) в вазелиновом масле и наносились на пластинку из бромида калия, в качестве образца сравнения использовалась та же пластинка из KBr до нанесения на нее минеральной суспензии.

Описание спектра исследованного образца алунита (рис. 2) может быть выполнено на основании результатов работ (Toumi, Tlili, 2008; Сергеева, 2019), в которых представлены ИК-спектры, схожие со спектром, полученным в настоящей работе. Полосы поглощения алунита группируются в трех спектральных диапазонах с примерными границами: 3200–3600, 900–1300 и 400–750 см^{-1} . В высокочастотной спектральной области зарегистрирована одна очень интенсивная симметричная полоса поглощения с максимумом при 3476 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям гидрок-

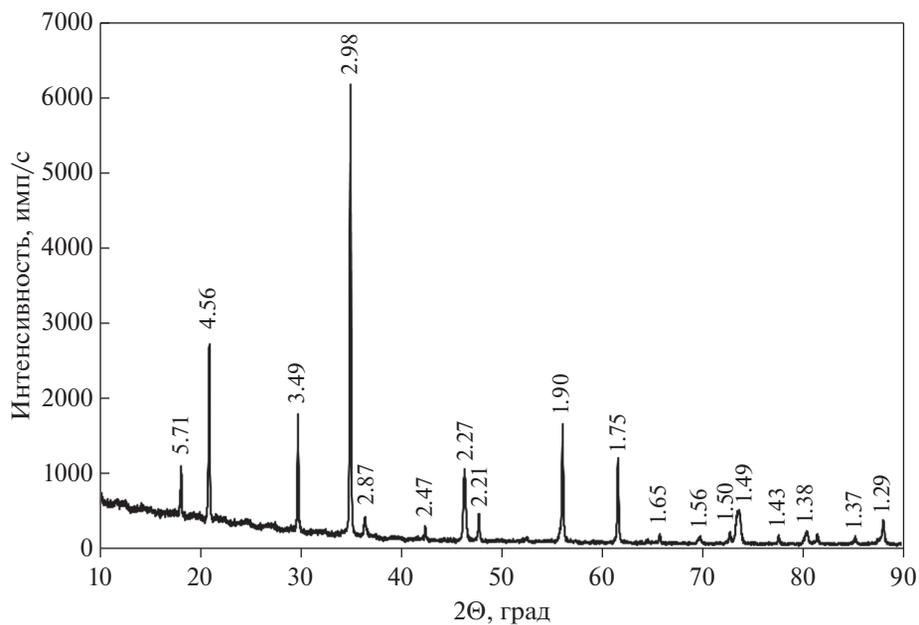


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма изученного алуниита, межплоскостные расстояния указаны в Å.

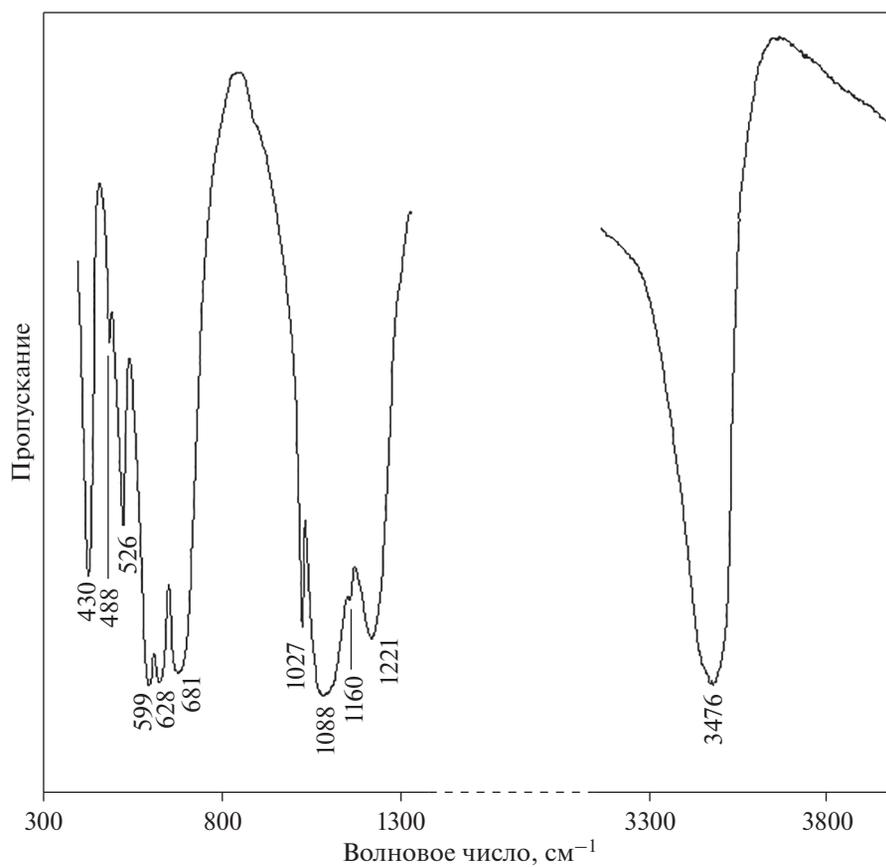


Рис. 2. Спектр ИК-поглощения изученного алуниита.

сильных групп. Отсутствие дополнительных компонент у этой полосы указывает на то, что ОН-группы занимают эквивалентные кристаллографические позиции. Спектральный диапазон 900–1300 см⁻¹ содержит широкую интенсивную полосу с четырьмя компонентами, которым можно дать следующие отнесения: интенсивные полосы при 1221 и 1088 см⁻¹ приписываются трижды вырожденным антисимметричным валентным колебаниям ν_3 аниона SO_4^{2-} ; слабоинтенсивное плечо при 1160 см⁻¹ относят к обертому либрационным колебаниям гидроксильных групп $2\gamma(\text{OH})$; узкая полоса средней интенсивности при 1027 см⁻¹ приписывается симметричным валентным колебаниям ν_1 аниона SO_4^{2-} . Особенность спектральной области 400–750 см⁻¹ заключается в том, что здесь проявляются полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям AlO_6 -октаэдров, деформационным и валентным колебаниям SO_4 -тетраэдров и либрационным колебаниям гидроксильных групп. Перекрытие полос создает трудности при точном отнесении полос поглощения. С учетом этого факта отнесение полос может быть следующим: интенсивная полоса с максимумом при 681 см⁻¹ приписывается деформационной моде ν_4 аниона SO_4^{2-} и трижды вырожденной деформационной моде ν_3 AlO_6 -октаэдра; полосу поглощения при 628 см⁻¹ связывают также с деформационной модой ν_4 аниона SO_4^{2-} и трижды вырожденной деформационной модой ν_3 AlO_6 -октаэдра; полоса при 599 см⁻¹ приписывается колебанию ν_3 AlO_6 -октаэдра, и приблизительно здесь же находится полоса, отвечающая либрационным колебаниям гидроксильных групп $\gamma(\text{OH})$; узкая полоса поглощения средней интенсивности с максимумом около 526 см⁻¹ связывается с полносимметричным валентным колебанием ν_1 AlO_6 -октаэдров; слабоинтенсивную полосу при 488 см⁻¹ приписывают трижды вырожденному деформационному колебанию ν_4 AlO_6 -октаэдров, а интенсивную узкую полосу при 430 см⁻¹ – дважды вырожденному деформационному колебанию ν_2 аниона SO_4^{2-} .

Термическое поведение алунита было изучено на дериватографе “Q-1500D” (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 1273 К со скоростью нагрева 20 К/мин, масса образца составляла 210 мг. Полученная картина ТГ, ДТГ и ДТА крихов согласуется с результатами предшествующих исследований (Arazi, Krenkel, 1970; Иванова и др., 1974; Bohmhammel et al., 1987; Küçük, Yildiz, 2006). В образце отсутствует адсорбированная вода, потеря массы, происходящая в интервале 500–650°C ($t_{\text{max}} = 590^\circ\text{C}$), соответствует процессу

дегидроксилизации. Согласно данным (Иванова и др., 1974; Küçük, Yildiz, 2006) при этом образуется аморфный глинозем и сульфаты калия, натрия и алюминия, которые при дальнейшем нагревании выше 700°C ($t_{\text{max}} = 870^\circ\text{C}$), подвергаются разложению с потерей оксида серы.

Химический анализ был выполнен на электронном микронзондовом анализаторе “САМЕВАХ SX-50” (Франция), ускоряющее напряжение 15 кВ, ток пучка 30 нА. Изученный образец имеет следующий состав (мас. %): Na_2O 2.77; K_2O 6.81; MgO 0.01; CaO 0.02; Fe_2O_3 1.08; Al_2O_3 37.50; SO_3 38.71; H_2O 13.4 (количество воды получено по данным термогравиметрии). Химическая формула, рассчитанная на 10 зарядов, имеет вид $(\text{K}_{0.58}\text{Na}_{0.38})(\text{Al}_{2.96}\text{Fe}_{0.04}^{3+})(\text{SO}_4)_{1.97}(\text{OH})_{6.02}$ и упрощенно: $\text{K}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Изучаемый образец представляет собой промежуточный член изоморфной серии алунит – натроалунит.

Термохимическое исследование

Термохимическое исследование алунита было проведено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве “Setaram” (Франция) методом калориметрии растворения. В качестве растворителя был использован расплав состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, приготовленный сплавлением стехиометрических количеств оксида свинца и борной кислоты при 1073 К. Растворение проводили на воздухе методом “сброса”: фрагменты образца алунита массой 5–12.5 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг сбрасывали от комнатной температуры в калориметр с расплавом, находящимся при $T = 973$ К; измеряемое значение теплового эффекта представляло собой сумму приращения энтальпии образца [$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$] и энтальпии его растворения $\Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$. При использовании 30–35 г растворителя и проведении 6–8 экспериментов соотношение растворенное вещество – растворитель можно было отнести к бесконечно разбавленному раствору с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Калибровку прибора осуществляли измерением приращения энтальпии эталонного вещества – платины, проводимым в условиях экспериментов по растворению. Необходимые данные по [$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$] для Pt были взяты из (Robie, Hemingway, 1995).

Среднее значение измеренной величины [$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$]. Из 6 определений, выполненных на микрокалориметре Кальве, составило 1371.1 ± 17.9 Дж/г = $559.1 \pm \pm 7.3$ кДж/моль ($M = 407.77$ г/моль), погрешности определены с вероятностью 95%.

Таблица 1. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования алунита и натроалунита (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})^a$
Na ₂ O(к.)	-111.8 ± 0.8^b	414.8 ± 0.3
K ₂ O(к.)	-193.7 ± 1.1^b	363.2 ± 2.1
CaO(к.)	-21.78 ± 0.29^b	635.1 ± 0.9
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59^g	1675.7 ± 1.3
CaSO ₄ (ангидрит)	131.3 ± 1.6^d	1434.4 ± 4.2
Al(OH) ₃ (гипсцит)	$172.6 \pm 1.9^*$	1293.1 ± 1.2

Примечания. ^a Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

^b По данным (Kiseleva et al., 2001).

^{b-d} Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$: ^b (Киселева и др., 1979); ^г (Ogorodova et al., 2003);

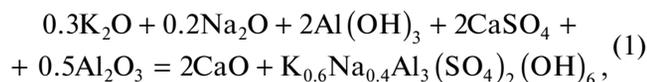
^d (Котельников и др., 2000).

^{*} По данным (Огородова и др., 2011).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Энтальпия образования из элементов

На основании полученных калориметрических данных и термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, была рассчитана энтальпия образования алунита состава $K_{0.6}Na_{0.4}Al_3(SO_4)_2(OH)_6$. Расчет проводили с использованием реакции (1) и уравнений (2) и (3).



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{р-ции(1)}}H^0(298.15 \text{ K}) &= 0.3\Delta_{HK}K_2O + \\ &+ 0.2\Delta_{HN}Na_2O + 2\Delta_{HA}Al(OH)_3 + 2\Delta_{HC}CaSO_4 + \\ &+ 0.5\Delta_{HA}Al_2O_3 - 2\Delta_{HC}CaO - \\ &- \Delta_{HK}K_{0.6}Na_{0.4}Al_3(SO_4)_2(OH)_6, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})K_{0.6}Na_{0.4}Al_3(SO_4)_2(OH)_6 &= \\ = \Delta_{\text{р-ции(1)}}H^0(298.15 \text{ K}) + 0.3\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})K_2O + \\ &+ 0.2\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})Na_2O + \\ &+ 2\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})Al(OH)_3 + \\ &+ 2\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})CaSO_4 + \\ &+ 0.5\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})Al_2O_3 - 2\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})CaO, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})]$ – термохимические данные для изученного алунита и оксидов калия, натрия, кальция, алюминия, сульфата кальция и гидроксида алюминия (табл. 1), необходимые для расчетов значения $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ компонентов этой реакции также приведены в табл. 1. Полученное значение энтальпии образования изученного алунита представлено в табл. 2.

Калориметрические данные по растворению природного образца алунита позволили рассчитать энтальпии образования из элементов конечных членов ряда алунит – натроалунит. Пересчитанные на их составы экспериментальные значения $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})]$ были использованы для расчета $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ по уравнениям, аналогичным (1), (2) и (3). Рассчитанные энтальпии образования алунита $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ и натроалунита $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ приведены в табл. 2. Полученное в настоящей работе значение $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ алунита согласуется в пределах погрешностей с результатами единственной калориметрической работы, выполненной методом растворения (-5169.7 ± 1.9 кДж/моль) (Kelley et al., 1947) и с приведенной в справочном издании (Robie, Hemingway, 1995) величиной (-5176.5 ± 2.4 кДж/моль). Такое согласование полученных разными методами значений подтверждает достоверность полученных результатов. Энтальпия образования натроалунита согласуется с рассчитанной в (Stoffregen, Cygan, 1990) из обменных равновесий в водных сульфатных растворах величиной (-5131.97 кДж/моль), приведенной в работе без погрешности.

Энергия Гиббса образования из элементов

Значение $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$ алунита $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ (табл. 2) было рассчитано с использованием величин полученной нами энтальпии образования и стандартной энтропии по данным (Robie, Hemingway, 1995). Для расчета значений $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$ изученного алунита и натроалунита были оценены их стандартные энтропии (табл. 2). Расчет проводился с использованием реакций (4) и (5) и значения энтропии $S^0(298.15 \text{ K}) = 321 \pm 5$ Дж/(моль К) для алунита (Robie, Hemingway, 1995).

Таблица 2. Термодинамические свойства минералов группы алуниита, полученные в настоящей работе

Минерал	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	$S^0(298.15 \text{ K})$, Дж/(моль К)	$-\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})^a$, кДж/моль
Изученный алуниит $\text{K}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ $M = 407.77 \text{ г/моль}$	5149 ± 13^b	317.2 ± 5.2^b	4637 ± 13
Алуниит $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ $M = 414.22 \text{ г/моль}$	5164 ± 13^c	321.0 ± 5.0^c	4651 ± 13
Натроалуниит $\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ $M = 398.11 \text{ г/моль}$	5127 ± 13^c	311.6 ± 5.9^b	4615 ± 13

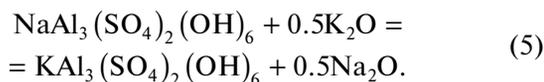
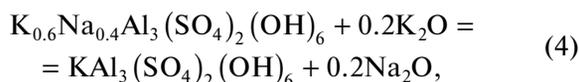
Примечания. ^a Рассчитано по формуле $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T\Delta_f S^0$.

^b Получено в настоящей работе методом расплавной калориметрии растворения.

^c Рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ алуниита $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Robie, Hemingway, 1995).

^d Рассчитано с использованием калориметрических данных по растворению алуниита состава $\text{K}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

^e Данные (Robie, Hemingway, 1995).



Полученные значения $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$ приведены в табл. 2.

Таким образом, в результате проведенного калориметрического изучения природного образца алуниита промежуточного состава изоморфной серии алуниит – натроалуниит получены новые данные по энтальпиям образования конечных членов этого ряда и рассчитаны энергии Гиббса их образования.

Порошковый дифрактометр “STOE-STADI MP”, инфракрасный Фурье-спектрометр “ФСМ-1201”, дериватограф “Q-1500D” и микрокалориметр Тиана–Кальве “Setaram” установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. (1974) *Термический анализ минералов и горных пород*. Ленинград: Недра, 400 с.

Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термохимическое исследование системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. *Геохимия* (12), 1811-1825.

Котельников А.Р., Кабалов Ю.К., Зезюля Т.Н., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. (2000) Экспериментальное изучение твердого раствора целестин-барит. *Геохимия* (12), 1286-1293.

Kotel'nikov A.R., Kabalov Yu K., Zezyulya T.N., Mel'chakova L.V., Ogorodova L.P. (2000) Experimental study of celestine -barite solid solution. *Geochem. Int.* **38**(12), 1181-1187.

Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пирофилита. *ЖФХ* (9), 1609-1611.

Сергеева А.В. (2019) Инфракрасные спектры минералов группы алуниита, сформированных на термальных полях. *Журнал прикл. спектр.* **86**(3), 333-340.

Arazi S.C., Krenkel T.G. (1970) Dehydroxylation heat of alunite. *Am. Mineral.* **55**, 1329-1337.

Bayliss P., Kolitsch U., Nickel E.H., Pring A. (2010) Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineral. Mag.* **74**(5), 919-927.

Benison K.C. (2016) Alunite on Mars. *Am. Mineral.* **101**(7), 1499-1500/

Bohmhammel K., Naumann R., Paulik F. (1987) Thermoanalytical and calorimetric investigations of the formation and decomposition of some alunites. *Thermochim. Acta* **121**, 109-119.

Brophy G.P., Scott E.S., Snellgrove R.A. (1962) Sulfate studies II. Solid solution between alunite and jarosite. *Am. Mineral.* **47**, 112-126.

Carr MH (1996) *Water on Mars*. Oxford University Press, New York, 229 p.

Ehlmann B.L., Swayze G.A., Milliken R.E., Wray J.J., Mustard J.F., Breit G.N., Clark R.N., Gondet B., Poulet F., Carter J. Calvin W. M., Benzel W.M.; Seelos K.D. (2016) Discovery of alunite in Cross Crater, Terra Sirenum, Mars: Evidence for precipitation from acidic, sulfurous groundwaters on the margin of a paleolake. *Am. Mineral.* **101**, 1527-1542.

Frost R.L., Wain D.L., Wills R.-A., Musemeci A., Martens W. (2006a) A thermogravimetric study of heat of alunite the alunites of sodium, potassium and ammonium. *Thermochim. Acta* **443**, 56-61.

Frost R.L., Wills R.-A., Weier M.L., Martens W., Klopogge J.T. (2006b) A Raman spectroscopic study of alunites. *J. Mol. Struct.* **785**(1-3), 123-132.

Frost R. L., Wain D.L. (2008a) Near-infrared spectroscopy of natural alunites. *Spectrochim. Acta Part A* **71**, 490-495.

- Frost R.L., Wain D.L. (2008b). A thermogravimetric and infrared emission spectroscopic study of alunite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **91**, 267-274.
- Gaboreau S., Vieillard P. (2004) Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**(16), 3307-3316.
- Hemingway B.S., Robie R.A., (1995) *Heat capacity and enthalpy of formation of synthetic alunite*. U.S. Geol. Surv. *Open-file Report* **94-688**, 8 p.
- Henry J.S., Llew R., Maxim A., Wayde N.M. (2013) The crystal structure and vibrational spectroscopy of jarosite and alunite minerals. *Am. Mineral.* **98**, 1633-1643
- Jones F. (2017) Crystallization of jarosite with variable Al³⁺ content: the transition to alunite. *Minerals* **7**(6), 90-105.
- Kelley K.K., Shomate C.H., Young F.E., Naylor B.F., Salo A.E., Huffman E.H. (1947) Thermodynamic properties of ammonium and potassium alums and related substances, with reference to extraction of alumina from clay and alunite. *U.S. Bureau Mines Tech. Paper* **688**, 104 p.
- Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (2001) Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite. *Am. Mineral.* **86**, 448-455.
- Küçük F., Yildiz K. (2006) The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry. *Thermochim. Acta* **448**, 107-110.
- Lerouge C., Kunov A., Fléhoc C., Georgieva S., Hikov A., Lescuyer J.L., Petrunov R., Velinova N. (2006) Constraints of stable isotopes on the origin of alunite from advanced argillic alteration systems in Bulgaria. *J. Geochem. Explor.* **90**(3), 166-182.
- Majzlan J., Speziale S., Duffy T.S., Burns P.C. (2006) Single-crystal elastic properties of alunite, KAl₃(SO₄)₂(OH)₆. *Phys. Chem. Miner.* **33**, 567-573.
- Maubec N., Lahfid A., Lerouge C., Wille G., Michel K. (2012) Characterization of alunite supergroup minerals by Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part A* **96**, 925-939.
- Murphy P.J., Smith A.M.L., Hudson-Edwards K.A., Dubbin W.E., Wright K. (2009) Raman and spectroscopic studies of alunite-supergroup compounds containing Al, Cr³⁺, Fe³⁺ and V³⁺ at the B site. *Can. Mineral.* **47**, 663-681.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta* **403**, 251-256.
- Parker R.L. (1962) Isomorphous substitution in natural and synthetic alunite. *Am. Mineral.* **47**, 127-136.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures*. U.S. Geol. Surv. *Bull.* **2131**, 461 p.
- Serna C.J., Cortina C.P., Ramos J.V.G. (1986) Infrared and Raman study of alunite-jarosite compounds. *Spectrochim. Acta Part A* **42**, 729-734.
- Stoffregen R.E., Cygan G.L. (1990) An experimental study of Na-K exchange between alunite and aqueous sulfate solutions. *Am. Mineral.* **75**, 209-220.
- Stoffregen R.E., Alpers C.N. (1992) Observations on the unit-cell dimensions, H₂O contents, and δD values of natural and synthetic alunite. *Am. Mineral.* **77**, 1092-1098.
- Stoffregen R.E., Alpers C.N., Jambor J.L. (2000) Alunite-jarosite crystallography, thermodynamics and geochronology. *Mineral. Geochem.* **40**, 453-479.
- Toumi M, Tlili A. (2008) Rietveld refinement and vibrational spectroscopic study of alunite from El Gnater, Central Tunisia. *Russ. J. Inorg. Chem.* **53**(12), 1845-1853.
- Valero A., Valero A., Vieillard P. (2012) The thermodynamic properties of the upper continental crust: Exergy, Gibbs free energy and enthalpy. *Energy* **41**(1), 121-127.
- Zema M., Callegari A. M., Tarantino C., Gasparini E., Ghigna P. (2012) Thermal expansion of alunite up to dehydroxylation and collapse of the crystal structure. *Mineral. Mag.* **76**(3), 613-623.

ТИТАНОВЫЙ БАРЬЕР В ГЕОХИМИИ ФОСФОРА

© 2022 г. Я. Э. Юдович^а *, М. П. Кетрис^а, О. Б. Котова^а, А. В. Понарядов^а, Н. В. Рыбина^а

^аИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: euzya@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.02.2021 г.

После доработки 08.02.2021 г.

Принята к публикации 09.12.2021 г.

Установленная на большом статистическом материале линейная корреляция между содержаниями в горных породах TiO_2 и P_2O_5 доказывает, что титан является (наряду с кальцием и оксидами железа) геохимическим барьером для фосфора. В гипергенных процессах наиболее вероятным механизмом представляется сорбция фосфатов на двуокиси или гидроокиси титана, в частности, на лейкоксене, для чего получено и экспериментальное подтверждение.

Ключевые слова: геохимия фосфора, геохимия титана, геохимические барьеры

DOI: 10.31857/S0016752522060115

Понятие о геохимических барьерах предложено в 1961 г. А.И. Перельманом. Так названы такие участки зоны гипергенеза, в которых на коротком расстоянии происходит резкая смена условий миграции химических элементов, что приводит к их концентрации (Перельман, 1989). Двумя известными геохимическими барьерами для фосфора являются кальциевый и окисно-железный (Юдович и др., 2020; Юдович и др., 2018б). На кальциевом барьере фосфат фиксируется в виде апатита (обычно в эндогенных процессах) или франколита, часто называемого карбонат-apatитом, в процессах экзогенных, в том числе в гипергенных рудах фосфора – фосфоритах. На окисно-железном барьере фосфат вначале сорбируется, а затем фиксируется в виде фосфор-содержащих железных руд типа керченских, а также в тесной генетической ассоциации с глауконитом (Юдович и др., 2018б).

Однако в громадной литературе по фосфоритам нет упоминаний еще об одном геохимическом барьере для фосфора – о барьере титановом. Между тем, в недавно опубликованной книге “Геохимия титана” (Юдович и др., 2018а) на большом аналитическом материале было надежно доказано существование линейной корреляции между P_2O_5 и TiO_2 в большинстве типов горных пород. В только что завершённой нами книге “Геохимия фосфора” эта корреляция была подтверждена на еще более значительном аналитическом материале (около 190 тыс. полных силикатных анализов); было получено несколько десятков уравнений регрессии фосфата на титан, с коэффициентами линейной корреляции не хуже, чем с 0.01% уровнем значимости.

На рис. 1–3 приведены типовые примеры таких уравнений для пород магматических, метаморфических и осадочных. Возле линий регрессии пунктиром очерчена зона квадратичной ошибки уравнения. Поскольку большинство обработанных нами аналитических совокупностей не соответствуют нормальному (Гауссовскому) распределению, для определения примерно “двухсигмового” интервала вокруг медианы нами использована формула Дж. Чамберса и др. (Chambers et al., 1983):

$$Me \pm 1.57(Q_3 - Q_1) / \sqrt{N},$$

где Me – медиана, Q_3 и Q_1 – третий и первый квартили, N – численность выборки (в нашем случае – число выборочных средних).

В приведенных примерах можно видеть корреляцию P_2O_5 с TiO_2 в самых разнообразных геологических объектах: в различных базитах по всему миру (Кудинов, 1971), в плиоцен-четвертичных кислых вулканитах Кавказа (Попов и др., 1987); в архейских биотитовых гнейсах олекминской серии на Алданском щите (Петров, 1976); в верхнеюрско-нижнемеловых алевролитах Предверхоюрского прогиба (Ивенсен, 1991). Иногда (рис. 3а) корреляция лучше проявлена не для TiO_2 , а для титанового модуля ($TM = TiO_2/Al_2O_3$), подробно исследованного в книге (Юдович, Кетрис, 2000), а также для одного из трех других предложенных нами фосфорных модулей: фосфор-кальциевого (P_2O_5/CaO), фосфор-железного ФЖМ (P_2O_5/Fe_2O_3) и фосфор-общезелезного ФОЖМ ($P_2O_5/Fe_2O_3 + FeO$).

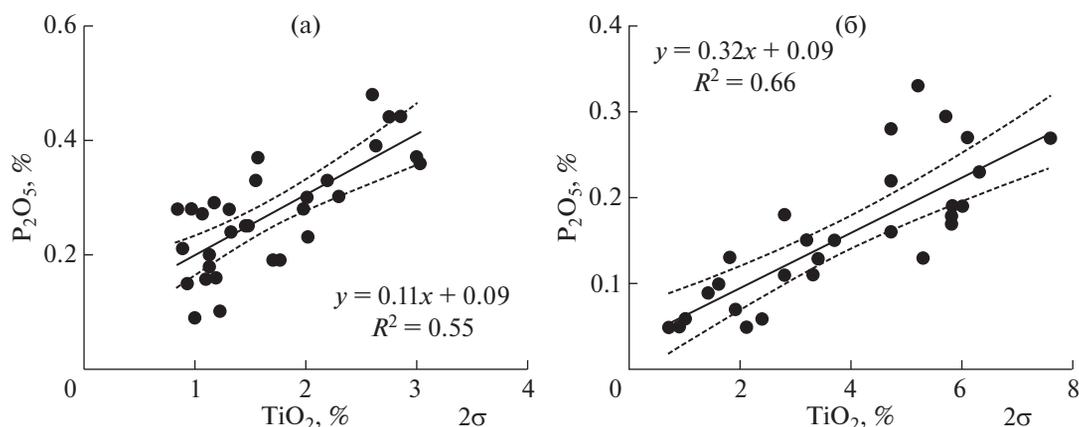


Рис. 1. Примеры корреляции фосфора с титаном в магматических горных породах. а – различные базиты мира. Построено по данным Б. П. Кудинова, 1971 г. (Кудинов, 1971); б – плиоцен-четвертичные кислые вулканы Кавказа. Средние составы. Построено по данным В. С. Попова и др., 1987 г. (Попов и др., 1987, с. 152–161).

Очевидно, что сопряженность концентраций Ti и P создается за счет образования каких-то устойчивых соединений. Из химии титана известно, что одним из таких соединений может быть монофосфид титана TiP, который формируется двумя способами: действием паров фосфора на элементарный титан при 450°C или длительным действием фосфина PH_3 на порошкообразный титан при 850°C. В природе более вероятно не прямое взаимодействие элементарного титана и фосфора, а реакция хлорида титана с фосфином PH_3 с образованием комплекса. Как отмечено в (Корбридж, 1982), впервые фосфиновый комплекс $\text{H}_3\text{P} \cdot \text{TiCl}_4$ был получен Розе в 1832 г. Приведя 16 типичных примеров немногочисленных соединений титана с фосфином PH_3 , Д. Корбридж среди них

указывает и два титансодержащих: $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_3\text{P}$ и $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{P}$.

Известно также, что в кислой (в частности, солянокислой) среде при повышенной температуре можно синтезировать водный гидрофосфат титана вида $\text{Ti}[\text{HPO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который применяется в качестве пигмента, адсорбента, наполнителя пластмасс и катализатора. Известны также безводная соль пирофосфорной кислоты TiP_2O_7 и метафосфат трехвалентного титана $\text{Ti}[\text{PO}_3]_3$, образующийся, очевидно, в сильно восстановительной среде. Образование подобных высокотемпературных соединений, вероятно, могло бы объяснить корреляции фосфора с титаном, фиксируемые в эндогенных горных породах (магматических и метаморфических).

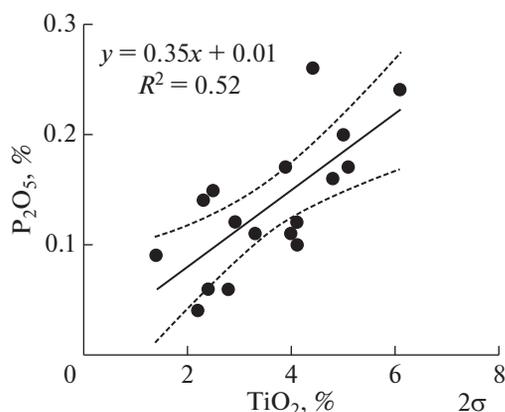


Рис. 2. Пример корреляции фосфора с титаном в метаморфических горных породах: архейские биотитовые гнейсы олекминской серии на Алданском щите. Построено по данным А.Ф. Петрова, 1976 г. (Петров, 1976).

Однако такое объяснение не годится для истолкования наблюдаемой корреляции P_2O_5 с TiO_2 при низких температурах в условиях гипергенеза – в осадочных породах, почвах или осадках. Такая корреляция может быть результатом поглощения фосфат-ионов на минералах титана, таких как ильменит или полиморфы диоксида титана – рутил, брукит, анатаз. Действительно, брянские химики (Авдащенко, Кузнецов, 2011) экспериментально доказали сорбцию фосфата на кристаллическом диоксиде титана – анатазе. Они установили, что в реакции $3\text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{e}^- \rightarrow (\text{TiO})_3\text{PO}_4 + 5\text{OH}^-$ при pH 7 сорбировалось около 40% фосфат-ионов, при pH 8 уже около 90%, а максимум сорбции иона метафосфата HPO_4^{2-} приходился на значение pH примерно 8.5.

Поскольку весьма распространенной формой существования титана в гипергенезе является лейкоксен, мы предположили, что именно это вещество является основным геохимическим ба-

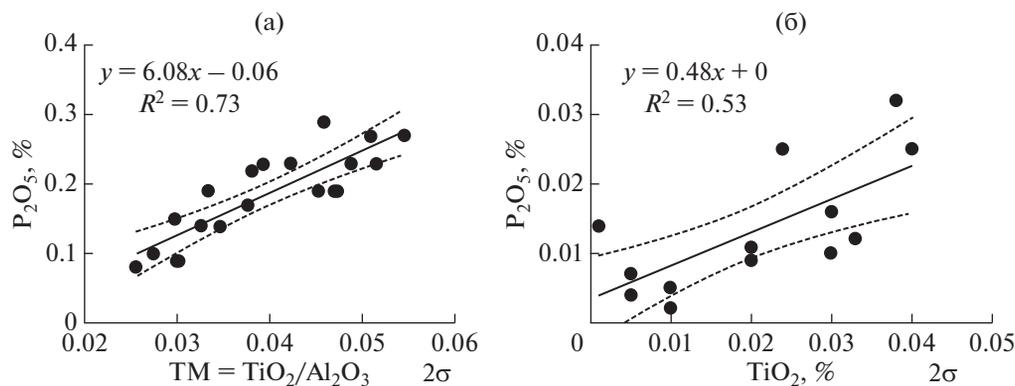


Рис. 3. Примеры корреляции фосфора с титаном в осадочных горных породах. а – верхнеюрско–нижнемеловые алевролиты Предверхоанского прогиба; Построено по данным Г.В. Ивенсен, 1991 г. (Ивенсен, 1991); б – нижнесилурийские карбонаты о-ва Вайгач. Построено по данным М.Б. Птицына и др., 1983 г. (Юдович и др., 2016).

рьером для фосфора, сорбируя фосфат-ионы, например, по схеме: $TiO_2 \cdot nH_2O$ (лейкоксен) + $[PO_4]^{3-} \Rightarrow Ti[HPO_4] \cdot 2H_2O$. Лейкоксен, как правило, содержит примеси оксида или гидроксида железа, поэтому при сорбции на лейкоксене могут действовать оба барьера – и титановый, и железо-окисный. Известно, что для очистки сточных вод от тяжелых металлов рекомендовано применение синтезированного сорбента – аморфного водного гидроксофосфата титана вида $Ti(OH)_{2-x} [HPO_4]_{2-x} \cdot nH_2O$ (Маслова и др., 2016). Не исключено, что подобное соединение может получаться и в природной обстановке – в предполагаемом процессе сорбции фосфата на лейкоксене.

С целью прояснения предполагаемого механизма сорбции, нами экспериментально изучена зависимость сорбции фосфат-иона на тиманском лейкоксене от pH раствора (Котова, Понарядов, 2020). Исходная титановая руда Пижемского месторождения (Средний Тиман) после отмучивания и гравитационного обогащения в бромформе была разделена по магнитной восприимчивости. Выделенная немагнитная фракция –0.25 + 0.1 мм состояла из лейкоксена (70%) и лейкоксенизированной ильменита (30%), а в единичных знаках содержала циркон, рутил и турмалин. Раствор фосфата натрия исходной концентрации 0.01 моль/л готовился в дистиллированной воде из химически чистого Na_3PO_4 . Оказалось, что при слабокислом pH 6.07, концентрация в сорбенте составила примерно 0.02% P_2O_5 , при около нейтральном pH 7.10 – впятеро больше, около 0.10% P_2O_5 . Максимум сорбции наблюдался в щелочной среде при pH 8.94; при таких условиях из раствора было поглощено около 7.6% всего фосфора, концентрация которого в сорбенте достигла примерно 0.13% P_2O_5 . Хотя условия экспериментов далеки от природных (концентрация фосфора в морской

воде не превышает 0.1 мг/л), эти эксперименты подтверждают идею о полной реальности титанового барьера в геохимии фосфора – не только в высокотемпературных процессах, но и в условиях гипергенеза.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Как известно, главными геохимическими барьерами в геохимии фосфора являются кальциевый, закисно- и окисно-железный, так как фосфаты Ca, Fe(II) и Fe(III) плохо растворимы. Самым мощным геохимическим барьером для фосфора в условиях гипергенеза является барьер органический: живое вещество (ЖВ). Например, планктон содержит в среднем 0.15% P_2O_5 рыбы – около 4%, а кости животных – около 27%.

От внимания исследователей ускользнул еще один геохимический барьер для фосфора – титановый. Однако реальность этого барьера доказывается выявленной на огромной аналитической базе корреляцией фосфора с титаном. Эта корреляция была известна химикам еще в 19 веке и объяснялась взаимодействием фосфата с диоксидом титана. Огромный статистический материал, полученный уже в наши дни в геохимии титана и фосфора, добавляет к числу возможных объяснений этой корреляции сорбцию фосфата на полиморфах диоксида титана, а в условиях гипергенеза – на таком сорбенте, как лейкоксен.

И хотя эти химические механизмы не всегда достаточно убедительны, сама эмпирическая корреляция P_2O_5 и TiO_2 надежно доказана на сотнях аналитических выборок как магматических и метаморфических, так и осадочных пород, и поэтому не подлежит сомнению.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-55-53019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдащенко В.Н., Кузнецов С.В. (2011) Исследование адсорбции фосфат-ионов на диоксиде титана. *Вестник Брянского государственного университета*. (4), 58-60.
- Ивенсен Г.В. (1991) Глинистые минералы верхнепалеозойских и мезозойских отложений Предверхооянского прогиба. Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, 120 с.
- Корбридж Д. (1982) *Фосфор: Основы химии, биохимии и технологии*. М.: Мир, 680 с.
- Котова О. Б., Понарядов А. В. (2020) Сорбция фосфата на лейкоксене. *Вестник геонаук*. (1), 48-62.
- Кудинов Б.П. (1971) Петрохимический метод пересчета химических анализов изверженных горных пород. *Материалы по геологии Сибирской платформы и смежных областей*. Тр. ВостСибНИИГГиМС, (5). Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 249-274.
- Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Николаев А.И. (2016) Сорбционное поведение аморфного фосфата титана по отношению к катионам переходных металлов. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. (4), 356-361.
- Перельман А.И. (1989) *Геохимия*. Учеб. для геол. спец. вузов: 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 528 с.
- Петров А.Ф. (1976) *Докембрийские орогенные комплексы запада Алданского щита*. Новосибирск: Наука, 120 с.
- Попов В.С., Семина В.А., Николаенко Ю.С. (1987) *Геохимия новейших вулканитов Кавказа и их происхождение. Геохимия континентального вулканизма*. М.: Наука, 143-231.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000) *Основы литохимии*. СПб: Наука, 479 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2018а) Геохимия титана. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 436 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2020) Геохимия фосфора. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 512 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2018б) Фосфориты и глауконит: причина парагенезиса. *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*. (11), 43-47.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Терешко В.В., Рыбина Н.В. (2016) Очерки литохимии Тимано-Уральского региона. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 236 с.
- Chambers J.M., Cleveland W.S., Kleiner B. et al. (1983) Comparing Data Distributions. *Graphical Methods for Data Analysis*, 62. Belmont, California: Wadsworth International Group. ISBN 0-87150-413-8 International ISBN 0-534-98052-X.