# СОДЕРЖАНИЕ

-

\_

# Том 66, номер 9, 2021

| Перитектическая реакция оливина при 6 ГПа в системе<br>оливин-жадеит-диопсид-гранат-(С-О-Н) как ключевой механизм<br>эволюции магматизма верхней мантии<br>Ю. А. Литвин, А. В. Кузюра  | 771  |
|--|------|
| Состав летучих компонентов, захваченных алмазами при росте<br>в металл-углерод-силикатной системе при высоком давлении и температуре<br>А. А. Томиленко, А. А. Чепуров, В. М. Сонин, Т. А. Бульбак,<br>А. М. Логвинова, Е. И. Жимулев, Т. Ю. Тимина, А. И. Чепуров | 799  |
| Термодинамический анализ реакций CO <sub>2</sub> -флюида с гранатами и клинопироксенами при 3–6 ГПа<br>Ю. Г. Виноградова, А. Ф. Шацкий, К. Д. Литасов  | 811  |
| Геохимические особенности и условия накопления марганценосных отложений комплексного (Fe–Mn и BaSO <sub>4</sub> –Pb) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан<br><i>А И Брусницын Е. Н. Перова, О. С. Верешагин, М. Н. Ветрова</i>                         | 818  |
| Химический состав компонентов окружающей среды района Белозиминского<br>Та–Nb месторождения (Восточный Саян, Иркутская область)<br>П. В. Кузнецов, В. И. Гребенщикова  | 851  |
| Неравновесный уран ( $^{234}$ U/ $^{238}$ U) водных объектов и климатические вариации: океанический резервуар  | 0.57 |
| И. В. Токарев, Е. Ю. Яковлев, С. Б. Зыков, И. А. Зимина  | 857  |

# ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОЛИВИНА ПРИ 6 ГПа В СИСТЕМЕ ОЛИВИН–ЖАДЕИТ–ДИОПСИД–ГРАНАТ–(С–О–Н) КАК КЛЮЧЕВОЙ МЕХАНИЗМ ЭВОЛЮЦИИ МАГМАТИЗМА ВЕРХНЕЙ МАНТИИ<sup>1</sup>

© 2021 г. Ю. А. Литвин<sup>а, \*</sup>, А. В. Кузюра<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, ул. Академ. Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия \*e-mail: litvin@iem.ac.ru Поступила в редакцию 10.09.2020 г. После доработки 11.01.2021 г. Принята к публикации 08.03.2021 г.

Фазовые отношения при плавлении системы оливин-жадеит-диопсид-гранат-(С-О-Н-флюид). отмеченные метасоматической СО<sub>2</sub>-карбонатизацией силикатов и растворением H<sub>2</sub>O в силикаткарбонатных расплавах, исследованы в физико-химическом эксперименте при 6 ГПа (условия верхней мантии). Установлено влияние (С–О–Н)-флюида (содержание 5.0 мас. % с эквимолекулярными количествами  $H_2O$  и  $CO_2$ ) на состав и температуру квазинонвариантной перитектической реакции оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната. Эта реакция является главным элементом структуры ликвидуса силикат-флюидных магматических и силикат-карбонатуглерод-флюидных алмазообразующих систем. Это обусловлено тем, что этой реакцией контролируются завершающие эпизоды фракционной ультрабазит-базитовой эволюции магматических и алмазообразующих расплавов верхней мантии. Режим фракционной кристаллизации способствует возрастанию концентрации жадеитового и водно-флюидного компонентов в остаточных силикатфлюидных и силикат-карбонат-флюидных расплавах, чем определяется последовательное изменение общего состава данных систем. Значимость жадеитового компонента в общем составе многокомпонентной магматической системы изменяется с его фракционным накоплением от примесного в ультрабазитовых перидотитах до главного системообразующего в базитовых эклогитах. По экспериментальным данным перитектическая реакция оливина сохраняет свое первостепенное значение, так как (С-О-Н)-флюидные компоненты не вносят радикальные качественные изменения в фазовые отношения при плавлении ультрабазит-базитовой системы оливин-жадеит-диопсид-гранат-(С-О-Н-флюид) при 6 ГПа. Вместе с тем их участие в составе системы приводит к количественным топологическим изменениям параметров ее ликвидусной структуры – понижению температур солидусной и ликвидусной границ, соответственно, на 120 и ~60-80°C, а также смещению состава перитектической реакции оливина с возрастанием концентрации оливин-содержащего компонента на ~10 мас. %. Значение перитектической реакции оливина обсуждено в контексте общего сценария процессов ультрабазит-базитовой эволюции верхнемантийного магматизма и генезиса алмаза, при этом учитывается роль перитектической реакции ортопироксена на ее ранних ультрабазитовых этапах.

Ключевые слова: верхнемантийный магматизм, алмазообразующие расплавы, ультрабазит-базитовая эволюция, система оливин-жадеит-диопсид-гранат-(С-О-Н-флюид), перитектическая реакция оливина, роль флюида, фракционная кристаллизация, физико-химический эксперимент, высокие давления и температуры

DOI: 10.31857/S0016752521080045

## введение

Физико-геохимические механизмы и закономерности эволюции магматических и алмазообразующих процессов верхней мантии заложены в строении ликвидуса их многокомпонентных систем. Экспериментальные исследования фазовых отношений при плавлении способны раскрыть ликвидусные структуры силикатных магматических систем верхней мантии, если главные компоненты породообразующих минералов представительно воспроизведены в их граничных составах. В данном случае, дифференцированные коренные породы верхней мантии, ксенолиты которых в кимберлитах доступны для аналитических исследований, являются необходимым источ-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Данная статья и две последующие работы (Томиленко с соавторами и Виноградовой с соавторами) завершают специальный выпуск "Геохимия мантии Земли: эксперимент и природные данные" (номер 8, 2021).

ником информации. Преимущественно ультрабазитовые оливин-содержащие перидотит-пироксенитовые породы (в основном, гранатовые дуниты, гарцбургиты, верлиты и лерцолиты) и менее 6% пироксенитов (гранат-оливиновых и гранатовых ортопироксенитов, вебстеритов и клинопироксенитов) транспортированы кимберлитовыми магмами из верхней мантии в трубки взрыва совместно с базитовыми кремнезем-насыщенными биминеральными омфацит-гранатовыми эклогитами, кианит-коэситовыми и коэсит-ортопироксеновыми эклогитами, а также гроспидитами (Бобриевич и др., 1960; MacGregor, Carter, 1970; Mathias et al., 1970; Соболев, 1970; Smith, Hatton, 1977: Dawson, 1980). В целом, ультрабазитовые перидотит-пироксенитовые породы среди ксенолитов, перемещенных кимберлитовыми магмами из верхней мантии в земную кору, являются более многочисленными (до 95%) по сравнению с базитовыми эклогит-гроспидитовыми породами (около 5%). Это позволило рассматривать совокупность ксенолитов в кимберлитах как свидетельство преимущественно перидотитового состава верхней мантии (Ringwood, 1975), тогда как эклогиты отнесены к достаточно распространенным, но количественно подчиненным породам. Вместе с тем повсеместное сосуществование ксенолитов перидотитов и эклогитов в кимберлитах показательно в отношении возможной ультрабазит-базитовой магматической эволюции коренного вещества верхней мантии.

Граничные составы алмазообразующих силикат-карбонатных систем определяются по герметическим минеральным включениям в алмазах, при этом минералы включений отнесены к ультрабазитовому перидотит-пироксенитовому и базитовому эклогит-гроспидитовому парагенезисам (Соболев, 1970; Prinz et al., 1975). К этим парагенезисам принадлежат также породообразующие минералы относительно немногочисленных ксенолитов алмазоносных перидотитов, пироксенитов, эклогитов и гроспидитов, обнаруживаемых совместно с коренными породами верхней мантии в кимберлитах (Бобриевич и др., 1969; Соболев и др., 1969, 1976, 2009; Reid et al., 1976; Rickwood, Mathias, 1970; Aulbach et al., 2011; Похиленко и др., 2014; Специус и др., 2015; Логвинова и др., 2015). Алмазы с парагенными минеральными включениями, как и алмазоносные породы, образованы в локализованных глубинных очагах материнских силикат-карбонат-углеродных расплавов в соответствии с мантийно-карбонатитовой теорией генезиса алмазов (Литвин и др., 2016, 2020; Litvin, 2017). При этом вмещающими для алмазообразующих очагов являются дифференцированные породы верхней мантии. В этой ситуации стал возможным вынос восходящими кимберлитовыми магмами содержимого разрушенных ими алмазообразующих очагов вместе с вмещающими коренными породами верхней мантии к поверхности

земной коры. Вместе с тем обосновано, что на ранней стадии формирования силикат-карбонат-углеродных алмазообразующих расплавов в их составы было вовлечено коренное силикатное вещество верхней мантии. Таким образом, минеральные включения в алмазах находятся в генетической связи с коренными минералами мантии и представляют собой их модальные аналоги. Немаловажно, что, подобно коренным породам верхней мантии, минеральные включения в алмазах и минералы алмазоносных пород также свидетельствуют о возможной ультрабазит-базитовой эволюции их материнских силикат-карбонатуглеродных расплавов.

Аналитические исследования ксенолитов пород верхней мантии в отношении взаимосвязанных концентрационных изменений компонентов системы  $MgO-(FeO + Fe_2O_3 + TiO_2)-Al_2O_3$  (Maракушев, 1984) установили постепенные переходы между составами ультрабазитовых и базитовых пород (рис. 1), что косвенно свидетельствует о возможном едином эволюционном развитии мантийного магматического процесса. Отмечено также постепенное изменение взаимосогласованного распределения железистости между клинопироксенами/омфацитами и гранатами включений перидотитового и эклогитового парагенезисов в алмазах (также с учетом данных для алмазоносных эклогитов) (Соболев, 1970). Эти соотношения позволяют предположить, что закономерности ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих силикат-карбонат-углеродных расплавов определяются ведущей ролью их силикатной составляющей в формировании ликвидусной структуры гетерогенных ростовых расплавов алмазов и ассоциированных фаз.

Возможность ультрабазит-базитовой эволюции верхне-мантийных магм и происхождения эклогитов как дериватов ультрабазитовых перидотитов интенсивно исследовалось прежде (O'Hara, Yoder, 1967). Однако эволюционный механизм не мог быть раскрытым в отсутствие понимания, как могут исчезнуть оливин и ортопироксен из ассоциации минералов гранатового лерцолита, чтобы оставались только клинопироксен и гранат как основа эклогитовых пород (Yoder, 1976). В дальнейшем экспериментальные физико-химические исследования многокомпонентных многофазовых систем верхней мантии поволили раскрыть перитектические реакции ортопироксена и расплава с образованием клинопироксена (Литвин, 1991; Litvin, 2017), а также оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната [Литвин и др., 2016, 2019, 2020] как главные механизмы ультрабазит-базитовой эволюции верхнемантийных магм и алмазообразующих расплавов. Перитектическая реакция ортопироксена является определяющим физико-химическим механизмом на стадии фракционной ультрабазитовой эволюции магматических и алмазообразующих



**Рис. 1.** Петрохимические отношения ультрабазитовых и базитовых пород верхней мантии по составам системы MgO– (FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Маракушев, 1984). Светлые значки для Mg–Al-пород: кружки – гранатовые дуниты и перидотиты, треугольники – гранатовые пироксениты, квадраты – биминеральные и кианитовые эклогиты. Черные значки для Fe–Ti-пород: кружки – флогопит-ильменитовые перидотиты, треугольники – флогопит-ильменитовые пироксениты, квадраты – рутиловые эклогиты.

расплавов. Эта реакция создает также возможности для формирования ультрабазитовых оливиннормативных эклогитов, которые, тем не менее, обнаруживаются в единичных случаях (O'Hara, 1968), в том числе и как ассоциированные минералы включений в алмазах (Wang, 1998). Вместе с тем, важная роль перитектической реакции оливина состоит в создании ключевого эпизода фракционной ультрабазит-базитой эволюции магматических и алмазообразующих расплавов верхней мантии, включая генезис базитовых кремнезем-нормативных эклогитов и гроспидитов, вплоть до коэсит-содержащих разновидностей (Литвин и др., 2020). При этом, обе задачи эволюционного перехода для составов ультрабазитовых перидотитов как к ультрабазитовым, так и базитовым эклогитам нерешаемы на основе равновесных физикохимических систем.

Состав ультрабазит-базитовой системы верхней мантии как единого физико-геохимического объекта представлен на рис. 2 в виде координатного остова комплексной диаграммы составов многокомпонентной многофазовой системы оливин (Ol)-омфацит/клинопироксен (Omph/Cpx)-корунд (Crn)коэсит (Coe) ± (C-O-H) (Литвин, 1991; Litvin, 2017). Диаграмма-комплекс состоит из простейших диаграмм-симплексов, в числе которых два ультрабазитовых: перидотит-пироксенитовый Olортопироксен (Opx)-Cpx-гранат (Grt) и оливинэклогитовый Ol-Crn-Cpx-Grt, а также три базитовых эклогитовых: Crn – кианит (Ky)-Omph-Grt, Ky-Coe-Omph-Grt и Coe-Opx-Omph-Grt. Данный координатный остов сохраняется и при уча-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

стии в веществе верхней мантии (C–O–H)-летучих компонентов с содержаниями, по меньшей мере, менее 5.0 мас. %. При этом место пограничного раздела между симплексами с ультрабазитовыми и базитовыми составами занимает система *Opx-Omph/Cpx–Crn*  $\pm$  (C–O–H).

Равновесная структура ликвидуса комплексной диаграммы составов системы оливин Ol-омфацит/клинопироксен Omph/Cpx-корунд Crn-коэсит *Coe*, объединяющая структуры ликвидусов ультрабазитовых и базитовых симплексов, представлена на рис 3. Наиболее важным элементом равновесного ликвидуса в отношении механизма ультрабазит-базитовой эволюции является перитектическая точка ( $P_1$ ) L + Ol + Opx + Cpx + Grtиз-за реакционного исчезновения в ней ортопироксена (перидотит-пироксенитовый симплекс А). Перитектическая точка Р<sub>1</sub> сопряжена посредством регрессивной моновариантной котектики L + Ol + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt с эвтектической точкой E<sub>1</sub> (L + Cpx + Cpx + Grt) + Ol + Cpx + Grt + Crn) смежного ультрабазитового оливин-корунд-эклогитового симплекса (В). Однако эволюционные изменений общего состава равновесной системы ограничены пределами единственного симплекса, т.е. равновесное перемещение фигуративной точки любого исходного состава от ортопироксеновой перитектики симплекса А вдоль регрессивной котектики L + Ol + Ol+ Cpx + Grt до оливин-эклогитовой эвтектики симплекса В невозможно (своеобразный равновесный физико-химический барьер). Перитектическая точка  $P_1(L + Ol + Opx + Cpx + Grt)$ , в которой исчезает ортопироксен, ультрабазитового симплек-



Рис. 2. Координатный остов диаграммы-комплекса составов многокомпонентной многофазовой системы верхней оливин Ol-(омфацит  $Omph \leftrightarrow$  клинопироксен Cpx}-корунд Crn-коэсит  $Coe \pm (C-O-H)$ -летучие (в равновесных условиях) и их элементарные симплексы – ультрабазитовые: (А) перидотит-пироксенитовый Ol-Opx-Cpx-Grt, (В) оливин-корунд-эклогитовый Ol-Crn-Cpx-Grt; базитовые: (С) корундкианит-эклогитовый Crn-Ky-Omph-Grt, (D) кианиткоэсит-эклогитовый Ky-Coe-Omph-Grt; (Е) коэситортопироксен-эклогитовый Coe-Opx-Omph-Grt. Внутренняя плоскость  $Opx-(Omph \leftrightarrow Cpx)-\hat{G}rt$  диаграммы-комплекса представляет пограничный раздел между ультрабазитовыми и базитовыми составами. Координатный остов также приложим к равновесной системе  $Ol-(Omph \leftrightarrow Cpx)-Crn-Coe-(C-O-H)$ .

са А также сопряжена посредством моновариантной котектики L + Opx + Omph/Cpx + Grt с перитектической точкой  $P_2(L + Coe + Opx + Omph + Grt)$ смежного базитового коэсит-ортопироксен-эклогитового симплекса Е. Однако в плоскости пограничной системы Opx-Omph/Cpx-Grt моновариантная котектика имеет высокотемпературный термальный максимум, известный как "эклогитовый барьер" (O'Hara, 1968). Это делает данное направление невозможным для ультрабазит-базитовой эволюции (к тому же, это препятствие совмещено с равновесным физико-химическим барьером на границе двух симплексов А и Е). Между тем, примечательно, что ультрабазитовые оливиновые эклогиты редки, тогда как базитовые кремнезем-насыщенные распространены повсеместно, что свидетельствует о преимущественном значении сценария ультрабазит-базитовой эволюции магматизма в условиях верхней мантии.

Показательно, что в равновесной структуре ликвидуса ультрабазит-базитовой системы оливин (Ol)—омфацит/клинопироксен (Omph/Cpx)—корунд (Crn)—коэсит  $(Coe) \pm (C-O-H)$  перитектическая реакция оливина отсутствует вообще, что делает невозможным ультрабазит-базитовую эволюцию в этих условиях. Между тем, экспериментальное открытие реакционного взаимодействия форстерита и жадеита при давлении более 4.5 ГПа с

образованием пиропа в системах форстерит (Fo)жадеит (Jd), энстатит (En)-нефелин (Ne) и форстерит-жадеит-диопсид (*Di*) (Gasparik, Litvin, 1997; Литвин и др., 2000) инициировало интерес к экспериментальным исследованиям фазовых отношений при плавлении ультрабазит-базитовой системы оливин-жадеит-диопсид-гранат. в граничных составах которой повышено содержание жадеитового компонента (Литвин и др., 2019; Litvin et al., 2020). Это согласуется с аналитическими исследованиями составов природных минералов, которые показывают, что содержание Na<sub>2</sub>O в клинопироксенах ультрабазитовых перидотитов и пироксенитов варьирует в пределах 1.5-4.5 мас. %, но существенно возрастает в омфацитах эклогитов (2.5-6.5 мас. %) и гроспидитов (4.5-9.9 мас. %) (Dawson, 1980). Еще выше содержание Na<sub>2</sub>O в парагенных включениях омфацита в алмазах (6.4-10.7 мас. %) (Соболев, 1974). Это свидетельствует о значительном росте концентрации жалеитового компонента в ультрабазит-базитовой системе и его превращении из примесного компонента в клинопироксенах перидотитов в главный системообразующий компонент базитовых омфацитов. Такое существенное накопление жадеитового компонента может происходить в режиме фракционной кристаллизации, в результате чего формируется новый критически важный симплекс системы Ol-Jd-Di-Grt, который отсутствует в равновесной диаграмме (рис. 2 и 3). По существу, данный симплекс возникает в условиях фракционной кристаллизации в результате трансформации тройной пограничной ультрабазитовой системы Ol-Cpx-Grt в самостоятельный симплекс Ol-Cpx-Omph-Grt (в рамках системы Ol-Jd-Di-Grt), преобразуя при этом равновесный координатный остов в фракционный. Исследование при 6 ГПа фазовых отношений при плавлении системы *Ol–Jd–Di–Grt* (рис. 4) позволило раскрыть перитектическую реакцию оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната, которая определяет структуру ликвидуса данной системы как "физико-химического мостика" между ультрабазитовыми и базитовыми составами верхней мантии (Литвин и др., 2019). Таким образом, реализация всего физико-геохимического сценария эволюции мантийного магматизма на основе перитектических реакций ортопироксена и оливина осуществима только в условиях фракционной кристаллизации.

Первостепенное значение перитектической реакции оливина состоит в том, что с ее участием создается ключевой механизм магматизма верхней мантии, обеспечивающий фракционную эволюцию коренных магматических систем от ультрабазитовых к базитовым составам и, соответственно, генезис серий коренных перидотитпироксенитовых и эклогит-гроспидитовых пород в едином магматическом цикле.



Crn, Omph/Cpx

Рис. 3. Единое равновесное строение ликвидуса ультрабазит-базитовой системы верхней мантии Ol-Cpx/Omph-Crn-Coe в проекции из вершины *Cpx* но изотермическое горизонтальное сечение *Ol*, *Cpx*–*Crn*, *Cpx*/*Omph*–*Coe*, *Omph*; вертикальная линия Cpx-Grt, пронизывающая сечение тетраэдра, обозначена маленьким кружком с центральной точкой внутри. Подобное равновесное строение ликвидуса свойственно условиям гранат-перидотитовой фации на глубинах верхней мантии 80-410 км в интервале давлений 3.2-14.0 ГПа (Соболев, 1974; Stachel et al., 2005), включая алмазообразующие системы. Символы для нонвариантных точек с ультрабазитовыми составами: P<sub>1</sub> – перидотит-пироксенитовая перитектика L + Ol + Opx + Cpx + Grt;  $E_1 - оливин-эклогитовая эвтектика <math>L + Ol + Crn + Cpx + Grt$ ; для базитовых составов:  $P_2 - коэсит-эклогитовая перитектика L + Coe + Opx + Omph + Grt$ ;  $E_2 - корунд-эклогитовая эвтектика L + Coe + Opx + Omph + Grt$ ;  $E_2 - корунд-эклогитовая эвтектика L + Coe + Opx + Omph + Grt$ ;  $E_2 - корунд-эклогитовая эвтектика L + Coe + Opx + Omph + Grt$ ;  $E_2 - корунд-эклогитовая эвтектика L + Coe + Opx + Omph + Grt$ ;  $E_2 - корунд-эклогитовая эвтектика L + Coe + Opx + Omph + Grt$ ;  $E_2 - корунд-эклогитовая эвтектика L + Coe + Opx + Omph + Grt$ ;  $E_2 - корунд-эклогитовая эвтектика L + Coe + Opx + Omph + Grt$ ;  $E_3 - корунд-эклогитовая эвтектика L + Coe + Opx + Omph + Grt$ ;  $E_3 - kopy + Omph + Grt$ ; + Crn + Ky + Omph + Grt;  $E_3$  – кианит-эклогитовая эвтектика L + Ky + Coe + Omph + Grt. Нумерация моновариантных кривых ультрабазитовых симплексов: [A] перидотит-пироксенитового -1: L + Ol + Opx + Cpx, 2: L + Opx + Cpx + Grt, 3: L + Ol + Cpx + Grt, 4: L + Ol + Opx + Grt (как проекция снизу на точку P<sub>1</sub>); [B] оливин-эклогитового – 5: L + Ol + Cpx + Grt, 6: L + Ol + Cpx + Crn, 7: L + Crn + Cpx + Grt, 8: L + Ol + Crn + Grt (как проекция снизу на точку E<sub>1</sub>). Нумерация нонвариантных кривых базитовых симплексов: [C] корунд-эклогитового -9: L + Crn + Omph + Grt, 10: L + Crn + Crn + Omph + Grt, 10: L + Crn + Cr+ Ky + Omph, 11: L + Ky + Omph + Grt, 12: L + Crn + Ky + Grt (как проекция снизу на точку  $E_2$ ); [D] кианит-эклогитового - 13: L + Ky + Omph + Grt, 14: L + Ky + Coe + Omph, 15: L + Coe + Omph + Grt, 16: L + Coe + Ky + Grt (как проекция снизу на точку  $E_3$ ; [E] коэсит-эклогитового -17: L + Coe + Omph + Grt, 18: L + Coe + Opx + Omph, 19: L + Coe + Opx + Opx + Omph, 19: L + Coe + Opx + Opx+ Opx + Omph + Grt, 20: L + Coe + Opx + Grt (как проекция снизу на точку P<sub>2</sub>). Стрелками показаны направления понижения температуры вдоль моновариантных кривых. Данная ликвидусная структура также приложима к равновесной системе Ol-Cpx/Omph-Crn-Coe-(C-O-H).

В процессах фракционной кристаллизации активизируются механизмы межфазового минерал-расплав распределения примесных компонентов, чем обусловлено постепенное возрастание их концентраций в определенных минералах и остаточных расплавах. Так, Na-Al-жадеитовый, а также Fe-Al-альмандиновый и Ca-Alгроссуляровый компоненты, которые являются примесными, соответственно, в клинопироксенах и гранатах перидотитов, способны распределяться в остаточные расплавы и кристаллизующиеся минералы-хозяева. Повышение их концентраций на стадии фракционной ультрабазитовой эволюции согласуется с минералогическими наблюдениями (MacGregor, Carter, 1970; Соболев, 1974); этому способствует и фракционное удале-

Coe.

Omph

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

ние оливина на ультрабазитовой стадии остаточных расплавов. На стадии фракционной базитовой эволюции жадеитовый, альмандиновый и гроссуляровый компоненты входят в число главных в составах, соответственно, омфацитов и гранатов эклогитовых и гроспидитовых пород.

В условиях фракционной кристаллизации можно также ожидать накопление (С–О–Н)-летучих компонентов в остаточных расплавах, поскольку их растворимость в твердых минеральных фазах пренебрежимо мала в данном случае. В связи с этим, представляет интерес особенности перитектической реакции оливина, как ключевого механизма ультрабазит-базитовой магматической эволюции верхней мантии, в среде с (С–О–Н)флюидом. В *РТ*-условиях верхней мантии мно-



**Рис. 4.** Экспериментальные фазовые отношения при плавлении для политермического сечения Ol-Omph ультрабазит-базитовой системы верхней мантии Ol-Di-Jd с реакционным Grt при 6 ГПа (Литвин и др., 2019). Примечание: стартовые  $Ol = Fo_{80}Fa_{20}$  и  $Omph = Jd_{62}Di_{38}$  (мас. %), экспериментальные точки показаны черными точками. Символы:  $L - фаза расплава, Ol - оливин, Fo - форстерит Mg_2SiO_4, Fa - фаялит Fe_2SiO_4, Cpx - клинопироксен, Omph - омфа$  $цит, Jd - жадеит NaAlSi_2O_6, Di - диопсид CaMgSi_2O_6, Grt - гранат. Р - квазинонвариантная перитектика – <math>L + Ol +$ + Omph + Grt.

гокомпонентные составы магматических силикатоксидных и алмазообразующих силикат-оксидкарбонат-углеродных систем включают (С-О-Н)летучие соединения, главным образом, воду H<sub>2</sub>O и двуокись углерода CO<sub>2</sub>. Об этом свидетельствуют жидкие H<sub>2</sub>O и газообразные CO<sub>2</sub> фазы, которые диагносцированы при комнатной температуре в составе летучих соединений герметических включений в минералах коренных магматических пород верхней мантии (Green et al., 1987). Это находится в соответствии с тем, что вода и двуокись углерода, как летучие соединения, являются главными компонентами в составе вулканических газов (Symonds et al., 1994). Как жидкая вода, так и газообразная CO2 определены как самостоятельные фазы в герметических микровключениях в алмазах при комнатной температуре (Schrauder, Navon, 1994; Izraeli et al., 2001). Подобные включения особенно характерны для центральных зон волокнистых кубоидных и "оболочечных" кристаллов алмаза, но относительно редки в монокристаллических алмазах октаэдрического габитуса (Томиленко и др., 1997; Zedgenizov et al., 2004, 2007; Титков и др., 2006; Logvinova et al., 2008). Как в магматических, так и в алмазообразующих системах физико-химические реакции воды и двуокиси углерода специфичны. В РТ-условиях плавления вещества верхней мантии вода и двуокись углерода в свободном состоянии должны существовать в однофазовом сверхкритическом флюидном состоянии, при этом они полностью смесимы. Водные компоненты  $H_2O$  сверхкритического флюида С-O-H должны быть полностью растворены как в силикатных, так и в силикат-карбонатных расплавах, поскольку вода неограничено смесима с силикатными расплавами (Ellis, Wyllie, 1979; Keppler, Audetat, 2005) и, вероятно, силикат-карбонатными алмазообразующими расплавами (также полностью смесимыми между собой) (Litvin, 2017). По экспериментальным данным (Koziol, Newton, 1998) при давлениях 0.6–2.5 ГПа в ультрабазитовой среде двуокись углерода реагирует с оливином с образованием энстатита и магнезита.

Главными задачами настоящей работы являются:

1. Экспериментальные исследования влияния (C-O-H)-летучих компонентов на фазовые отношения при плавлении системы оливин  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ -жадеит  $NaAlSi_2O_6$ -диопсид  $CaMgSi_2O_6$ -гранат  $(Mg, Fe, Ca)Al_2Si_3O_{12}$ -летучие (C-O-H) при 6 ГПа с анализом физико-химических изменений в многокомпонентном веществе под воздействием (C-O-H)-флюида, которыми сопровождается перитектическая реакция оливина как ключевой механизм фракционной ультрабазит-базитовой эволюции магматизма верхней мантии.

2. Обоснование единого физико-геохимического сценария фракционной ультрабазит-базитовой эволюции магматизма верхней мантии на основе перитектических реакций ортопироксена и оливина по данным минералогии дифференцированных пород верхней мантии, а также экспериментальных исследований фазовых отношений при плавлении многокомпонентной системы MgO-FeO-CaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-(C-O-H) для ее многофазовых составов *Ol*-(*Cpx/Omph*)-*Crn*-*Coe*-(C-O-H).

3. Интерпретация природы генетического параллелеизма в фракционной ультрабазит-базитовой эволюции магматических и алмазообразующих процессов верхней мантии как показательных процессов глобального значения в формировании как коренных пород мантии Земли, так и очагов-резервуаров материнских расплавов алмазов и генетически ассоциированных минеральных фаз среди них.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Физико-геохимический эксперимент направлен на решение генетических задач минералогии, петрологии и геохимии. Объектами исследования становятся многокомпонентные многофазовые системы, составы которых приближены к реальному веществу минералов, пород и компонентов летучих соединений.

#### Экспериментальные методы

Стартовыми материалами при экспериментальном исследовании фазовых отношений при плавлении системы оливин-жадеит-диопсидгранат-(С-О-Н) (=H<sub>2</sub>О-СО<sub>2</sub>) служили смеси аморфных гелей оливина  $(Mg_2SiO_4)_{80}(Fe_2SiO_4)_{20}$ , жадеита NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и диопсида CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (гранат появляется в системе как реакционный продукт). В качестве источника Н<sub>2</sub>О и СО<sub>2</sub> использовалась реакция диспропорционирования гидратированной щавелевой кислоты  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow 2CO_2 +$ + 2H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>. Щавелевая кислота (5.0 мас. %) в составе стартовой смеси с силикатными компонентами (95 мас. %) размещалась в герметических платиновых контейнерах с толщиной стенок 0.2 мм (рис. 5). При нагревании в условиях эксперимента при 6 ГПа просходило разложение щавелевой кислоты, при этом свободный водород терялся, диффундируя скволь стенки платиновых контейнеров. Компоненты H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> создавали полностью смесимую сверхкритическую флюидную фазу (С-О-Н) с их эквимолекулярным соотношением.

Термин "флюид" в настоящей работе отвечает его физическому определению: состояние вещества на *РТ*-фазовой диаграмме выше критической температуры при данном давлении. Однако, в геологичесой литературе термин "флюид" ха-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021



Рис. 5. Схематическое изображение экспериментальной сжимаемой ячейки аппарата наковальня-с-лункой (тороид). Элементы конструкции: 1 – контейнер (литографский камень), 2 – трубчатый нагреватель (графит), 3 – термоизолятор (литографский камень, пирофилит), 4 – стартовый образец в металлической капсуле (Pt, Pt<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub>), 5 – изоляция капсулы (смесь MgO и гексагонального BN), крестик у капсулы обозначает место спая термопары (Pt<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub>/Pt<sub>96</sub>Rh<sub>04</sub>).

рактеризует любое мобильное состояние вещества, независимо от его состава и состояния, – в виде жидкости, расплава, газа или сверхкритического флюида. Например, по определению в словаре геологических терминов (Bates, Jackson, 1983): "флюид–любое вещество, способное течь, – жидкость или газ". Поэтому использование термина "флюид" в таком понимании при физикохимических исследованиях геологического вещества и интерпретации их результатов неоправдано. К примеру, фазовые состояния жидкой воды, газообразной углекислоты или силикатного магматического расплава, охарактеризованные как "флюидные", теряют характерные признаки, заложенные в физических терминах – жидкость, расплав, газ, сверхкритический флюид.

Жидкие и газовые фазы H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> выше их критических точек, соответственно, 374°С при 0.022 ГПа (Saul, Wagner, 1989) и 31°С при 0.0074 ГПа превращаются выше 300-400°С (в зависимости от давления) в сверхкритические флюидные фазы, которые неограниченно смесимы между собой (Kerrick, Jacobs, 1981; Aranovich, Newton, 1999), т.е. система С–О–Н является однофазовой при достижении смесью H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> критической температуры. Критическая точка однофазовой бинарной смеси рассчитывается как среднее арифметическое от индивидуальных значений, в данном случае для смеси  $H_2O$  и  $CO_2$ она соответствует 252.5°С при 0.0147 ГПа. Таким образом, бинарная смесь H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, которая создается в условиях данного эксперимента при разложения водосодержащего реактива щавелевой кислоты C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O в герметической Pt ампуле, находится в состоянии сверхкритического флюида. Также обнаруживалось (Walther, Orville, 1983), что степень растворения силикатов в сверхкритическом С-О-Н-флюиде заметно понижается с возрастанием в нем доли СО<sub>2</sub>-компонента.

Экспериментальные исследования фазовых отношений при плавлении многокомпонентной

системы MgO–FeO–CaO–Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>– (C–O–H) в области представительных переходных ультрабазит-базитовых составов Ol-Jd-Di-*Grt*–(C–O–H) выполнены при давлении 6.0 ГПа в интервале температур 1000–1700°С в аппарате "наковальня с лункой – тороид" высоких давлений и температур и расположением герметической ампулы с исследуемым веществом в изотермической зоне графитового нагревателя (рис. 5) (Литвин, 1991). Точность определения давления ±0.25 ГПа, температуры ±20°С. Закалка экспериментального образца осуществлялась со скоростью 300 ± 50°C/c.

## Аналитические методы

Микроаналитические рентгеноспектральные исследования экспериментальных образцов на их полированных поверхностях с получением изображений их текстуры (увеличение 8.5-2500) проведены при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием электронного микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) с энергодисперсионным микроанализатором Link INCA Energy-350 в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН. Размер электронного зонда 115-140 нм и до 60 нм в режиме сканирования при области возбуждения диаметром до 5 мкм. В качестве стандартных материалов использзованы кварц, альбит, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, волластонит, металлы Mn, Cr, Ti и Fe. Анализы выполнены с участием Д.А. Варламова (ИЭМ РАН).

#### Методы физико-химических исследований

Методология физической химии многокомпонентных многофазовых систем является эффективной при экспериментальных исследованиях магматических и алмазообразующих систем верхней мантии (Rhines, 1956; Палатник, Ландау, 1961). Физико-химический эксперимент делает возможным раскрыть фундаментальные закономерности, как и механизмы плавления и ультрабазитбазитовой эволюции природных систем, включая образование алмазов и их парагенных включений, а также генезис алмазоносных пород. Каждый симплекс диаграммы со сложным природным составом является носителем единственной 5-фазовой нонвариантной точки, контролирующей его ликвидусную структуру. Метод двухмерных политермичесих сечений, раскрывающий информацию о фазовых отношениях при плавдении многокомпонентных систем, является эффективным в экспериментальных исследованиях. Топологическая корректность фазовых диаграмм при плавлении контролируется правилом фаз Райнза (Rhines, 1986; Палатник, Ландау, 1961) по соотношению числа фаз в сопряженных фазовых полях.

При построении равновесных диаграмм фазовых отношений при плавлении экспериментальных систем, раскрывающих строение ликвидуса многокомпонентного вещества верхней мантии, важны критическая оценка аналитического изучения продуктов опытов и последовательное использование правила фаз Райнза. Среди экспериментальных продуктов, представляющих собой тесную смесь стабильных и закалочных фаз, важно определить стабильные в условиях эксперимента, поскольку расплавы могут закаливаться в виде смеси стекла, твердых объемных и дендритных фаз.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование в физико-химическом эксперименте при 6 ГПа строения ликвиуса системы оливин (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>—жадеит NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—диопсид CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—летучие (C–O–H) с реакционным гранатом (Mg,Fe,Ca)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> выполнено в ее политермическом сечении  $Ol_{95\cdot0}(H_2O)_{2.5}(CO_2)_{2.5}$ - $Omph_{95.0}(H_2O)_{2.5}(CO_2)_{2.5}(Mac. \%)$ , при этом состав оливина соответствует (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>80</sub>(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>20</sub>, омфацита -(NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>62</sub>(CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>38</sub> (мас. %). В целом заданное содержание в системе ультрабазит-базитового минерального вещества равно 95 мас. %, а (C–O–H)-летучих 5.0 мас. % при эквимолекулярных количествах H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2, а также на рис. 6, 7 и 8.

При анализе экспериментальных образцов после закалки обнаружилось, что расплавные фазы как при полном, так и частичном плавлении закаливаются в твердые метастабильные фазы, а не в стеклообразные метастабильные состояния, несмотря на достаточно высокие скорости закалки (~300  $\pm$  50°C/c). Составы экспериментальных минералов, которые отнесены к термодинамически стабильным, представлены в табл. 1. Составы метастабильных твердых фаз, продуктов закалки расплавов исследуемой системы, размещены в табл. 2. Рис. 7 демонстрирует электронномикроскопические картины полированных экспериментальных образцов для ультрабазитовых составов системы, а рис. 8 – для базитовых.

Для ультрабазитовых оливин-нормативных составов (рис. 7) закалочные продукты их полных расплавов представлены дендритами с чередующимися светлыми клинопироксеновыми и темносерыми ортопироксеновыми веточками, среди дендритов обнаруживаются также обособленные зерна ортопироксенового состава (рис. 76, 7в, обр. 3235, табл. 2). О карбонатизации компонентов ультрабазитовых расплавов с участием растворяющихся в них летучих CO<sub>2</sub>-компонентов сверхкритического флюида С–О–Н свидетельствуют мелкие зерна закалочных карбонатов натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Тестирование обнаруживает мельчайшие зерна примесных карбонатов Са, Mg и Fe в смеси с закалочными ортопироксенами, при



**Рис. 6.** Экспериментальные фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении  $Ol_{95}(C-O-H)_5 - Omph_{95}(C-O-H)_5$  ультрабазит-базитовой системы верхней мантии Ol-Jd-Di-(C-O-H) с реакционным *Grt* при 6 ГПа. Примечание: Стартовые  $Ol = Fo_{80}Fa_{20}$  и  $Omph = Jd_{62}Di_{38}$  (мас. %), экспериментальные точки показаны черными точками с номерами опытов. Символы: как для рис. 4 и *Carb\** – все карбонаты. Р – квазинонвариантная перитектика L + Ol + Omph + Grt. Аналитические данные в табл. 1 и 2.

этом суммы анализов Орх понижены в пределах ло 70–90%. Вероятно, что карбонатные вешества синтезируются в расплавленном состоянии и сразу же становятся компонентами образующихся полностью смесимых силикатно-карбонатных расплавов (преобладающе силикатных). В результате состав растворенного в них сверхкритического (С-О-Н)-флюида по мере карбонатизации должен смещаться в сторону повышения содержания компонентов состава H<sub>2</sub>O. Обособленные стеклообразные закалочные фазы с повышенными содержаниями Са-компонента свидетельствуют об умеренной арагонитовой карбонатизации в условиях эксперимента. Они представляют собой редкие продукты, которые образовались при закалочном затвердевании полностью смесимых силикат-карбонатных расплавов с растворенными флюидными компонентами. Летучие компоненты H<sub>2</sub>O выделяются в самостоятельную водную фазу после полного последовательного затвердевания расплавов с кристаллизацией силикатных и карбонатных фаз (рис. 7г, 7д, обр. 3234, табл. 2).

зы оливина и граната включены в матрицу закалочных ортопироксена и клинопироксена с низкими содержаниями Na-Al-жадеитового компонента (рис. 7е, 7ж, обр. 3228, табл. 2). На солидусе определяющей является квазинонвариантная перитектическая ассоциация L + Ol + Cpx/Omph + Grtс клинопироксеном, отличающимся повышенным содержанием жадеитового компонента (рис. 7и, обр. 3233, табл. 1). Таким образом, карбонатные и H<sub>2</sub>O компоненты полностью растворены в фазе расплава L. Субсолидусная ассоциация представлена как  $Ol + Cpx/Omph + Grt + Carb^* + H_2O$ . В символе *Carb*<sup>\*</sup> обобщены все карбонатные фазы, кристаллизующиеся последними с условиях субсолидуса. Для их образования полностью израсходованы летучие компоненты состава СО<sub>2</sub>,тогда как летучие компоненты состава Н<sub>2</sub>О при температурах выше ~400-600°С (при 6 ГПа) находятся в состоянии сверхкритического флюида, а ниже этой температуры вплоть до комнатной являются жидкими.

В близсолидусных условиях равновесные фа-

| ДИИ СИС   |   |      |        |                        |                   |         |           |            |           |            |            |        |
|-----------|---|------|--------|------------------------|-------------------|---------|-----------|------------|-----------|------------|------------|--------|
| N HONE    |   | J₀ ⊥ |        |                        | $\Phi_{000}$      |         | Co        | став эксп  | сримент   | альных ф   | <b>a</b> 3 |        |
| JKCII. JN | стартовый состав  | ۲, ک | г, мин | чазовая ассоциация     | <b>4</b> 33       | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO        | MgO       | CaO        | $Na_2O$    | Cym.   |
|           |   |      |        | VIIbTPAOCHOE           | <b>3Hble COCT</b> | ABbl    |           |            |           |            |            |        |
| 3235      | $Ol_{57}Omph_{38}(COH)_5$   | 1660 | 99     | Γ                      | $L^*$             |         | Тверл     | ње закало  | эчные фа  | зы, см. та | юл. 2      |        |
| 3234      |   | 1575 | 22     | L + Ol + Grt           | $L^*$             |         | Тверл     | рые закало | эчные фа. | 3Ы, СМ. ТӘ | юл. 2      |        |
|           |   |      |        |                        | 10                | 40.16   | I         | 10.53      | 47.29     | 0.12       | 0.13       | 98.36  |
|           |   |      |        |                        | 10                | 41.05   | 0.29      | 10.11      | 47.65     | l          | 0.12       | 99.30  |
|           |   |      |        |                        | Grt               | 41.69   | 22.81     | 10.21      | 19.98     | 3.65       | 0.02       | 98.36  |
|           |   |      |        |                        | Grt               | 43.00   | 23.38     | 12.35      | 19.06     | 4.17       | 0.22       | 102.20 |
| 3233      |   | 1290 | 90     | L + Ol + Cpx/Omph + Gn | t L*              | 53.09   | 6.70      | 3.28       | 13.82     | 13.32      | 4.35       | 94.56  |
|           |   |      |        |                        | 01                | 40.87   | 0.39      | 10.71      | 45.41     | 0.03       | 0.11       | 97.52  |
|           |   |      |        |                        | 10                | 40.16   | Ι         | 10.53      | 47.29     | 0.12       | 0.26       | 98.36  |
|           |   |      |        |                        | Cpx/Omph          | 55.80   | 12.37     | 1.91       | 11.55     | 8.73       | 7.61       | 97.98  |
|           |   |      |        |                        | Cpx/Omph          | 57.07   | 11.66     | 2.50       | 12.00     | 9.32       | 6.89       | 99.44  |
|           |   |      |        |                        | Grt               | 43.26   | 22.07     | 8.98       | 20.16     | 4.48       | 0.19       | 99.14  |
|           |   |      |        |                        | Grt               | 42.42   | 22.80     | 9.90       | 19.50     | 3.90       | 0.20       | 98.73  |
| 2328      | $Ol_{38}Omph_{57}(COH)_{05}$  | 1300 | 60     | L + Ol + Grt           | $L^*$             |         | цтверл    | рые закало | эчные фа  | зы, см. та | бл. 2      |        |
|           |   |      |        |                        | 10                | 42.50   | 0.22      | 54.79      | 1.64      | 0.02       | 0.16       | 99.33  |
|           |   |      |        |                        | 10                | 43.87   | I         | 56.64      | 0.57      | 0.15       | 0.02       | 101.24 |
|           |   |      |        |                        | Grt               | 44.24   | 22.67     | 24.46      | 2.48      | 6.01       | 0.37       | 100.19 |
|           |   |      |        |                        | Grt               | 44.05   | 23.46     | 23.84      | 2.65      | 5.48       | 0.23       | 99.74  |
|           | _   | -    | -      | основны                | E COCTABЫ         | 1       | _         | _          | -         | _          | -          |        |
| 3229      | $Ol_{38}Omph_{57}(COH)_{05}$  | 1550 | 60     | Γ                      | $L^*$             |         | Тверд     | рые закало | эчные фа  | 3Ы, CM. TƏ | бл. 2      |        |
| 3227      |   | 1260 | 60     | L + Omph + Grt         | $L^*$             |         | Тверл     | ње закало  | эчные фа  | зы, см. та | юл. 2      |        |
|           |   |      |        |                        | Omph              | 57.29   | 11.28     | 14.15      | 0.43      | 11.21      | 5.45       | 99.81  |
|           |   |      |        |                        | Omph              | 56.18   | 11.43     | 13.17      | 0.40      | 11.56      | 5.62       | 98.36  |
|           |   |      |        |                        | Grt               | 43.38   | 24.50     | 25.57      | 0.69      | 4.69       | 0.21       | 99.15  |
|           |   |      |        |                        | Grt               | 44.98   | 24.35     | 26.49      | 0.65      | 4.70       | 0.02       | 101.19 |
| 3228      | <i>Ol</i> <sub>28.5</sub> <i>Omph</i> <sub>66.5</sub> (COH) <sub>05</sub> | 1460 | 60     | L + Grt                | $L^*$             |         | Тверл     | рые закало | очные фа  | зы, см. та | бл. 2      |        |
|           |   |      |        |                        | Grt               | 44.50   | 10.15     | 0.53       | 9.70      | 31.50      | 0.65       | 97.03  |

780

## ЛИТВИН, КУЗЮРА

|           | Cym.               |            | 95.26 | 96.88 |                              |            | 01.14 | 00.05  |                | 99.04 | 99.58 | 97.84 | 00.67  | 02.43                      | 98.39 | 99.01 | 99.45 | 55.36 |   |            | 95.47 | 98.50 |                | 00.34  | 99.32 | 97.54 | 98.58 |                            |
|-----------|--------------------|------------|-------|-------|------------------------------|------------|-------|--------|----------------|-------|-------|-------|--------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|---|------------|-------|-------|----------------|--------|-------|-------|-------|----------------------------|
| 3         | Na <sub>2</sub> O  |            | 0.29  | 0.41  | бл. 2                        | 5л. 2      | 0.22  | 0.16 1 | 5л. 2          | 5.32  | 5.45  | 0.15  | 0.23 1 | 8.73                       | 8.15  | 0.22  | 0.23  | 0.61  | 5л. 2   | бл. 2      | 3.31  | 3.38  | 5л. 2          | 7.88 1 | 7.89  | 0.41  | 0.35  |                            |
| тыных фа  | CaO                | 5          | 2.46  | 2.72  | ы, см. та(                   | ы, см. та( | 2.40  | 8.34   | ы, см. та(     | 13.47 | 11.65 | 5.05  | 4.90   | 10.00                      | 7.43  | 5.08  | 4.44  | 47.38 | ы, см. та(  | ы, см. та( | 9.76  | 8.63  | ы, см. та(     | 4.09   | 3.77  | 1.84  | 1.94  |                            |
| римента   | MgO                | см. табл.  | 21.16 | 22.04 | чные фаз                     | чные фаз   | 20.38 | 16.54  | чные фаз       | 14.18 | 15.12 | 25.42 | 25.66  | 0.23                       | 0.02  | 0.89  | 0.85  | 2.41  | чные фаз  | чные фаз   | 0.37  | 0.40  | чные фаз       | 2.53   | 2.61  | 7.34  | 6.93  |                            |
| тав экспе | FeO                | ые фазы, е | 7.66  | 66.9  | ие закало                    | ые закало  | 10.76 | 12.35  | ые закало      | 0.10  | 0.16  | 0.36  | 0.76   | 7.12                       | 10.13 | 25.77 | 26.63 | 0.07  | ле закало   | ые закало  | 19.43 | 21.02 | ые закало      | 13.18  | 13.67 | 23.13 | 23.15 |                            |
| Coc       | $Al_2O_3$          | закалочн   | 21.72 | 22.22 | Твердь                       | Твердь     | 21.22 | 21.90  | Твердь         | 9.42  | 10.15 | 23.58 | 24.41  | 16.58                      | 14.88 | 23.28 | 22.38 | 06.0  | Твердь  | Твердь     | 7.14  | 8.47  | Твердь         | 13.31  | 13.06 | 22.13 | 23.30 |                            |
|           | $SiO_2$            | Гвердые з  | 41.97 | 42.50 | -                            |            | 43.32 | 40.75  | -              | 56.54 | 57.05 | 43.28 | 44.70  | 59.76                      | 57.77 | 43.77 | 44.92 | 3.99  | -   |            | 55.16 | 56.58 | -              | 59.36  | 58.33 | 42.69 | 42.91 | -                          |
| Ŷ         | ₩a3a               | L*         | Grt   | Grt   | $L^*$                        | $L^*$      | Grt   | Grt    | $L^*$          | Omph  | Omph  | Grt   | Grt    | Omph                       | Omph  | Grt   | Grt   | Carb  | $L^*$   | $L^*$      | Omph  | Omph  | $L^*$          | Omph   | Omph  | Grt   | Grt   | Ke nacrutabob.             |
|           | чазовая ассоциация | L + Grt    |       |       | Τ                            | L + Grt    |       |        | L + Omph + Grt |       |       |       |        | $Omph + Grt + Carb + H_2O$ |       |       |       |       | Т   | T + Omph   |       |       | L + Omph + Grt |        |       |       |       | и образующиеся при закал   |
|           | г, мин             | 60         |       |       | 60                           | 60         |       |        | 09             |       |       |       |        | 60                         |       |       |       |       | 60  | 60         |       |       | 09             |        |       |       |       | ные фазн                   |
| C°<br>F   | י, ר               | 1400       |       |       | 1400                         | 1340       |       |        | 1280           |       |       |       |        | 1200                       |       |       |       |       | 1400  | 1290       |       |       | 1260           |        |       |       |       | ARHOREC                    |
|           | Стартовый состав   |            |       |       | $Ol_{19}Omph_{78}(COH)_{05}$ |            |       |        |                |       |       |       |        |                            |       |       |       |       | Ol <sub>09.5</sub> Omph <sub>85.5</sub> (COH) <sub>05</sub> |            |       |       |                |        |       |       |       | ие Символом * отмечены нев |
|           |                    | 3237       |       |       | 3226                         | 3225       |       |        | 3223           |       |       |       |        | 3221                       |       |       |       |       | 3231  | 3226       |       |       | 3230           |        |       |       |       | Примечани                  |

ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОЛИВИНА ПРИ 6 ГПа

Таблица 1. Окончание

781





**Рис.** 7. Экспериментальные полностью и частично расплавленные образцы ультрабазитового вещества, образовавшиеся при давлении 6 ГПа и высокой температуре, после закалки и полировки: (а) – закалочный образец #3235 внутри деформированной Pt капсулы; (б, в) – закалочный образец *L* после полного плавления (образец #3235,  $1650^{\circ}$ C); (г, д, е, ж) – частично рсплавленная ассоциация *L* + *Ol* + *Grt* после закалки (образцы #3234, 1580°C и #3228,  $1330^{\circ}$ C); (з, и) – частично расплавленная солидусная ассоциация *L* + *Ol* + *Cpx* + *Grt* после закалки (образец #3233,  $1300^{\circ}$ C).

Полные базитовые расплавы в процессе закалки также формируют дендриты с чередованием светлых клинопироксеновых и темносерых ортопироксеновых веточек, но среди них обнаруживаются зерна ортопироксенового состава (рис. 86, обр. 3229, табл. 2), а иногда и аналитические признаки карбонатизации силикатных компонентов. Расплавы, наиболее обогащенные жадеитовым компонентом, при закалке создают звездообразные узоры из пластинчатых продолговатых зерен клинопироксенов с высокими содержаниями жадеитового компонента (рис. 8в, обр. 3231, табл. 2). Ликвидусными минеральными фазами при плавлении базитовых составов являются железистый гранат (рис. 8г, 8д, обр. 3238; рис. 8е, обр. 3237; все в табл. 1) и омфацит (рис. 8ж,

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

обр. 3236, табл. 1). Фазовые отношения при плавлении базитовых составов системы Ol-Jd-Di с реакционным Grt определяются моновариантной ассоциацией L + + Omph + Grt (рис. 83, обр. 3227, табл. 1; рис. 8и, обр. 3223, табл. 1, 2); рис. 8к, обр. 3221, табл. 1, 2). Обнаружено также влияние примесных в данном случае компонентов воды и карбонатов на кинетику роста монокристаллов гранатов, образующихся как реакционные фазы по оливину. В ряде поисковых опытов в окресности солидуса при 1250-1300°С в образцах с базитовым составом (*Ol*<sub>20</sub>*Omph*<sub>80</sub>)<sub>95</sub>(C-O-H)<sub>5</sub> обнаружился рост относительно крупных монокристаллов граната порядка 300-350 мк во флюидсодержащих базитовых расплавах в зоне градиента температур вблизи контакта эксперименталь-

|           |   | ндиоп          | сид—жа  |                           |                                   |         | Co        | CTAB 3KC | перимен | тальных | фаз               |        |
|-----------|---|----------------|---------|---------------------------|-----------------------------------|---------|-----------|----------|---------|---------|-------------------|--------|
| Эксп. №   | Стартовый состав  | $T, ^{\circ}C$ | τ, мин  | Фазовая ассоциация        | Фаза                              | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO      | MgO     | CaO     | Na <sub>2</sub> O | Cym.   |
|           |   |                |         | УЛЬРАОСНОІ                | <b>3Hble COCTA</b>                | Bbl     |           |          |         |         |                   |        |
| 3235      | <i>Ol</i> <sub>57</sub> <i>Omph</i> <sub>38</sub> (COH) <sub>05</sub>     | 1660           | 99      | Т                         | L-Opx*                            | 55.79   | 6.79      | 1.96     | 32.03   | 1.25    | 1.14              | 98.88  |
|           |   |                |         |                           | $L$ - $Cpx^*$                     | 56.56   | 2.03      | 0.39     | 19.21   | 22.38   | 1.24              | 90.02  |
|           |   |                |         |                           | $L-Na_2CO_3*$                     | 0.86    | 0.11      | 0.06     | 0.48    | 0.03    | 11.94             | 13.48  |
|           |   |                |         |                           | $L-NaAlSiO_x^*$                   | 57.57   | 6.89      | 0.33     | 0.48    | 0.39    | 9.47              | 75.13  |
|           |   |                |         |                           | L-AlSiO <sub><math>x</math></sub> | 40.54   | 32.33     | 0.46     | 0.10    | 0.04    | 0.15              | 73.60  |
|           |   |                |         |                           | L-Jd-Opx*                         | 50.06   | 6.54      | 1.16     | 23.19   | 0.30    | 3.42              | 85.09  |
| 3234      |   | 1575           | 22      | L + Ol + Gr               | $L-Opx^*$                         | 58.60   | 1.75      | 6.10     | 34.09   | 0.46    | 0.72              | 101.72 |
|           |   |                |         |                           | $L$ - $Cpx^*$                     | 56.28   | 9.79      | 2.72     | 12.71   | 9.06    | 6.42              | 97.98  |
| 3233      |   | 1290           | 90      | L + Ol + Cpx/Omph + Grt   | $L-Opx^*$                         | 58.23   | 0.67      | 5.44     | 36.85   | 0.46    | 0.29              | 101.93 |
| 3228      | <i>Ol</i> <sub>38</sub> <i>Omph</i> <sub>57</sub> (COH) <sub>05</sub>     | 1350           | 60      | L + Ol + Gr               | L-Opx*                            | 59.92   | 0.83      | 0.42     | 37.15   | 0.80    | 0.26              | 99.38  |
|           |   |                |         |                           | $L$ - $Cpx^*$                     | 57.09   | 1.20      | 0.71     | 22.00   | 18.73   | 0.74              | 100.54 |
|           | _   | -              | -       | OCHOBHE                   | <b>JE COCTAB</b>                  | _       | -         | -        | -       | -       | _                 |        |
| 3229      |   | 1550           | 60      | Т                         | L-Opx*                            | 56.66   | 6.35      | 0.26     | 34.04   | 1.45    | 0.78              | 99.54  |
|           |   |                |         |                           | L-Cnx*                            | 54.12   | 8.99      | 0.43     | 21.04   | 12.14   | 3.59              | 100.31 |
| 3227      | <i>Ol</i> <sub>38</sub> <i>Omph</i> <sub>57</sub> (COH) <sub>05</sub>     | 1260           | 60      | L + Omph + Grt            | $L-Opx^*$                         | 57.60   | 4.28      | 0.81     | 35.63   | 0.69    | 0.76              | 99.78  |
| 3238      | <i>Ol</i> <sub>28.5</sub> <i>Omph</i> <sub>66.5</sub> (COH) <sub>05</sub> | 1455           | 60      | L + Gr                    | $L-Opx^*$                         | 58.31   | 5.86      | 0.46     | 32.26   | 1.17    | 1.18              | 99.24  |
|           |   |                |         |                           | $L$ - $Cpx^*$                     | 55.45   | 9.82      | 0.36     | 21.81   | 8.05    | 3.25              | 98.74  |
|           |   |                |         |                           | L-Carb*                           | 0.07    | Ι         | 1.09     | 34.40   | 4.18    | 0.15              | 39.88  |
| 3237      |   | 1400           | 60      | L + Grt                   | L-Opx*                            | 57.89   | 2.52      | 2.38     | 38.93   | 1.36    | 0.54              | 98.63  |
|           |   |                |         |                           | $L-Cpx^*$                         | 56.07   | 6.14      | 0.81     | 18.47   | 14.28   | 3.01              | 98.78  |
| 3226      | <i>Ol</i> <sub>17</sub> <i>Omph</i> <sub>78</sub> (COH) <sub>05</sub>     | 1400           | 60      | Γ                         | $L-Opx^*$                         | 59.97   | 3.07      | 0.66     | 37.48   | 0.59    | 0.43              | 102.20 |
| 3225      |   | 1335           | 60      | L + Grt                   | $L-Opx^*$                         | 58.87   | 1.07      | 3.47     | 36.99   | 0.42    | 0.14              | 100.97 |
|           |   |                |         |                           | $L-Cpx^*$                         | 55.11   | 2.05      | 1.76     | 18.13   | 21.50   | 1.38              | 99.92  |
| 3223      |   | 1280           | 60      | L + Omph + Grt            | $L^*$                             | 53.11   | 14.32     | 0.05     | 8.59    | 12.43   | 6.97              | 95.48  |
| 3231      | Ol9.50mph85.5(COH)05  | 1260           | 60      | Γ                         | L-Omph*                           | 56.72   | 16.95     | I        | 12.08   | 4.15    | 9.58              | 99.48  |
| 3136      |   | 1285           | 60      | L + Omph                  | L-Carb*                           | 37.64   | 0.23      | 0.15     | 0.19    | 0.16    | 7.06              | 45.43  |
| 3230      |   | 1255           | 60      | L + Omph + Grt            | L-Carb*                           | 41.18   | 0.48      | 0.08     | 0.58    | 0.18    | 9.02              | 51.50  |
| Примечани | ие. Символом * отмечены не  | сравнове       | сные фа | зы, образующиеся при зак: | алке расплава.                    |         |           |          |         |         |                   |        |

Таблина 2. Химические составы метастабильных твердых фаз, образующихся из равновесных экспериментальных расплавов при их закалке со скоро-

784

## ЛИТВИН, КУЗЮРА

ГЕОХИМИЯ том 66 <u>№</u> 9 2021 ного образца с платиновой капсулой (рис. 8л, 8м, обр. 3221). Вероятно, это обусловлено влиянием водно-карбонатных продуктов флюида, растворенных в ростовых расплавах, на кинетику монокристаллического роста граната в условиях температурного градиента. Необходимо отметить, что в центральных изотермических зонах ампул при множественной спонтанной кристаллизации реакционных гранатов в ультрабазитовых флюид-содержащих расплавах размеры их монокристаллических зерен около 25–50 мк (рис. 7е, 7ж, обр. 3228), в базитовых – до 80–100 мк (рис. 8е, обр. 3237).

Компоненты Н<sub>2</sub>О в состоянии сверхкритического флюида, а также карбонаты, в составе которых связана СО<sub>2</sub>, были полностью растворены в полных или частичных расплавах, т.е. в экспериментальных условиях обособленная самостоятельная сверхкритическая флюидная фаза (С-О-Н) не существовала. В процессе закалки при затвердевании силикатной составляюшей системы летучие компоненты выделялись в виде самостоятельной фазы, о чем свидетельствуют характерные каплеобразные отпечатки-углубления на твердых закалочных фазах расплавов (рис. 8д, обр. 3238 и др.). В базитовом субсолидусе представлены силикатные минералы омфацит (Omph) и гранат (Grt), карбонатные Carb\* (рис. 8к, обр. 3221, табл. 1) и фаза H<sub>2</sub>O при температурах выше ~400-600°C в состоянии сверхкритического флюида, а ниже – как водная жилкость.

В условиях полного и частичного плавления при 6 ГПа системы оливин-жадеит-диопсид-гранат-(С-О-Н) компоненты воды и формирующихся карбонатов, которые связывают компоненты СО<sub>2</sub> сверхкритического флюида, полностью растворены в силикатном расплаве. Самостоятельная газово-флюидная фаза не может образоваться в силу ее полной смесимости как с силикатными. так и силикатно-карбонатными расплавами. В условиях субсолидуса существуют самостоятельная фаза H<sub>2</sub>O и карбонатная фаза (ее символ Carb\* объединяет все возможные карбонатные фазы). На рис. 9 представлена диаграмма фазовых отношений при плавлении системы *Ol-Jd-Di*-(C-O-H) с реакционным Grt в политермическом сечении  $Ol_{95}(C-O-H)_5 - Omph_{95}(C-O-H)_5$ , cootbetctbeh-HO,  $Ol_{95,0}(H_2O)_{2,5}(CO_2)_{2,5} - Omph_{95,0}(H_2O)_{2,5}(CO_2)_{2,5}$ (мас. %) при 6 ГПа в интервале 1200-1700°С (рис. 6). В данной диаграмме совмещены области химических и фазовых составов ультрабазитовы оливин-содержащих и базитовых кремнезем-насыщенных омфацит-гранатовых минеральных ассоциаций. Главными фазами при частичном плавлении являются L, Ol, Grt и Omph, при этом как водные компоненты, так и карбонатные компоненты, связавшие СО<sub>2</sub>, полностью растворены в расплаве L. Оливин Ol является ликвидусной фазой. При дальнейшем понижении температуры

появляется гранат Grt, как реакционная фаза, в поле L + Ol + Grt. Таким образом, в структуре ликвидуса политермического сечения обнаруживается реакционное взаимодействие оливина и жадеитсодержащего расплава с образованием граната, которое завершается в квазинонвариантной перитектике P с фазовым составом  $L + Ol + (Cpx \leftrightarrow$  $\leftrightarrow Omph$ ) + Grt. Специфической топологической особенностью диаграммы плавкости политермического сечения является то, что фазовый состав квазинонвариантной перитектической точки Р продолжает существовать в узком сопряженном поле солидусной ассоциации. Это нуждается в объяснении, так как при всей эффективности методология политермических сечений многокомпонентных многофазовых систем еще недостаточно активно используется в минералогических и петрологических экспериментальных исследованиях.

Вспомогательной для понимания топологических особенностей диаграммы плавления политермического сечения (рис. 6 и 9) служит диаграмма структуры ликвидуса системы Ol-Jd-Di- Grt-(С-О-Н) с реакционным гранатом (рис. 10), построенная на основе экспериментальных данных настоящей работы и литературных данных для системы Ol - Jd - Di с реакционным гранатом при 6 ГПа (Литвин и др., 2019). Для псевдобинарной граничной системы Ol-Jd-(C-O-H) при 6 ГПа характерно появление реакционного граната как ликвидусной и субсолидусной фазы. Плавление граничной системы *Ol-Di*-(C-O-H) эвтектическое. В субсолидусе граничной системе Jd-Di-(C-O-H) жадеитовый и диопсидовый компоненты образуют неограниченные твердые растворы, к которым принадлежат минералы клинопироксен Срх (обогашенный диопсидовым компонентом) и омфацит Omph (обогащенный жадеитовым компонентом); расплавы Jd и Di полностью смесимы. Структура ликвидуса псевдотройной системы Ol-Jd-Di-(C-О-Н) с реакционным гранатом определяется нонвариантной перитектической точкой L + Ol +  $+ (Cpx \leftrightarrow Omph) + Grt$  и тремя моновариантными котектиками (L + Ol + Grt), (L + Ol + Cpx) и (L + Ol + Cpx)+ Omph + Grt).

В политермическом сечении Ol-Omph-(C-O-H) системы Ol-Di-Jd-(C-O-H) с реакционным гранатом, т.е. многокомпонентной системы MgO-FeO-CaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-(C-O-H), перитектическая реакция оливина и жадеит-содержащего расплава изображена коротким отрезком моновариантной кривой, что соответствует реальной ситуации в объеме составов многокомпонентной системы и согласуется с правилом фаз Райнза (Rhines, 1956). В данном случае используется более привычная терминология – "квазинонвариантная точка", не искажающая физический смысл. Изображение в виде короткого отрезка распространяется и на смежное одноименное узкое поле в политермическом сечении (рис. 6), которое





**Рис. 8.** Экспериментальные полностью и частично расплавленные образцы базитового вещества, образовавшиеся при давлении 6 ГПа и высокой температуре, после закалки и полировки: (а) – закалочный образец #3238 внутри деформированной Pt капсулы; (б) – закалочный образец *L* после полного плавления (образец # 3229, 1540°C); (в) – закалочный образец *L* после полного плавления (образец # 3238, 1450°C); (е) – частично расплавленная ассоциация L + Grt после закалки (образец #3237, 1400°C); (ж) – частично реплавленная ассоциация L + Grt после закалки (образец #3237, 1400°C); (ж) – частично реплавленная ассоциация L + Omph после закалки (образец #3236, 1300°C); (з) – частично реплавленная ассоциация L + Omph + Grt после закалки (образец #3227, 1270°C); (и) – частично реплавленная ассоциация L + Omph + Grt после закалки (образец #3233, 1200°C); (к) – субсолидусная ассоциация  $Omph + Grt + Carb^* + H_2O$  (образец 3233, 1200°C); (л, м) – крупный монокристалл граната (образец 3221, >1200°C).



**Рис. 9.** Строение ликвилуса системы *Ol–Jd–Di–*(С–О–Н) с реакционным *Grt.* Позиция политермического сечения *Ol*(= Fo<sub>80</sub>Fa<sub>20</sub>)<sub>95</sub>(С–О–H)<sub>5</sub> – *Omph*(= *Jd*<sub>62</sub>*Di*<sub>38</sub>)<sub>95</sub>(С–О–H)<sub>5</sub> по рис. 6 отмечена пунктирной линией. Позиция данного политермического сечения с номерами экспериментальных точек полного плавления показаны их проекциями на ликвидусной поверхности.

представляет собой повторяющееся изображение короткого отрезка "квазинонвариантной точки", возникающее при передвижении фигуративной точки состава системы вдоль ее политермического сечения. На диаграмме структуры ликвидуса системы Ol-Jd-Di (С-O-H) с реакционным гранатом (рис. 9 и 10) перитектическая реакция оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната изображается точкой. Таким образом, политермическое сечение (рис. 6) — это эффективный метод исследования многокопонентных систем, тогда как диаграмма фазовых отношений при плавлении — это наглядный физико-химический результат (рис. 9).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вводные замечания. Ультрабазит-базитовая эволюция силикатного магматизма гранат-перидотитовой фации верхней мантии в условиях фракционной кристаллизации контролируется изменчивой структурой ликвидуса системы MgO-FeO-CaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-(C-O-H) с перитектическими реакциями ортопироксена и оливина. По экспериментальным данным поведение компонентов сверхкритического (С-O-H)флюида в условиях перитектической реакции оливина различно: если H<sub>2</sub>O растворим в расплавах, то в реакции СО<sub>2</sub> и силикатных компонентов образуются карбонатные компоненты, также растворимые в силикатных расплавах. Растворенные компоненты Н<sub>2</sub>О и карбонатов не изменяют структуру ликвидуса, но понижают ликвидусные и солидусные температуры, появляясь как самостоятельные фазы в субсолидусе. Роль перитектической реакции оливина как ключевого механизма эволюции магматизма верхней мантии иллюстрируется диаграммой фазовых отношений при плавлении ультрабазит-базитовой системы оливин-(клинопироксен → омфацит)-корундкоэсит-(С-О-Н), которая складывается в режиме фракционной кристаллизации. Перитектические реакции ортопироксена и оливина определяют также фракционную ультрабазит-базитовую эволюцию алмазообразующих силикат-карбонатуглеродных расплавов-растворов, о чем свидетельствует модальная аналогия коренных минералов алмазоносных пород верхней мантии и ростовых включений в алмазах.

Влияние сверхкритического (С–О–Н)-флюида на структуру ультрабазит-базитового ликвидуса вещества верхней мантии. Экспериментальным изучением при 6 ГПа установлено топологическое подобие ликвидусных структур системы *Ol–Jd–Di–* (реакционный *Grt*)–(С–О–Н) с 2.5 мас. % H<sub>2</sub>O и 2.5 мас. % CO<sub>2</sub> (рис. 8), принадлежащей к системе



**Рис. 10.** Диаграмма-развертка тетраэдрической диаграммы-симплекса составов системы  $Ol-Jd-Di-Grt \pm (C-O-H)$ , на которой показаны элементы ликвидуса ее граничных систем. Диаграмма построена на основе экспериментальных результатов при 6 ГПа в политермическом сечении Ol-Omph-(C-O-H) (табл. 1 и 2) и литературных данных для бинарных граничных систем Ol-Jd (Gasparik, Litvin, 1997; Литвин и др., 2000), Di-Grt (Davis, 1964), Di-Jd (Bell, Davis, 1969) и Ol-Di (Davis, Shairer, 1965). Субсолидусные ассоциации не представлены.

MgO-FeO-CaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-(C-O-H), a также системы Ol - Jd - Di с реакционным Grt без летучих (Литвин и др., 2019). При полном и частичном плавлении силикатного вещества двуокись углерода СО<sub>2</sub> реагирует с силикатными компонентами расплавов и минералов с образованием карбонатов в расплавленном состоянии, которые полностью смесимы с силикатными расплавами. При этом H<sub>2</sub>O также растворяется в образовавшихся силикат-карбонатных расплавах. поэтому расплавная фаза (L) – это преимущественно силикатный расплав с растворенными в нем примесными компонентами карбонатов и H<sub>2</sub>O. В субсолидусной ассоциации представлены карбонаты Carb\*, которые в твердом состоянии полностью несмесимы с силикатами, а также водная фаза H<sub>2</sub>O (при 6 ГПа и выше ~400-600°C как сверхкритический флюид, ниже – как жидкая вода). Таким образом, компонент СО<sub>2</sub> практически не представлен в магматических системах верхней мантии как индивидуальное соединение (и самостоятельная фаза) вследствие карбонатизации и его примесной концентрации.

Двуокись углерода CO<sub>2</sub> является высокоактивным метасоматическим агентом сверхкритического флюида верхней мантии. Ее реакции с силикатными компонентами породообразующих минералов в расплавах ведут к образованию карбонатов Mg, Fe, Ca и Na. В эксперименте при 6 ГПа все они плавятся конгруэнтно, так как сингулярные точки их разложения на оксиды и СО<sub>2</sub> находятся при относительно невысоких давлениях: для магнезита MgCO<sub>3</sub> – 2.6 ГПа и 1550°С (Irving, Wyllie, 1975; Solороva et al., 2014), сидерита FeCO<sub>3</sub> - 0.4 ГПа и 1400°С (Weidner, 1972), кальцита СаСО<sub>3</sub> – 0.004 ГПа и ~1240°С (Irving, Wyllie, 1975). Шелочной карбонат Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> плавится конгруэнтно до 850°C при нормальном давлении (Шатский и др., 2014). Таким образом, в ксенолитах пород верхней мантии, испытавших высокотемпературное химическое воздействие кимберлитовой магмы при значительном понижении давления за время их транспорта в земную кору, могут сохраняться только кальцит CaCO<sub>3</sub> и, возможно, щелочной карбонат Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (если он не израсходован в реакциях с кимберлитовыми компонентами).

Сверхкритический флюид  $H_2O$  и карбонатные компоненты в составе расплава при 6 ГПа понижают на 100–120°С температуры ликвидуса и перитектического солидуса системы Ol-Jd-Di-(C-O-H) с реакционным Grt (рис. 6 и 9), не нарушая механизм перитектической реакции оливина

789



**Рис. 11.** Схематическая диаграмма системы Ol-Jd-Cpx-Grt-(C-O-H) как ультрабазит-базитовый "физико-химический мостик" (в основе диаграмма-развертка на рис. 10): (а) диаграмма трехмерной структуры ликвидуса системы [Ol-(C-O-H)]-[Jd-(C-O-H)]-[Cpx-(C-O-H)]-[Grt-(C-O-H)] при 6 ГПа; (б) элементы структуры ликвидуса тройной граничной системы [Jd-(C-O-H)]-[Cpx-(C-O-H)]-[Grt-(C-O-H)], вычлененной из основной диаграмма на Рис. 11а для удобного восприятия строения ее ликвидуса.

и в целом структуру ликвидуса исследуемой системы по сравнению с системой без летучих. Отмечается также смещение квазинонвариантной перитектической точки оливина в системе с летучими на 10 мас. % в сторону ультрабазитовых составов.

Фракционное возникновение системы Ol-Jd-Di-Grt-(С-О-Н) как "физико-химического мостика" между ультрабазитовым и базитовым магматизмом верхней мантии. На рис. 10 представлена развертка тетраэдрической диаграммы составов системы Ol-Jd-Di-Grt-(С-О-Н), которая демонстрирует ликвидусные элементы ее граничных диаграмм. В ее построении использованы экспериментальные результаты при 6 ГПа по фазовым отношениям при плавлении в политермическом сечении Ol- Omph (рис. 6), а также литературные данные по бинарным граничным системам Ol-Jd (Gasparik, Litvin, 1997), Di-Grt (Davis, 1964), Di-Jd (Bell, Davis, 1969) и Ol-Di (Davis, Shairer, 1965). Ликвидусные элементы граничных систем позволяют определить объемную структуру ликвидуса для системы *Ol–Jd–Cpx-Grt–*(C–O–H) (рис. 11) как "физико-химического мостика", создающего ключевой механизм ультрабазит-базитовой эволюции магматизма на глубинах верхней мантии. Необходимо обратить внимание, что карбонатные и водные компоненты, производные (С–О–Н)-флюида, полностью растворены в расплавах L и не существуют как самостоятельные фазы в ликвидусной структуре исследуемой системы.

В условиях фракционной кристаллизации реализация этого механизма начинается с повышения концентрации жадеитового компонента в *Срх* моновариантной котектики L + Ol + Cpx + Ol + Cpx+ Grt, которая возникает после исчезновения ортопироксена в перитектической точке L + Ol + + Opx + Cpx + Grt ультрабазитовой системы Ol-Opx-Cpx-Grt-(C-O-H). Фракционное повышение концентрации жадеитового компонента в остаточных расплавах и, соответственно, в общем составе системы вводит моновариантную котектику L + Ol + Cpx + Grt в объем диаграммы Ol -Jd-Di-Grt-(C-O-H) с протыканием плоскости составов граничной системы Ol-Di(Cpx)-Grt-(С-О-Н). Затем моновариантная котектика направляется к квазинонвариантной перитектической точке L + Ol + (Cpx/Omph) + Grt, в которой происходит реакционное исчезновение оливина. В дальнейшем эволюция магматического расплава контролируется базитовой моновариантной котектикой L + Omph + Grt граничной системы *Ol–Jd–Di–*(С–О–Н). Таким образом, с реакционной потерей Ol завершается этап ультрабазитовой эволюции и происходит переход к моновариантной котектике L + Omph + Grt, с чем начинается этап базитовой эволюции верхне-мантийного магматизма. Необходимо отметить конструктивное значение в этом сценарии полной смесимости жадеитового и диопсидового компонента ( $Cpx \leftrightarrow Omph$ ) в граничной бинарной системе Jd-Di, чем обеспечивает непрерывное изменение состава минералов от  $Cpx \ltimes Omph$ .

Физико-геохимический сценарий ультрабазитбазитовой фракционной магматической эволюции верхней мантии на основе перитектических реакций ортопироксена и оливина. В режиме фракционной кристаллизации многокомпонентной системы  $MgO-FeO-CaO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-(C-O-H)$ формируется структура ликвидуса многофазовой системы минералов верхней мантии  $Ol-(Cpx \rightarrow$  $\rightarrow Omph)-Crn-Coe-(C-O-H)$ , которая эффективно контролирует ультрабазит-базитовую эволюцию магматизма верхней мантии на основе перитектических реакций ортопироксена и оливина. При этом полезные в данном случае элементы равновесной структуры ликвидуса преобразуются, адаптируясь к изменчивому ликвидусу в условиях фракционирования магм. Рис. 12 позволяет на основе равновесной структуры ликвидуса ультрабазит-базитовой системы Ol-(Cpx/Omph) - Crn-Coe-(С-О-Н) обсудить изменения, которые происходят с ним при формировании фракционной ликвидусной структуры. Необходимо отметить топологическое подобие ей структуры ликвидуса системы  $Ol-(Cpx \rightarrow Omph)-Crn-Coe$  без участия (С-О-Н)-летучих компонентов. Главной целью является обсуждение физико-геохимических механизмов, которыми обеспечивается фракционная ультрабазит-базитовая эволюция магм, генерированных при плавлении гранатового лерцолита и его химического аналога пиролита (Ringwood, 1975), и, соответственно, генезис непрерывных серий перидотит-эклогитовых пород верхней мантии. В данном случае изменчивые физикохимические механизмы фракционной эволюции магматизма контролируются цепочками ликвидусных дивариантных, моновариантных и нонвариантных элементов, движение вдоль которых фигуративной точки изменяющегося общего состава магматической системы регулируется понижением температуры.

Гранатовые лерцолиты с более высокими содержаниями Ol и Opx по отношению к Cpx и Grt являются преобладающими ультрабазитовыми породами верхней мантии (Mathias et al., 1970; Ringwood, 1975). Эти породы принадлежат к перидотит-пироксенитовому симплексу Ol-Opx-Cpx-Grt-(C-O-H), который характеризуется нонвариантной перитектической точкой Р<sub>1</sub> (L + + Ol + Opx + Cpx + Grt), из которой после реакционной потери Орх исходит ретроградная моновариантная котектика L + Ol + Cpx + Grt. Составы гранатовых лерцолитов расположены ближе к граничной системе Ol - Opx - (C - O - H), как показано крестиком в двойном кружке на рис. 12. В равновесных условиях частичного плавления фигуративная точка их расплава оказывается на моновариантной котектике L + Ol + Opx + Cpx и пе-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

ремещается с понижением температуры в перитектическую точку  $P_{Opx}(L + Ol + Opx + Cpx + Grt)$ . В перитектике происходит реакционная потеря Орх и возникновение ретроградной моновариантной котектики L + Ol + Cpx + Grt, которая направлена к своему одноименному продолжению в смежном ультрабазитовом оливин-эклогитовом симплексе Ol-Cpx-Grt-Crn-(C-O-H). Однако, несмотря на благоприятную структуру ликвидуса. в равновесном режиме изменение состава в смежный оливин-эклогитовый симплекс невозможно. Этому препятствует требование, чтобы обший состав равновесной системы оставался постоянным от начала до окончания ее фазовых превращений, т.е. в данном случае перемещение фигуративной точки любого состава за пределы перидотит-пироксенитового симплекса не может происходить. В связи с этим показательно, что для ксенолитов верхней мантии в кимберлитах характерна ассоциация ультрабазитовых перидотит-пироксенитовых пород с базитовыми эклогитами от биминеральных до коэсит-содержащих разновидностей, тогда как оливиновые эклогиты практически отсутствуют.

В режиме фракционной кристаллизации происходит непрерывное повышение концентрации жадеитового компонента в клинопироксенах и остаточных расплавах (и, соответственно, в общем составе системы, который изохимичен с остаточными расплавами). Это является причиной переориентации ретроградной моновариантной котектики L + Ol + Cpx + Grt в направлении к базитовым эклогитам, при этом оставаясь в пределах перидотит-пироксенитового симплекса (рис. 12). Фракционное динамическое накопление жадеитового компонента в общем составе системы перестраивает ее ликвидусную структуру, создавая на основе моновариантной котектики L + Ol + Cpx + Grtновую диаграмму Ol-Jd-Di/Cpx-Grt-(C-O-H)(рис. 11) как "физико-химический мостик" между ультрабазитовым и базитовым магматизмом верхней мантии. В результате в объеме новой диаграммы происходит дальнейшее перемещение моновариантной котектики L + Ol + Cpx + Grt (с повышающимся содержанием Jd-компонента в Cpx) с выходом к его псевдо-тройной граничной системе Ol-Jd-Cpx-(C-O-H) (с реакционным Grt) с нонвариантной перитектикой  $L + Ol + (Cpx \rightarrow$  $\rightarrow Omph$ ) + Grt. В результате перитектической реакции оливина и жадеит-содержащего расплава образуется гранат. После потери Ol формируется моновариантная котектика L + Omph + Grt, и открывается путь в область базитовых эклогитов.

С потерей ортопироксена и оливина в перитектических реакциях в условиях фракционной кристаллизации складывается единый сценарий ультрабазит-базитовой магматической эволюции верхней мантии с использованием следующих цепочек элементов ликвидусной структуры системы *Ol*-(*Cpx/Omph*)-*Crn*-*Coe*-(С-О-Н) (рис. 12):



Рис. 12. Единое строение фракционного ликвидуса ультрабазит-базитовой системы верхней мантии Ol-(Omph/Cpx)- $Crn-Coe \pm (C-O-H)$  в проекции из вершины  $Omph \pm (C-O-H)$  на горизонтальное изотермическое сечение Ol, Cpx-Crn, $(Omph/Cpx)-Coe, Omph [\pm (C-O-H)]$ . Положение вертикальная линии Omph-Grt, пронизывающей данное сечение тетраэдра, обозначено небольшим квадратом вместе с Рој (перитектическая точка оливина). Подобная фракционная ликвидусная структура свойственна также алмазообразующим системам верхней мантии. Обозначения симплексов: A - E (как на рис. 2 и 3). Символы для нонвариантных точек:  $P_{Opx}^1$  и  $P_{Opx}^2$  – соответственно, ультрабазитовая L + Ol + Ol+ Opx + Cpx + Grt и базитовая L + Coe + Opx + Omph + Grt перитектики ортопироксена,  $P_{Ol}$  – перитектика оливина, Е<sub>1</sub>-Е<sub>3</sub> – эвтектики. Возможное положение стартового состава ультрабазитовой магмы отмечено косым крестом в двойном кружке в симплексе А. Эффективные эдементы ликвидусной структуры для фракционной эволюции представлены сплошными линиями со стрелками. Пунктирнык линии со стрелками символизируют ликвидусные элементы, не эффективные для фракционной эволюции. Возможные цепочки фракционной ультрабазит-базитовой эволюции ультрабазитовой магмы: 1-ая – стартовый состав в симплексе  $A \rightarrow 1 \rightarrow P_{Opx}^1 \rightarrow 3 \rightarrow P_{Ol} \rightarrow$  в симплексе E: по дивариантному полю к  $P_{Opx}^2$  (прямо или через 18)  $\rightarrow$  17 (или прямо к 17)  $\rightarrow$  16  $\rightarrow$  E<sub>3</sub>; 2-ая – стартовый состав в симплексе  $A \rightarrow 1 \rightarrow P_{Opx}^1 \rightarrow 3 \rightarrow P_{Ol} \rightarrow B$  симплексе D: по дивариантному полю к  $E_3$  (прямо или через 15 или через 13); 3-я – стартовый состав в симплексе  $A \rightarrow 1 \rightarrow P_{Opx}^{l} \rightarrow 3 \rightarrow P_{Ol} \rightarrow в$  симплексе C: по дивариантному полю к E<sub>2</sub> (прямо или через 9 или через 11).

моновариантная котектика (1)  $L(\ll Jd) + Ol + Opx +$ 

+  $Cpx \rightarrow$  нонвариантная перитектика  $P_{Opx}^{1} L(\langle Jd)$  + +  $Ol + Opx + Cpx + Grt \rightarrow$  моновариантная котектика (3)  $L(\langle Jd)$  + Ol + Cpx + Grt (в перидотит-пироксенитовом симплексе с переходом к новой ультрабазит-базитовой диаграмме") (рис. 11)  $\rightarrow$  $\rightarrow$  нонвариантная перитектика ( $P_{Ol}$ )  $L(\geq Jd)$  + Ol + + Cpx/Omph +  $Grt \rightarrow$  моновариантная котектика  $L(\geq Jd)$  + Omph + Grt (в новой ультрабазитбазитовой диаграмме) с переходом к дивариантному полю L + Opx + Grt (рис. 12)  $\rightarrow$  моновариантные котектики (9) L + Crn + Omph + Grt или (11)  $L + Ky + Omph + Grt \rightarrow$  нонвариантная эвтектика (E<sub>2</sub>) L + Crn + Ky + Omph + Grt (в корунд-кианитэклогитовом симплексе C) или моновариантные котектики (13) L + Ky + Omph + Grt или (15) L + $+ Coe + Omph + Grt \rightarrow$  моновариантная эвтектика E<sub>3</sub> L + Ky + Coe + Omph + Grt (в кианит-коэситовом эклогитовом симплексе D) или моновариантная котектика (18) L + Opx + Omph + Grt или нонвариантная перитектика  $L^2_{Opx} L + Coe + Opx +$ + Omph + Grt или моновариантная котектика (17) L + Coe + Omph + Grt (в коэсит-ортопироксен-эклогитовом симплексе E). При завершении магма-

тических процессов во всех случаях субсолидусные ассоциации дополняются фазами *Carb*\* и H<sub>2</sub>O.

Таким образом, в отличие от реакции ортопироксена, которая в режиме фракционной кристаллизации обеспечивает эволюцию магматизма в границах ультрабазитовых составов, реакция оливина является физико-химическим механизмом, благодаря которому происходит фракционный эволюционный переход от оливин-насыщенных составов магмы к кремнезем-насыщенным. Первостепенное значение перитектической реакции оливина состоит в том, что с ее участием создается ключевой механизм магматизма верхней мантии, обеспечивающий фракционную эволюцию коренных магматических систем ОТ ультрабазитовых к базитовым составам и. соответственно, генезису серий перидотит-пироксенитовых и эклогит-гроспидитовых пород в едином магматическом шикле.

О физико-геохимическом параллелизме в ультрабазит-базитовой эволюции мантийных магм и алмазообразующих расплавов. Минералогическое подобие породообразующих минералов ультрабазитовых и базитовых силикатных пород верхней мантии с ростовыми включениями перидотитового и эклогитового парагенезисов в алмазах свидетельствует об аналогичных особенностях в физико-химических механизмах их генезиса. В мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмазов (Litvin, 2007, 2017), основанной на критерии сингенезиса алмазов и ассоциированных фаз, раскрываются силикат-карбонат-углеродные составы ростовых сред алмазов и включений в системе MgO-FeO-CaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgCO<sub>3</sub>- $FeCO_3 - CaCO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - C \pm (C - O - H),$ а также физико-химические расплав-растворные механизмы их генезиса. Карбонатная составляющая алмазообразующих сред получила обоснование в физико-химическом эксперименте (Litvin, Zharikov, 2000), когда была установлена алмазообразующая эффективность полностью смесимых карбонатно-силикатных расплавов, воспроизводящих составы включений закалочных расплавов в природных алмазах (Navon et al., 1988). Вместе с тем рассматриваются условия формирования алмазообразующих сред с использованием карбонатов метасоматического происхождения (с ведущей ролью СО<sub>2</sub> в карбонатизации вещества мантии), в которых растворяются породообразующие минералы коренных пород мантии. Обоснована также роль фракционной кристаллизации на основе перитектических реакций ортопироксена и оливина в ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов с с последовательным формированием перидотитовых и эклогитовых парагенезисов включений в алмазах, а также алмазоносных пород (Литвин и др., 2020). Главные аспекты проблемы генезиса алмазов и ассоциированных фаз согласованы на

рис. 13 в обобщенной диаграмме составов алмазообразующих расплавов верхней мантии (Литвин и др., 2016). В ее основе – главный тетраэдр составов, который вершинами опирается на вспомогательные тетраэдры граничных составов перидотитов, эклогитов, карбонатов и примесных растворимых соединений. Минеральные фазы и компоненты граничных тетраэдров согласованы с аналитическими данными для пород и минералов верхней мантии, а также сингенетических включений в алмазах. Также имеется тетраэдр примесных нерастворимых фаз, в основном, это сульфиды, титанаты и металлы, расплавы которых несмесимы с алмазообразующими полностью смесимыми силикатно-карбонатными расплавами-растворами углерода, что символизируется условной границей полной жидкостной несмесимости (г. п. ж. н.). Углерод – общий компонент всех граничных составов. Поэтому его символ расположен за пределами диаграммы для ее упрошения.

Симптоматично, что в обобщенной диаграмме использованы ультрабазитовые перидотиты и базитовые эклогиты, как коренные породы верхней мантии. при этом учитывается их ультрабазит-базитовая магматическая эволюция в режиме фракционной кристаллизации (ф.к.). Алмазообразующие силикат-карбонатные среды алмазов и ассоциированных минералов включений образуются при растворении минералов перидотитов и/или эклогитов в карбонатных расплавах, при этом в расплавленном состоянии все компоненты полностью смесимы. Расплавы, концентрация растворенного элементарного углерода в которых обеспечивает пересыщение к алмазу, достаточное для его спонтанной нуклеации, ограничены границей концентрационного барьера нуклеации алмаза (КБНА). В условиях фракционной кристаллизации (ф.к.) происходит ультрабазит-базитовая эволюция алмазообразующих расплавов, о чем свидетельствуют не только перидотитовые и эклогитовые парагенезисы минералов-включений в алмазах, но и ксенолиты алмазоносных пород. Физико-химические механизмы эволюции алмазообразующих расплавов, как и структура ликвидуса силикат-карбонатных систем при плавлении определяются их силикатными компонентами на основе перитектических реакций ортопироксена и оливина подобно тому, как это проиходит в мантийных магмах. Об этом свидетельствует также модальная аналогия коренных минералов верхней мантии и ростовых включений в алмазах. Таким образом, наблюдается определенный физико-геохимический параллелеизм в ультрабазит-базитовой эволюции мантийных магм и алмазообразующих расплавов.

О природе ультрабазит-базитовой гетерогенности, характерной как для коренных пород, так и минеральных ассоциаций, ассоциированных с алмазами, в условиях верхней мантии. Согласование дан-



**Рис. 13.** Обобщенная диаграмма многокомпонентных составов материнских силикат-карбонат-углеродных расплавов-растворов алмазов и ассоциированных фаз-включений. Также демонстрируется генетический параллелеизм ультрабазит-базитовых магм с алмазообразующими расплавами. Символы минералов: Ol – оливин; Opx – ортопироксен; Cpx – клинопироксен; P-Grt – гранат перидотитовой ассоциации; Omph – омфацит ; E-Grt – гранат эклогитовой ассоциации; Crn – корунд; Ky – кианит; Coe – коэсит; Mag – магнезит; Arg – арагонит; Sid – сидерит. Сокращения:  $K \overline{SHA}$  – концентрационный барьер нуклеации алмаза;  $e.n. \mathcal{M}.h.$  – граница полной жидкостной несмесимости;  $\phi.\kappa.$  – фракционная кристаллизация.

ных минералогических исследований и физикогеохимического эксперимента приводит к заключению (Литвин и др., 2019), что алмазы, минералы алмазоносных пород и парагенные включения в алмазах формировались в очагах материнских расплавов, вмещающими для которых служили коренные породы верхней мантии. Общими материнскими средами служили полностью смесимые силикат-карбонатные алмазообразующие расплавы с растворенным углеродом (Litvin, 2017). Дифференцированные породы верхней мантии формировались в эпоху фракционной ультрабазитбазитовой кристаллизации глобального магматического океана, составы которого близки к пиролитовым (Ringwood, 1975). Данные о ксенолитах пород верхней мантии в кимберлитах совместимы с преимущественно перидотитовым составом ее вещества, в котором систематически распределены дифференциаты эклогитов. Силикат-карбонатные алмазообразующие очаги формировались позже в дифференцированном веществе верхней мантии. при этом важное конструктивное значение имели первичные процессы его частичной метасоматической карбонатизации. В большинстве случаев алмазообразующие очаги возникали в ультрабазиовых перидотит-пироксенитовых породах с относительно некрупными выделениями эклогитов и гроспидитов (Бобриевич и др., 1960; MacGregor, Carter, 1970; Mathias et al., 1970; Coboлев, 1970; Smith, Hatton, 1977; Dawson, 1980). Это сопоставимо для большинства кимберлитовых трубок со статистическим оценками относительного количества ксенолитов ультрабазитовых перидотит-пироксенитовых (~95%) и базитовых эклогитгроспидитовых (~5%) пород (Mathias et al., 1970). Однако алмазообразующие очаги могли возникнуть в дифференцированном ультрабазитовом веществе с преобладанием пироксенитов, как в трубке Матсоку, Лесото (Dawson, 1968; Mathias, Rickwood, 1969). Известны случаи формирования алмазообразующих очагов в преимущественно эклогитовых областях пород верхней мантии, о чем свидетельствуют ксенолиты, например, в трубках Боббеян и Ритфонтейн (ЮАР), Орапа (Ботсвана), Гарнет-Ридж и Мозес-Рок (США) (Dawson, 1980), Загадочная (Россия) (Бобриевич и др., 1960; Соболев, 1970). Самым высоким содержанием ксенолитов эклогитовых порол (~80%) отличается трубка Робертс Виктор, ЮАР (MacGregor, Carter, 1970). Таким образом, процессы образования коренных пород верхней мантии и алмаз-содержащих минеральных ассоциаций в виде алмазоносных пород и минеральных включений не совпадают во времени. Это означает, что способность вешества верхней мантии к ультрабазит-базитовой эволюции, заложенная изначально в ликвидусной структуре многокомпонентой силикатной системы MgO-FeO-CaO- $Na_2O-Al_2O_2-SiO_2(C-O-H)$ коренных пород верхней мантии, передалась ликвидусной структуре MgO-FeO-CaO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgCO<sub>3</sub>- $FeCO_3$ -CaCO\_3-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-C  $\pm$  H<sub>2</sub>O минеральных ассоциаций, ассоциированных с алмазами, при растворении породообразующих силикатных минералов в первичных карбонатных расплавах на стадии формирования алмазообразующей системы.

Существенно также то, что минеральные включения в алмазах находятся в генетической связи с коренными минералами мантии и представляют собой их модальные аналоги. В периоды активизации кимберлитового магматизма восходящие магматические потоки проникали в консолидированные алмазообразующие очаги и захватывали в них алмазы, ассоциированные с ними минералы и алмазоносные породы. Вместе с тем на выходе из разрушенных очагов кимберлитовые магмы получали возможность захватывать также ксенолиты коренных верхнемантийных пород, которые были вмещающими для алмазообразующих очагов. В итоге осуществлялся совместный вынос дифференцированных коренных пород мантии, алмазов с включениями и алмазоносных пород из верхней мантии в кимберлитовые трубки у поверхности земной коры.

## ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Магматические породы гранат-перидотитовой фации верхней мантии доступны для аналитических исследований как ксенолиты в кимберлитах. Они представлены сильно дифференцированными ультрабазитовыми перидотитами и пироксенитами в ассоциации с базитовыми эклогитами и гроспидитами. По химическим составам главных породообразующих минералов породы верхней мантии принадлежат к многокомпонентной системе MgO–FeO–CaO–Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, по модальным составам, соответственно, к многофазовой системе оливин *Ol*–(твердые растворы клинопироксен  $Cpx \leftrightarrow$  омфацит Omph)—корунд Crn— коэсит *Coe*. Фундаментальные закономерности ультрабазит-базитовой эволюции мантийного магматизма заложены в структурах ликвидуса этих систем, которые определяются фазовыми отношениями при плавлении, но зависят и от физических условий эволюции — равновесных или фракционных.

Модальные составы пород верхней мантии показывают, что ультрабазит-базитовая магматическая эволюция может быть осуществлена при реакционной потере перидотитовыми ассоциациями Ol + Opx + Cpx + Grt двух главных породообразующих минералов Ol и Opx с переходом к эклогитовой ассоциации Omph + Grt определяющего значения. Экспериментально установлена перитектическая реакция ортопироксена Орх и расплава с образованием клинопироксена Срх, при этом происходит потеря Орх как одной из главных фаз ультрабазитовой ликвидусной структуры. Однако в равновесном режиме физико-химические условия для перитектической реакции оливина Ol не создаются. Более того, для равновесных условий ультрабазитбазитовая магматическая эволюция запрещена, так как в структуре ликвидуса системы  $Ol-(Cpx \leftrightarrow$  $\leftrightarrow Omph)-Crn-Coe$  существуют температурные максимумы ("термальные барьеры") на моновариантных котектиках, которые являются связующими элементами между ультрабазитовыми и базитовыми составами. Эти термальные барьеры образуются в точках протыкания котектиками пограничной плоскости составов системы Орх-(Cpx/Omph)-Crn между субкомплексами перидотит-пироксенитовых Ol-Opx-Cpx-Crn и эклогит-гроспидитовых *Орх-Отрh-Crn-Coe* систем (симплексами).

Эффективным в реализации ультрабазит-базитовой эволюции магматизма верхней мантии является режим фракционной кристаллизации, который устраняет главное условие равновесной кристаллизации – требование постоянства любого состава равновесной системы от начала до конца ее фазовых превращений при плавлении. При фракционных ликвидусных фазовых превращениях изменение общего состава системы происходит изохимически с составами остаточных расплавов. Система межфазовых распределений примесных компонентов многокомпонентных систем способствует фракционному накоплению в остаточных расплавах, клинопироксенах и омфацитах жадеитового компонента от примесных до системообразующих концентраций. Подобным образом возрастают концентрации альмандиновых и гроссуляровых компонентов в гранатах, а также воды в расплавных фазах. Фракционное накопление жадеитового компонента создает на основе ультрабазитовой моновариантной котектики L + + Ol + Cpx + Grt новую систему оливин Ol-жадеит Jd-диопсид Di-гранат Grt. Экспериментально установлена перитектическая реакция оливина *Ol* и *Jd*-содержащего расплава с образованием граната *Grt*, при этом происходит потеря *Ol* как главной фазы ультрабазитовой ликвидусной структуры. Таким образом, ликвидусная структура системы Ol-Jd-Di-Grt способствует преодолению "термального барьера" как "физико-химический мостик" от ультрабазитовых к базитовым составам системы  $Ol-(Cpx \rightarrow Omph)-Crn-Coe$ . В результате получает обоснование сценарий ультрабазит-базитовой эволюции магматизма гранат-перидотитовой фации верхней мантии с перитектической реакцией оливина в дополнительной системе Ol-Jd-Di-Grt как ключевым его эпизодом.

Экспериментально установлено, что влияние летучих компонентов Н<sub>2</sub>О и СО<sub>2</sub> (при их содержаниях по 2.5 мас. % в системе С-О-Н) на структуру ликвидуса перидотит-эклогитовой системы *Ol-Jd-Di-Grt*-(C-O-H) в ключевом эпизоде ультрабазит-базитовой эволюции многофазовой системы  $Ol-(Cpx \rightarrow Omph)-Crn-Coe-(C-O-H)$ различно в РТ-условиях верхней мантии. Компонент СО<sub>2</sub> сверхкритического флюида (С-О-Н) метасоматически реагирует с силикатными компонентами минералов и расплавов, осуществляя их частичную карбонатизацию, причем возникающие карбонатные расплавы образуют вместе с силикатными полностью смесимые однофазовые расплавы. В этих расплавах полностью растворим компонент H<sub>2</sub>O сверхкритического флюида. Таким образом, при плавлении системы *Ol*-*Jd*-*Di*-Grt-(C-O-H), как и системы Ol-( $Cpx \rightarrow Omph$ )-*Стп-Сое*-(С-О-Н) самостоятельные фазы летучих CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, а также газовые или жидкие полностью смесимые фазы  $(H_2O + CO_2)$  не могут существовать. В процессах ультрабазит-базитовой магматической эволюции в условиях верхней мантии метасоматическая карбонатная составляющая полностью смесимых силикат-карбонатных расплавных фаз может иметь многокомпонентный (Mg-Fe-Ca-Na-K)-состав. В процессах кимберлитового транспорта карбонатные компоненты расплавов должны диспропорционировать на оксиды и газообразную СО2, поглощаемую кимберлитовой магмой, и к окончанию выноса в трубки взрыва практически могут сохраняться только карбонаты Ca и Na. Существование самостоятельной карбонатной фазы возможно только в субсолидусе системы Ol-(Cpx/Omph)-Crn-Coe-(С-О-Н), однако ее обнаружение представляется проблематичным из-за малых содержаний при высоких "маскирующих" количествах карбоната Са в кимберлитах, а также высокой реакционной способности карбоната Na по отношению к фазам кимберлитовых расплавов. Влияние компонентов сверхкритического (С-О-Н)-флюида при его содержаниях до 5 мас. % в ультрабазит-базитовой магматической эволюции верхней мантии вспомогательно, так как ведет к понижению ликвидусных и солидусных температур и смещению составов перитектических реакций оливина и, возможно, ортопироксена. Вместе с тем они не нарушают конструктивное значение физико-химических механизмов этих реакций как основу общего сценария эволюции магматизма и петрогенезиса серий перидотит-эклогитовых пород гранат-перидотитовой фации.

Эти представления могут быть распространены на ультрабазит-базитовую эволюцию алмазообразующих процессов верхней мантии, в основе которой также перитектические реакции ортопироксена и оливина. В настоящее время обоснована вовлеченность коренного вещества мантии в процессы происхождения материнских сред алмазов и ассоциированных фаз. в том числе в генезис алмазоносных перидотитов и эклогитов, а также ростовых включений в алмазах перидотитового и эклогитового парагенезисов. Их принадлежность к перидотитовому и эклогитовому парагенезисам, подобно породообразующим минералам дифференцированных пород верхней мантии, является отражением физико-химического параллелеизма в их происхождении. Таким образом, парагенные включения в алмазах являются модальными аналогами коренных минералов мантии.

Способность к ультрабазит-базитовой эволюшии вешества мантии заложена процессами аккреционного формирования вещества Земли, что может проявляться в ликвидусных структурах магматических систем исторического значения. Например, представление о фракционной кристаллизация глобального магматического океана поддерживается экспериментально перитектическими реакциями ортопироксена и оливина и минералогически как минералами коренных дифференцированных перидотитов и эклогитов, так и минералами алмазоносных пород и включений в алмазах. Более того, с фракционной эволюшией магматического океана на уровнях переходной зоны и нижней мантии совместимы, соответственно, перитектические реакции рингвудита, а также бриджменита с образованием стишовита (Litvin et al., 2020) вместе с минералами включений ультрабазитового и базитового парагенезисов в сверхглубинных алмазах (Kaminsky, 2019). Подобные явления возможны также в процессах глобальной тектоники, прежде всего в расплавах восходящих суперплюмов на всех глубинах мантии Земли.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук по программе АААА-А18-118020590140-7.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бобриевич А.П., Бондаренко М.Н., Гневушев Л.М., Красов Л.М., Смирнов Г.И., Юркевич Р.К. (1959) Ал*мазные месторождения Якутии*. М.: Госгеолтехиздат, 528 с.

Бобриевич А.П., Смирнов Г.И., Соболев В.С. (1960) К минералогии ксенолитов гроссуляр-пироксен-дистеновой породы (гроспидит) из кимберлитов Якутии. *Геология и геофизика*. (3), 18-24.

Литвин Ю.А., Жариков В.А. (2000) Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5–7 ГПа и 1200–1570°С. ДАН. **372**(6), 808-811.

Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016) Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. *Геохимия*. (10), 873-892.

Litvin Yu.A., Spivak A.V., Kuzyura A.V. (2016) Fundamentals of mantle carbonatite concept of diamond genesis. *Geochem. Int.* **50**(10), 839-857.

Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Лиманов Е.В. (2019) Роль гранатизации оливина в системе оливин–диопсид– жадеит в ультрамафит-мафитовой эволюции верхнемантийного магматизма (эксперимент при 6 ГПа). *Геохимия.* **64**(10), 1026-1046.

Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Limanov E.V. (2019) The role of garnetization of olivine in the olivine-diopside-jadeite system in the ultramafic-mafic evolution of upper-mantle magmatism (experiment at 6 GPa). *Geochem. Int.* **57**(10), 1045-1065.

Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Бовкун А.В., Варламов Д.А., Лиманов Е.В., Гаранин В.К. (2020) Генезис алмазоносных пород из ксенолитов верхней мантии в кимберлитах. *Геохимия*. **65**(3), 209-236.

Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Bovkun A.V., Varlamov D.A., Limanov E.V., Garanin V.K. (2020) Genesis of diamondiferous rocks from upper-mantle xenoliths in kimberlite. *Geochem. Int.* **58**(3), 245-270.

Логвинова А.М., Тэйлор Л.А., Федорова Е.Н., Елисеев А.П., Вирт Р., Ховарт Дж., Реутский В.Н., Соболев Н.В. (2015) Уникальный ксенолит алмазоносного перидотита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия): роль субдукции в образовании алмазов. *Геология* и геофизика. **56**(1–2), 397-415.

Маракушев А.А. (1984) Нодули перидотитов в кимберлитах как индикаторы глубинной структуры литосферы. В кн.: Доклады советских геологов на XXYII сессии Международного геологического конгресса. Петрология. М.: Наука, стр. 153-160.

Палатник Л.С., Ландау А.И. (1961) Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Издательство Харьковского университета. 405 с.

Похиленко Л.Н., Малковец В.Г., Кузьмин Д.В., Похиленко Н.П. (2014) Новые данные по минералогии мегакристаллических пироповых перидотитов из кимберлитовой трубки Удачная, Сибирский кратон, Якутская алмазоносная провинция. *ДАН.* **454**, 179-184.

Соболев В.С., Най Б.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. (1969) Ксенолиты алмазоносных пироповых серпентинитов из трубки Айхал, Якутия. *ДАН*. **188**, 1141-1143.

Соболев Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 264 с.

Соболев Н.В., Ефимова Е.С., Коптиль В.И., Лаврентьев Ю.Г., Соболев В.С. (1976) Включения коэсита, граната и омфацита в якутских алмазах – первая находка коэсита. ДАН. **230**, 1442-1444. Специус З.В., Богуш И.Н., Ковальчук О.Е. (2015) ИКкартирование алмазных пластин из ксенолитов эклогитов и перидотитов трубки Нюрбинская (Якутия): генетические следствия. *Геология и геофизика*. **56**(1–2), 442-454.

Титков С.В., Горшков А.И., Солодова Ю.П., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В., Гасанов М.Д., Седова Е.А., Самосоров Г.Г. (2006) Минеральные микровключения в алмазах кубического габитуса из месторождений Якутии по данным аналитической электронной микроскопии. *ДАН*. **410**(2), 255-258.

Томиленко А.А., Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Похиленко Н.П., Шебанин А.П. (1997) Летучие компоненты в верхней мантии по данным изучения флюидных включений. *Геология и геофизика*. **38**(1), 276-285.

Шацкий А.Ф., Литасов К.Д., Пальянов Ю.Н. (2015) Фазовые отношения в карбонатных системах при давлениях и температурах литосферной мантии: обзор экспериментальных данных. *Теология и геофизика*. **56**(1–2), 149-187.

Aranovich L.Y., Newton R.C. (1999) Experimental determination of  $CO_2-H_2O$  activity-composition relations at 600–1000°C and 6–14 kbar by reversed decarbonation and dehydrotation reactions. *Am. Mineral.* **84**, 1317-1332.

Aulbach T., Stachel T., Heaman L.M., Garison J.A. (2011) Microxenoliths from the Slave Craton: archives of diamond formation along fluid conducts. *Lithos.* **126**, 419-434.

Bates R.L., Jackson J.A. (1983) *Dictionary of Geological Terms*. Third edition. N.Y.: Ancor Books, Doubleday, 571 p. Bell P.M., Davis B.T.C. (1969) Melting relations in the sys-

tem jadeite- diopside at 30 and 40 kb. *Am. J. Sci.* **A-267**, 17-32.

Davis B.T.C. (1964) The system diopside-forsterite-pyrope at 40 kilobars. In: *Carnegie Institution Washington Yearbook*. **63**, 165-171.

Davis B.T.C., Shairer, J.F. (1965) Melting relations in the diopside-forsterite-pyrope at 40 kilobars and one atmosphere. In: *Carnegie Institution Washington Yearbook* **64**, 123-136.

Dawson J.B. (1968) Recent researches on kimberlite and diamond geology. *Econ. Geol.* **63**, 504-511.

Dawson J.B. (1980) *Kimberlites and Their Xenoliths*; Springer-Verlag: Berlin, xii+252 p.

Ellis D.E., Wyllie P.J. (1979) A model of phase relations in the system MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> and prediction of the compositions of liquidus coexisting with forsterite and enstatite. In: *Kimberlites, Diatremes, and Diamonds: Their Geology, Petrology, and Geochemistry* (Boyd F.R. and Meyer H.O.A., Eds.). Amer. Geophys. Union: Washington. (1), 313-318.

Gasparik T., Litvin Yu.A. (1997) Stability of  $Na_2Mg_2Si_2O_7$ and melting relations on the forsterite-jadeite join at pressures up to 22 GPa. *Eur. J. Mineral.* **9**, 311-326.

Green D.H., Falloon T.J., Taylor W.R. (1987) Mantle-derived magmas – role of variable source peridotite and variable C–H–O fluid compositions. In: *Magmatic Processes: Physicochemical Principles. A volume in honor of Hatten S. Yoder, Jr.* (Mysen B.O., Ed.). The Geochemical Society Special Publication No. 1. University Park: Pennsylvania, p. 139-154.

Irving A.J., Wyllie P.J. (1975) Subsolidus and melting relations for calcite, magnesite and the join CaCO<sub>3</sub>–MgCO<sub>3</sub> to 36 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **39**, 35-53.

Izraeli E.S., Harris J.H., Navon O. (2001) Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. *Earth Planet. Sci Lett.* **187**, 323-332.

Kaminsky F.V. (2019) *The Earth's Lower Mantle*. Springer Geology, 331 p.

Keppler H., Audetat A. (2005) Fluid-mineral interaction at high pressure. In: *Mineral Behaviour at Extreme Conditions* (Miletich, R., Ed.). Eotvos Univ. Press: Budapest, 225-251. Kerrick D.M., Jacobs G.K. (1981) A modified Redlich-Kwong equation for  $H_2O$ ,  $CO_2$  and  $H_2O-CO_2$  mixtures at elevated pressures and temperatures. *Am. J. Sci.* **281**, 735-767.

Koziol A.M., Newton R.C. (1998) Experimental determination of the reaction magnesite + enstatite = forsterite + + CO<sub>2</sub> in the range 6–25 kbar and 700–1100°C. *Am. Mineral.* **83**, 213-219.

Litvin V.Yu., Gasparik T., Litvin Yu.A. (2000) The system enstatite – nepheline in experiments at 6.5-13.5 GPa: importance of Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> for the melting of nepheline-normative mantle. *Geochem. Int.* **38**, suppl. 1, 100-107.

Litvin Yu.A. (1991) *Physicochemical Study of Melting Relations of the Deep-seated Earth's Substance. M.*: Nauka, 312 p. Litvin Yu.A. (2007) High-pressure mineralogy of diamond genesis. In: *Advances in High-Pressure Mineralogy* (Ohtani E., Ed.): Geological Society of America Special Paper 421, 83-103.

Litvin Yu.A. (2017) *Diamonds and Associated Phases*. Springer Mineralogy, 137 p.

Litvin Yu.A., Kuzyura, A.V., Spivak A.V. (2020) Evolution of mantle magmatism and formation of the ultrabasic-basic rock series: importance of peritectic reactions of the rockforming minerals. In: *Advances in Experimental and Genetic Mineralogy. Special Publication to 50th Anniversary of D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy* (Litvin Yu.A. and Safonov O.G., Eds.). Springer Mineralogy, p. 165-199.

Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V. (2008) Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insight on diamond formation. *Eur. J. Mineral.* **20**, 1223-1233.

MacGregor I.D., Carter J.L. (1970) The chemistry of clinopyroxenes and garnets of eclogite and peridotite xenoliths from Roberts Victor Mine. South Africa. *Phys. Earth Planet. Int.* (3), 391-379.

Mathias M., Rickwood P.C. (1969) Ultramafic xenoliths in the Masoku kimberlite pipe. *Geol. Soc. S. Afr. Spec. Publ.* **2**, 359-369.

Mathias M., Siebert I.C., Rickwood P.C. (1970) Some aspects of the mineralogy and petrology in ultramafic xenoliths in kimberlite. *Contr. Mineral. Petrol.* **26**, 75-123.

Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. (1988) Mantle derived fluids in diamond micro-inclusions. *Nature*. **355**(6193), 784-789.

O'Hara M.J. (1968) The bearing of phase equilibria studies in synthetic and natural systems on the origin and evolution of basic and ultrabasic rocks. *Earth-Sci. Rev.* (4), 69-133.

O'Hara M.J., Yoder H.S. (1967) Formation and fractionation of basic magmas at high pressures. *Scott. J. Geol.* (3), 67-117.

Prinz M., Manson D.V., Hlava P.F., Keil K. (1975) Inclusions in dimonds: garnet lherzolite and eclogite assemblages. *Phys. Chem. Earth.* (9), 797-816.

Reid A.M., Brown R.W., Dawson J.B., Whitfield G.G., Siebert J.C. (1976) Garnet and pyroxene compositions in some diamondiferous eclogites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **58**, 203-220.

Rhines F.N. (1956) *Phase Diagrams in Metallurgy: Their Developments and Application*. London: McGraw-Hill Book Company, 340 p.

Rickwood P.C., Mathias M. (1970) On diamondiferous eclogites xenoliths in kimberlite. *Lithos.* (3), 223-235.

Ringwood A.E. (1975) Composition and Petrology of the Earth's Mantle; McGraw-Hill: N.Y., xviii+618 p.

Saul A., Wagner W. (1989) A fundamental equation of water covering the range from the melting line to 1273 K at pressures up to 25000 MPa. *J. Phys. Chem.* **18**, 1537-1564.

Schrauder M., Navon O. (1994) Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**, 761-771.

Smyth J.R., Hatton C.J. (1977) A coesite-sanidine grospydite from the Roberts Victor kimberlite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **34**, 284-290.

Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Kuzmin D.V., Sobolev A.V. (2009) Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia. *Lithos.* **112S**, 701-713.

Solopova N.A., Spivak A.V., Litvin Yu.A., Dubrovinsky L.S. (2014) Melting and breakdown of  $MgCO_3$  at high pressures. *Phys. Chem. Miner.* **42**, 73-81.

Stachel T., Brey G.P., Harris J.W. (2005) Inclusions in sublithospheric diamonds: glimpses of deep Earth. *Elements.* 1, 73-78.

Symonds R.B., Rose W.I., Bluth G.J.S., Gerlach T.M. (1994) Volcanic gas studies: methods, results, and applications. In: *Volatiles in magmas* (Carroll M.R. and Holloway J.R., Eds.). Washington, DC: Mineral. Soc. Am. **30**, 1-66.

Walther J.V., Orville P.M. (1983) The extraction-quench technique for determination of the thermodynamic properties of solute complexes: application to guartz solubility in fluid mixtures. *Am. Mineral.* **68**, 731-741.

Wang W. (1998) Formation of diamonds with mineral inclusions of "mixed" eclogite and peridotite parageneses. *Earth Planet Sci. Lett.* **160**, 831-843.

Weidner J.K. (1972) Equilibria in the system Fe–C–O; Part. I. Siderite-magnetite-carbon-vapor equilibrium from 500 to 10.000 bars. *Amer. J. Sci.* **272**, 735-751.

Yoder H.S. (1976) *Generation of Basaltic Magma*. Washington: Nat. Acad. Sci., xii+265 p.

Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Sobolev N.V. (2004) Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlte pipe (Yakutia): evidence from vibra-tional spectroscopy. *Mineral. Mag.* **68**, 61-73.

Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S. (2007) Composition of trapped fluids in cuboid diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis. *Chem. Geol.* **240**, 151-162.

# СОСТАВ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ, ЗАХВАЧЕННЫХ АЛМАЗАМИ ПРИ РОСТЕ В МЕТАЛЛ-УГЛЕРОД-СИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2021 г. А. А. Томиленко<sup>*a*</sup>, А. А. Чепуров<sup>*a*</sup>, \*, В. М. Сонин<sup>*a*</sup>, Т. А. Бульбак<sup>*a*</sup>, А. М. Логвинова<sup>*a*</sup>, Е. И. Жимулев<sup>*a*</sup>, Т. Ю. Тимина<sup>*a*</sup>, А. И. Чепуров<sup>*a*</sup>

> <sup>а</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, просп. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия \*e-mail: achepurov@igm.nsc.ru Поступила в редакцию 17.11.2020 г. После доработки 20.01.2021 г. Принята к публикации 03.02.2021 г.

В работе представлены результаты изучения состава флюидной фазы, законсервированной во включениях в алмазе, синтезированном в металл-углеродной системе в присутствии силикатного вещества. Эксперименты были проведены при давлении 5.5 ГПа и температуре 1500°С. В качестве силикатного вещества использовали природный оливин и щелочное базальтовое стекло. В ходе исследования, в алмазах было идентифицировано около 130 различных летучих соединений, при этом наблюдается преобладание средних ( $C_5-C_{12}$ ) и тяжелых ( $C_{13}-C_{18}$ ) алифатических углеводородов, что соответствует флюиду высоковосстановительного характера в среде кристаллизации. Сравнение полученных в работе результатов с обнаруженными в природных алмазах флюидными включениями, содержащими значительное количество средних и тяжелых алифатических углеводородов ряда  $C_5-C_{18}$ , указывает на то, что часть природных алмазов могла образоваться в высоковосстановительных условиях при участии металлических жидкостей в мантии Земли.

Ключевые слова: алмаз, высокое давление и температура, газовая хромато-масс-спектрометрия, эксперимент

DOI: 10.31857/S0016752521080082

## введение

Большинство исследований флюидной составляющей земной коры и мантии Земли проводилось либо в рамках системы H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, либо в усложненных системах с добавлением CH<sub>4</sub> и солевых соединений. Обсуждается возможность присутствия в глубинных недрах Земли H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и СН<sub>4</sub> вследствие процессов, связанных с субдукцией океанической коры. Алмаз, благодаря химической инертности и присущих ему физических свойств, является лучшим природным материалом для консервации и транспортировки не только минеральных, но и флюидных включений к поверхности Земли (Roedder, 1984; Shirey et al., 2013). В работах последних лет все чаще сообщается о находках флюидных включений в природных монокристаллах алмаза (Weiss et al., 2014; Nimis et al., 2016), хотя, например, флюидные включения углеводородов тяжелее, чем метан, были обнаружены в алмазах уже сравнительно давно (Осоргин и др., 1987; Чепуров и др., 1994; Томиленко и др., 1997, 2001). Недавние исследования указывают на широкое распространение в мантии Земли высокомолекулярных соединений, включая тяжелые углеводороды и их кислород-, азот-, серо- и галогенсодержащие производные. Так, применение метода газовой хромато-массспектрометрии (GC-MS) к изучению оливинов и пикроильменитов из кимберлитовых трубок Якутии показало присутствие в них сложных по составу флюидных включений, в том числе тяжелые углеводороды и их производные (Томиленко и др., 2016а, б). При этом, устойчивость углеводородов, включая тяжелые соединения, при высоких давлениях и температурах была установлена теоретически и экспериментально (Sephton, Hazen, 2013; Сонин и др., 2014; Tomilenko et al., 2015; Kolesnikov et al., 2017). Сложный состав летучих законсервирован и в природных алмазах (Соболев и др., 2018; Томиленко и др., 2018б; Sobolev et al., 2019a, b). Экспериментальные работы по синтезу алмаза в различных по составу системах, моделирующих природные процессы, демонстрируют широкие возможности алмазообразования, что было хорошо показано в одном из наиболее полных обзоров (Bobrov, Litvin, 2011). Необходимо отметить, что в



**Рис. 1.** Принципиальная схема сборки реакционного объема ячейки высокого давления для проведения экспериментов по росту алмаза в металл-силикат-углеродной системе.

последние годы значительно возрос интерес к изучению условий кристаллизации алмаза при участии металлических жидкостей, которые как предполагается (Smith et al., 2016), могут присутствовать в виде самостоятельных обособлений расплавов преимущественно Fe-Ni состава в силикатных породах мантии Земли. При этом рассматриваются очень разные источники углерода, в том числе карбонаты, разлагающиеся в присутствии металлического расплава (Чепуров и др., 2011). Представленная работа направлена на изучение флюидной фазы из алмазов, синтезированных в металл-углерод-силикатной системе с целью продемонстрировать существенную роль углеводородов при РТ-параметрах литосферной мантии Земли в образовании октаэдрических кристаллов алмаза в металлических расплавах совместно с силикатными минералами.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты были проведены на аппарате высокого давления типа разрезная сфера (БАРС) в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН. Ячейки были изготовлены на основе тугоплавкого оксида ZrO<sub>2</sub>. Нагревательная цепь ячейки включала в себя трубчатый графитовый нагреватель и молибденовые контакты. Калибровка давления производилась до нагрева образца по фазовым переходам в реперных веществах Ві и PbSe (Turkin, 2003). Температуру измеряли PtRh<sub>30</sub>—PtRh<sub>6</sub> термопарой, установленной в непосредственной близости с реакционной зоной ячейки. Погрешность измерения давления и температуры в опытах составляла  $\pm 0.2$  ГПа и  $\pm 25^{\circ}$ С, соответственно. Эксперименты проведены при

давлении 5.5 ГПа и температуре 1500°С, что соответствует области стабильности алмаза (Day, 2012). Продолжительность опытов составляла 70 часов. Такая длительность экспериментов была выбрана для выращивания монокристаллов алмаза размером около 4 мм. Металлической составляющей образца для синтеза алмаза служила смесь Fe и Ni в соотношении 64/36 мас. %. Источником углерода служил графит марки "Ч". Рост алмаза осуществляли на несколько затравок для получения большего количества кристаллов. Затравками служили синтетические микроалмазы, полученные промышленным синтезом. Силикатной добавкой в металлическую шихту был порошок природного оливина (мас. %):  $SiO_2 - 40.47$ ;  $TiO_2 - 0.01$ ;  $Cr_2O_3 - 0.04$ ; FeO - 9.00; MgO - 49.62; MnO - 0.14; CaO - 0.04; NiO - 0.41; сумма - 99.96, и щелочного базальтового стекла (мас. %): SiO<sub>2</sub> - 46.60;  $TiO_2 - 2.24$ ;  $Al_2O_3 - 15.27$ ;  $Fe_2O_3 - 4.82$ ; FeO - 6.38; MnO – 0.15; CaO – 6.68; MgO – 4.25; NaO – 6.14; K<sub>2</sub>O – 4.70; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 2.34; п.п.п. – 0.1; сумма–99.67. Для изучения были выбраны образцы из трех экспериментов (3-5, 1-22 и 5-52). В реакционный объем добавляли небольшое количество силикатного вещества, которое по задумке авторов, будет моделировать металлический расплав с отдельными кристаллами силикатных минералов: в опыты 3-5 и 1-22 добавляли оливин в количестве 1 и 5 мас. % от веса металла, соответственно. В эксперимент 5-52 добавляли 5 мас. % базальта. Схема сборки реакционного объема ячейки высокого давления приведена на рис. 1. При закалке образца путем отключения электропитания нагревателя скорость охлаждения реакционной ячейки по показаниям термопары составляет 2-3 с от температуры опыта до температуры затвердевания металла; далее, в течение нескольких секунд температура достигает 100-200°С вследствие эффективного водяного охлаждения внутреннего блока твердосплавных пуансонов аппарата. Особенности сборки ячейки высокого давления и процедуры проведения экспериментов приведены в работе (Chepurov et al., 2020).

Морфологию поверхности образцов синтетических алмазов исследовали методами оптической (Olympus BX35) и сканирующей электронной микроскопии (1540 XB Crossbeam, Carl Zeiss).

Химический состав минеральных фаз расплавных включений в синтетических алмазах исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU ("TESCAN" Orsay Holding), оборудованном системой микроанализа "INCA Energy" 450+Хтах80 (Oxford Instruments Nanoanalisys Ltd.) и на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8100, оснащенном пятью волновыми спектрометрами в ЦКП ИГМ СО РАН. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 15–20 кВ, токе зонда 20–50 нА, времени счета 10-60 с. Для определения состава гомогенных фаз использовали зонд с минимальным диаметром пучка около 3 мкм. Для определения среднего состава смесей фаз применяли расфокусированный зонд диаметром от 20 до 100 мкм (в зависимости от размеров зерен в смеси). Контроль материального баланса данных химического анализа выполнялся с точностью 2%. Максимальные стандартные отклонения составляли 0.3 мас. %.

Составы газовой и кристаллических фаз в расплавных и флюидных включениях в синтетических алмазах были исследованы методом КРспектроскопии (Dubessy et al., 1989; Kaindl et al., 2006, 2011; Frezzotti et al., 2012) на спектрометре Horiba Lab Ram HR 800 в ИГМ СО РАН, Новосибирск. Возбуждение проводилось твердотельным Nd YAG лазером с ллиной волны 532 нм и мошностью 75 мВт. Регистрация спектра производилась полупроводниковым детектором Endor, охлаждаемом по методу Пельтье. Для локализации точки в анализируемом образце использована конфокальная система спектрометра на базе микроскопа OLYMPUS BX-41 с объективом 100× с большой числовой апертурой. Анализ проводился в геометрии обратного рассеяния. Время накопления сигнала и размер конфокальной диафрагмы варыровали в зависимости от размеров анализируемой фазы. Минимальный размер конфокального отверстия 30 нм (для объектов размером 5–10 мкм), максимальный размер – 300 нм (для объектов больше 100 мкм). Спектры получены в диапазоне 100-4200 см<sup>-1</sup>. Время накопления сигнала изменялось от 25 с/спектральное окно для крупных объектов до 400 с/спектральное окно для мелких объектов. Погрешность определения находится в пределах 1 см<sup>-1</sup>. При работе с КР-спектрами использовался программный пакет Origin 8.

Валовый состав летучих компонентов из расплавных и флюидных включений в синтетических алмазах был определен методом беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии (GC-MS) на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific (USA) DSQ IIMS/Focus GC в ИГМ СО РАН, Новосибирск (Tomilenko et al., 2015; Sokol et al., 2017; Sobolev et al., 2019a,b; Бульбак и др., 2020). Образец синтетического алмаза помещался пинцетом в специальное устройство, включенное онлайн в газовую схему хроматографа перед аналитической колонкой, затем он прогревался при T = $= 140 - 160^{\circ}$ C в течение 133 минут в токе газа-носителя — гелия (чистота 99.9999%, начальное давление 45 кПа). Разделение газовой смеси на компоненты осуществлялось на капиллярной аналитической колонке Restek Rt-Q-BOND (неподвижная фаза -100% дивинилбензол, длина – 30 м, внутренний диаметр –0.32 мм, толщина неподвижной фазы – 10 мкм). Масс-спектры ионизации электронным ударом по полному ионному току получены на

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме Full Scan. Старт анализа синхронизировался с моментом разрушения образца. Все газовые тракты хроматографа, по которым перемещалась газовая смесь, в том числе инжектор, кран и капилляры, имели сульфинертное покрытие. Ввод газовой смеси. извлеченной из образца при его одноактном ударном разрушении, осуществлялся в онлайн режиме в токе гелия без концентрирования, включая криофокусировку. Перед "рабочим" анализом и после него проводились холостые онлайн анализы. Предшествующий анализ позволял контролировать выделение сорбированных поверхностью образца газов, в том числе и атмосферных компонентов, а по окончании этого процесса записывать бланк системы (вся аналитическая процедура без разрушения образца). При необходимости аналитическая колонка термокондиционировалась до достижения необходимого бланка. Интерпретация хромато-массспектрометрических данных с идентификацией пиков и выделением из перекрывающихся пиков отдельных компонентов проводилась как с использованием программного обеспечения AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) версии 2.66, так и в ручном режиме с коррекцией фона по библиотекам масс-спектров NIST 2017 и Wiley 11 с помощью программы NIST MS Search версии 2.3, параметры поиска стандартные. Относительные концентрации летучих компонентов в разделяемой смеси устанавливались методом нормирования: сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнивалась 100%, а по величине площади отдельного компонента определялось его относительное процентное содержание в анализируемой смеси. Площади пиков определены по алгоритму ICIS в хроматограмме с использованием Qual Browser 1.4 SR1 из пакета программ Xcalibur. Данная методика пригодна для обнаружения следовых содержаний индивидуальных летучих компонентов уже от десятков фемтограмм ( $10^{-15}$  г).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате проведенных экспериментов были получены образцы, содержащие закаленный металлический сплав, синтезированный алмаз и новообразованные силикатные фазы. Силикатные фазы находились преимущественно в верхней части кристаллизационной камеры. Они представляли собой обособленные мелкозернистые агрегаты светло-серого цвета. Кристаллы алмаза представлены типичными для системы Fe-Ni-C октаэдрами с второстепенными гранями куба, однако, в ряде случаев кристаллы имели специфические особенности макроморфологии: в алмазах, полученных в опытах с содержанием



**Рис. 2.** Кристалл алмаза с эффектом расщепления октаэдрической грани, вызванным добавкой силикатного вещества (опыт 1-22, 5 мас. % оливина).



Рис. 3. Микрофотография первичного включения силикатно-металлического расплава в синтетическом алмазе (*Dia*), выращенном в металл-углеродной системе с добавлением силикатов (Fe–Ni–C + оливин) при  $P = 5.5 \Gamma \Pi a$  и  $T = 1500^{\circ}$ C. Опыт 1-22. *Ol* – оливин, *Срх* – клинопироксен, *FeNi* – металлический расплав (тэнит). Фотография в отраженных электронах.



Рис. 4. КР-спектры включения силикатно-металлического расплава в синтетическом алмазе (см. рис. 3), выращенном в металл-углеродной системе с добавлением силикатов (Fe–Ni–C + оливин) при P=5.5 ГПа и  $T=1500^{\circ}$ С. а – КР-спектр оливина (КР-линии 820, 850 и 916 см<sup>-1</sup>, соответствуют оливина); б – КР-спектр оливина и клинопироксена (КР-линии 820 и 850 см<sup>-1</sup>, соответствуют оливину; КР-линии 668 и 1013 см<sup>-1</sup> соответствуют клинопироксену); в – КР-спектр клинопироксена (КР-линии 128, 325, 390, 668 и 1013 см<sup>-1</sup> соответствуют клинопироксену) (Frezzotti et al., 2012).

силикатной добавки в количестве 5 мас. %, наблюдали эффект расщепления граней (рис. 2).

В алмазах были обнаружены многочисленные расплавные включения. В алмазах из экспериментов 3-5 и 1-22 состав расплавных включений (рис. 3), согласно данным сканирующего электронного микроскопа и микрозондового анализа, а также КР-спектроскопии (рис. 4) представлен в основном металлическим сплавом Fe–Ni (тэнит) и оливином, а также редкими зернами клинопироксена.

Причем, соотношение силикатных фаз и металлического сплава в различных включениях



Рис. 5. Микрофотография первичного включения силикатно-металлического расплава в синтетическом алмазе (*Dia*), выращенном в металл-углеродной системе с добавлением силикатов при P = 5.5 ГПа и  $T = 1500^{\circ}$ С. Опыт 5-52. *Grt* – гранат, *Cpx* – клинопироксен, *Coe* – коэсит, *FeNi* – металлический расплав (тэнит), *Mag* – магнетит. Фотография в отраженных электронах.

может быть совершенно разным, даже в пределах одной ростовой зоны алмаза. Это, скорее всего, свидетельствует о гетерогенном состоянии металл-силикатного расплава при росте алмаза при данных РТ-параметрах эксперимента, т.е. в ростовой системе в этот момент присутствовало два несмесимых друг с другом расплава: металлический (Fe-Ni) и силикатный. При этом состав новообразованных оливинов в расплавных включениях, в отличие от исходного оливина, существенно обогащен FeO и NiO, и обеднен SiO<sub>2</sub> и MgO (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 35.57–36.97; FeO – 26.05– 33.23; MgO - 28.46-33.82; CaO - 0.24-0.31; NiO -1.72-2.21. Химический состав клинопироксена в расплавных включениях представлен (мас. %):  $SiO_2 - 52.95$ ;  $TiO_2 - 0.91$ ;  $Al_2O_3 - 1.17$ ; FeO - 7.62; MgO – 15.57; MnO – 0.31; CaO – 19.28; Na<sub>2</sub>O – 0.98; NiO -0.54.

В алмазах из опыта с добавлением в металл-углеродную систему щелочного базальтового стекла (эксперимент 5-52) состав расплавных включений (рис. 5) согласно данным сканирующей электронной микроскопии и КР-спектроскопии (рис. 6) представлен металлическим сплавом Fe–Ni, гранатом, клинопироксеном и коэситом. При этом важно отметить, что для коэсита вне вскрытых расплавных включений характерен существенный сдвиг КР-линии в высокочастотную область КР-спектра до 532 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о достаточно высоком законсервирован-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021



**Рис. 6.** КР-спектры включения силикатно-металлического расплава в синтетическом алмазе (см. рис. 5), выращенном в металл-углеродной системе с добавлением силикатов (Fe–Ni–C + базальт) при P = 5.5 ГПа и  $T = 1500^{\circ}$ С. а – КР-спектр коэсита и граната (КР-линии 271, 429 и 532 см<sup>-1</sup>, соответствуют коэситу; КР-линия 905 см<sup>-1</sup> соответствует гранату); б – КР-спектр граната и коэсита (КР-линии 350 и 905 см<sup>-1</sup>, соответствуют гранату; в – КР-спектр граната и коэсита и клинопироксенаа (КР-линии 360 и 905 см<sup>-1</sup> соответствуют гранату; КР-линии 674 и 1114 см<sup>-1</sup> соответствует клинопироксену) (Frezzotti et al., 2012).

ном давлении (не менее 3.0 ГПа) в расплавных включениях при комнатной температуре (Sobolev et al., 2000).

Необходимо отметить, что в металл-углеродной системе (Fe–Ni–C + базальт), наряду с FeNiрасплавом, гранатом, клинопироксеном и коэситом, в составе расплавных включений в алмазах появляется магнетит (рис. 5, 7). При этом сохраняется присутствие Fe–Ni в самородном состоянии.

По данным КР-спектроскопии в расплавных включениях в синтетических алмазах из всех трех



Рис. 7. КР-спектры включения силикатно-металлического расплава в синтетическом алмазе, выращенном в металл-углеродной системе с добавлением силикатов (Fe–Ni–C + базальт – см. рис. 5) при P = 5.5 ГПа и  $T = 1500^{\circ}$ C. а, б – КР-спектры FeNi – металлического сплава (КР-линии 213, 276, 384, 579 см<sup>-1</sup> соответствуют FeNi– сплаву; в – КР-спектр FeNi – металлического сплава и магнетита (КР-линии 213, 276, 384, 579 см<sup>-1</sup> соответствуют FeNi– сплаву; КР-линии 662 см<sup>-1</sup> соответствует магнетиту) (Frezzotti et al., 2012).

опытов были обнаружены графит (рис. 8a, 8б) и аморфный углерод (рис. 8в).

По данным газовой хромато-масс-спектрометрии в синтетических алмазах из опытов 3-5 и 1-22 было установлено 126 и 130 летучих соединений, соответственно (таблица; рис. 9-12). Исследования показали, что основными компонентами летучих во включениях в алмазах являются углеводороды и их производные: алифатические (парафины, олефины), циклические (нафтены, арены), кислородсодержащие (спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты), гетероциклические соединения (диоксаны, фураны), азот- и серосодержащие соединения, а также углекислота и вода. Суммарное содержание углеводородов и их производных в алмазах составляет 70.4 и 61.7 отн. %, соответственно. При этом суммарная доля алифатических (СН<sub>4</sub>-С<sub>16</sub>Н<sub>34</sub>) и циклических углеводородов  $(C_6H_{12}-C_{12}H_{18})$  в алмазах из опытов с добавлением в систему различных количеств силикатных составляющих существенно различается. Наибольшее относительное содержание этих



**Рис. 8.** КР-спектры включения силикатно-металлического расплава в синтетическом алмазе, выращенном в металл-углеродной системе с добавлением силикатов (Fe–Ni–C + оливин, опыт 1-22 – см. рис. 3; Fe–Ni–C + базальт, опыт 5-52 – см. рис. 5) при  $P = 5.5 \ {\rm ГП}$ а и  $T = 1500^{\circ}$ С. а, 6 – КР-спектры графита (КР-линия 1582 см<sup>-1</sup> соответствуют графиту); в – КР-спектр аморфного улглерода (КР-линии 1300 и 1582 см<sup>-1</sup> соответствуют аморфному углероду) (Frezzotti et al., 2012).

углеводородов установлено для алмаза из опыта 3-5 (доля силиката 1 мас. %) – 42.9 отн. %. Для алмазов из опыта 1-22 (доля силиката 5 мас. %) их количество составляет 23.0 отн. %. Количество легких предельных углеводородов (метан CH<sub>4</sub>– *н*-бутан C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) в алмазах 3-5 и 1-22 достаточно близки – 1.7 и 2.0 отн. %, соответственно. Содержание средних предельных углеводородов (*н*-пентан C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>–*н*-додекан C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>) в алмазах 3-5 и 1-22 существенно отличается и составляет 19.1 и 3.0 отн. %, соответственно. Доля тяжелых предельных углеводородов (*н*-гексан C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) для алмаза 3-5 также существенно выше по сравнению с алмазом 1-22 – 16.8 и 9.8 отн. %, соответственно (рис. 116).

Сопоставление содержания кислородсодержащих углеводородов показало, что их наибольшее количество (38.1 отн. %), характерно для алмазов из эксперимента 1-22 (табл. 1). Причем основными компонентами в составе кислородсодержащих углеводородов являются карбоновые кислоты


**Рис. 9.** Хроматограммы летучих компонентов, выделившихся из флюидных включений при ударном разрушении алмаза из эксперимента 3-5 в системе FeNiC + оливин (1.0 мас. %) при P = 5.5 ГПа и  $T = 1500^{\circ}$ С. а – хроматограмма по полному ионному току (TIC); реконструированные ионные хроматограммы по току ионов с m/z (43 + 57 + 71 + 85) (6), с m/z 60 (в) и с m/z 149 (г); д – бланк. 1. Диоксид углерода CO<sub>2</sub>; 2. Вода H<sub>2</sub>O; 3. Метиловый спирт CH<sub>4</sub>O; 4. *н*-Бутан C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; 5. Ацетон C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O; 6. 2-Бутанон C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O; 7. Уксусная кислота C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>; 8. Бутановая кислота C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>; 9. Пентановая кислота C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>; 10. Октаналь C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O; 11. Гексановая кислота C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>; 12. Нонаналь C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O; 13. Гептановая кислота C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; 14. Деканаль C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O; 15. 1-Додецен C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>; 16. Додекан C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>; 17. Октановая кислота C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O; 18. 4-Ацетилбензойная кислота C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>; 19. 2-(1,1-диметилэтил)-6-метилфенол- C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O; 20. Гексадекан C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>; 21. Диизопропилфталат C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>.

 $(C_2H_4O_2-C_{14}H_{28}O_2) - 12.3$  отн. %, а в алмазах из эксперимента 3-5 – спирты и эфиры (CH<sub>4</sub>O-C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> – 12.1 отн. %) (табл. 1; рис. 11в).

Согласно рассчитанным отношениям Н/(O+H) (0.84 и 0.80), алмазы из эксперимента 3-5 кристаллизовались в более восстановительных условиях, по сравнению с алмазами из эксперимента 1-22. Азот присутствовал в алмазах как в молекулярной форме  $(N_2)$ , так и в виде азотсодержащих соединений и азотсодержащих производных углеводородов. Было установлено от 16 (эксперимент 3-5) до 21 (эксперимент 1-22) азотсодержащих соединений (от ацетонитрила C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N до намилбутиламина C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N). Наибольшее содержание азотсодержащих соединений обнаружено в алмазах из эксперимента 1-22: 6.7 отн. %. Количество молекулярного азота в их составе весьма незначительно: 0.1-0.17 отн. %. Во всех изученных алмазах были обнаружены серосодержащие соединения: сероводород (H<sub>2</sub>S), диоксид серы (SO<sub>2</sub>), карбонил серы (COS), дисульфид углерода  $(CS_2)$ , 2-метилтиофен и 3-метилтиофен  $(C_5H_6S)$ .

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

Наибольшее содержание углекислоты характерно для алмазов из эксперимента 3-5: 16.0 отн. %. Для алмазов из эксперимента 1-22 количество  $CO_2$  составило 13.7 отн. %. Содержание воды в алмазах из эксперимента 1-22 (15.8 отн. %) существенно выше по сравнению с алмазами из эксперимента 3-5: 8.3 отн. %.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные эксперименты продемонстрировали кристаллизацию алмаза в металл-углеродном расплаве, в котором содержатся силикатные компоненты. Это представляется чрезвычайно важным с той точки зрения, что присутствие в металлических расплавах силикатного вещества до 5 мас. % не сказывается на каталитических возможностях таких расплавов превращать графит в алмаз. Такая возможность предполагалась нами и ранее (Федоров и др., 2005, 2008). При этом морфологически образуются кристаллы алмаза октаэдрического габитуса, весьма типичные для природных алмазов из кимберлитов. Эффект расщеп-



**Рис. 10.** Хроматограммы летучих компонентов, выделившихся из флюидных включений при ударном разрушении алмаза из эксперимента 1-22 в системе FeNiC + оливин (5.0 мас. %) при P = 5.5 ГПа и  $T = 1500^{\circ}$ С. а – хроматограмма по полному ионному току (TIC); реконструированные ионные хроматограммы по току ионов с m/z (43 + 57 + 71 + 85) (6), с m/z 60 (в) и с m/z 149 (г); д – бланк. 1. Диоксид углерода CO<sub>2</sub>; 2. Вода H<sub>2</sub>O; 3. Метиловый спирт CH<sub>4</sub>O; 4. Ацетальдегид C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O; 5. *н*-Бутан C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; 6. Ацетон C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O; 7. Пентан C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>; 8. Ацетат аммония C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>; 9. 2-Бутанон C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O; 10. Уксусная кислота C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>; 11. Гептан C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>; 12. Гексаналь C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O; 13. Бутановая кислота C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>; 14. 1-Нонен C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>; 15. Пентановая кислота C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>; 16. Гексановая кислота C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>; 17. Нонаналь C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O; 18. Гептановая кислота C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; 19. Деканаль C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O; 20. Октановая кислота C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>; 21.  $\gamma$ -Окталактон C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; 22.  $\gamma$ -Ноналактон C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.

ления граней, отмеченный в некоторых кристаллах алмаза из опытов данной серии (рис. 2) связан с присутствием силикатных минералов в металлическом расплаве. Этот механизм недавно был детально описан (Chepurov et al., 2020). В данном случае, эффект расщепления алмаза проявился в незначительной степени из-за сравнительно небольшого количества силикатного материала, добавленного в опыт.

Детальное изучение состава расплавных включений, законсервированных в алмазе в процессе его роста, с помощью КР-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии показало, что кристаллизация алмаза при *PT*-параметрах рассматриваемых экспериментов происходила из гетерогенного металл-силикатного расплава, причем в металлическом расплаве присутствовала также обособленная флюидная фаза, которая могла захватываться кристаллами алмаза при росте. Такой эффект уже неоднократно изучался нами ранее (Осоргин и др., 1987; Чепуров и др., 1994; Tomilenko et al., 1998). По нашей оценке данных из эксперимента 5-52, значение "замороженного" давления в металл-силикатных расплавных включениях составляет не менее 3.0 ГПа при комнатной температуре. Эти впервые полученные прямые данные являются подтверждением сохранения высокого "замороженного" давления во включениях в синтетических алмазах, захваченных в процессе роста. Стоит подчеркнуть, что эффект сохранения давления внутри минералов высоких давлений играет весьма важную роль для осуществления реконструкций геологических процессов в Земле, что также было показано нами на основе экспериментов при высоких давлениях (Sonin et al., 2019).

Исследования с помощью газовой хроматомасс-спектрометрии позволили получить первые данные о составе флюидов при кристаллизации алмазов в металл-углеродной системе, содержащей силикатные компоненты. Исследования показали, что кристаллизация таких алмазов происходила при активном участии алифатических, циклических, гетероциклических и кислородсо-



**Рис. 11.** Относительное содержание летучих компонентов в синтетических алмазах из экспериментов 3-5 и 1-22 в системе Fe–Ni–C с добавлением силикатов при P = 5.5 ГПа и T = 1500°C: (а) – алифатические, циклические и кислородсодержащие углеводороды; (б) – "легкие" (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>), "средние" (C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub>) и "тяжелые" (C<sub>13</sub>–C<sub>16</sub>) предельные углеводороды (парафины); (в) – спирты и эфиры (простые и сложные), альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты; (г) – суммарное количество алифатических, циклических, кислородсодержащих углеводородов и гетероциклических соединений, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, азот- и серосодержащие соединения.



**Рис. 12.** Относительное содержание летучих компонентов в синтетических алмазах из экспериментов 3-5 и 1-22 в системе Fe–Ni–C с добавлением силикатов при  $P = 5.5 \Gamma \Pi a$  и  $T = 1500^{\circ}$ C.

### ТОМИЛЕНКО и др.

| Название   | MW      | 3-5  | 1-22 |
|--|---------|------|------|
| Алифатические углеводороды:  |         | 40.4 | 17.9 |
| Парафины (CH <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )                        | 16-226  | 37.7 | 14.9 |
| Олефины (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> )          | 26-182  | 2.7  | 3.0  |
| Циклические углеводороды:  |         | 2.50 | 5.1  |
| Нафтены (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> )          | 84-98   | 0.38 | 0.2  |
| Арены ( $C_6H_6-C_{12}H_{18}$ )  | 78-162  | 2.12 | 4.9  |
| Кислородсодержащие углеводороды:   |         | 27.3 | 38.1 |
| Спирты и эфиры (C <sub>4</sub> HO–C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> ) | 32-250  | 12.1 | 9.3  |
| Альдегиды ( $C_2H_4O-C_{11}H_{22}O$ )  | 44-170  | 5.8  | 9.9  |
| Кетоны ( $C_3H_6O-C_{11}H_{22}O$ )   | 58-170  | 2.6  | 6.6  |
| Карбоновые кислоты ( $C_2H_4O_2-C_{10}H_{20}O_2$ )                                 | 60-172  | 6.8  | 12.3 |
| Гетероциклические соединения:  |         | 0.19 | 0.61 |
| Диоксаны (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )                           | 88      | 0.01 | 0.01 |
| Фураны (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O-C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O)         | 82-166  | 0.18 | 0.60 |
| Азотсодержащие соединения (N <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NOS)    | 28-203  | 3.3  | 6.8  |
| Серосодержащие соединения (H <sub>2</sub> S-C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S)       | 34–98   | 1.5  | 1.2  |
| CO <sub>2</sub>  | 44      | 16.0 | 15.8 |
| H <sub>2</sub> O   | 18      | 8.3  | 13.7 |
| Кремнийорганические соединения ( $C_8H_{24}O_4Si_4-C_{12}H_{36}O_6Si_6$ )          | 296-444 | 0.51 | 0.79 |
| Общее количество компонентов   |         | 126  | 130  |
| Алканы/Алкены  |         | 14.0 | 5.0  |
| H/(O+H)  |         | 0.84 | 0.80 |

**Таблица 1.** Состав (в отн. %) летучих компонентов, выделившихся при механическом вскрытии флюидных включений в синтетических алмазах из экспериментов 3-5 и 1-22 в системе Fe–Ni–C с добавлением силикатов (по данным GC-MS анализа)

Примечание. 3-5 – Fe–Ni–C система с добавлением 1 мас. % силикатов; 1-22 – Fe–Ni–C система с добавлением 5 мас. % силикатов. МW – номинальная масса.

держащих углеводородов, доля которых в составе флюидов превышала 70 отн. %, а также азот- и серосодержащих соединений. Важно отметить, что источник углерода для роста алмаза (графит) входит в металлический расплав и, несомненно, участвует в образовании углеводородов, т. к. другого углерода в системе нет. Азот – элемент воздуха и также входит в состав углеводородов, как и сера, незначительная примесь которой присутствует в материалах ячейки, исходном графите и флюидных включениях в природном оливине. При этом необходимо подчеркнуть, что обнаруженные в алмазах серосодержащие (SO<sub>2</sub>, COS,  $CS_2$ ,  $H_2S$ ,  $C_2H_6S_2$ ) и азотсодержащие соединения  $(N_2, C_2H_3N, C_5H_7N, C_6H_{10}N_2, C_8H_{15}N)$ , а также Н<sub>2</sub>О и СО<sub>2</sub> находятся в явно подчиненных количествах по сравнению с углеводородами (таблица; рис. 11г, 12). Как показали хромато-масс-спектрометрические исследования, с увеличением доли силикатов в металл-углеродной системе кристаллизация алмаза происходит в более окислительных условиях (значение отношения H/(O + H)) изменяется от 0.84 до 0.80; табл. 1).

Сравнение полученных экспериментальных данных с ранее опубликованными результатами позволяет выделить несколько характерных особенностей. Так, для флюидных и расплавных включений, захваченных синтетическими алмазами при росте в многочасовых экспериментах (до 100 ч) в системе Fe-Ni-C без силикатных добавок, ярко выражено преобладание алифатических углеводородов, включая тяжелые соединения. при этом доля алифатических углеводородов составляет 65.4 отн. %, а с кислородсодержащими углеводородами достигает 86.5 отн. % (Томиленко и др., 2018а). Примечательно, что значение отношения Н/(О + Н) достигает 0.95, что отражает рост алмаза в чистой системе Fe-Ni-C в существенно более восстановительных условиях в сравнении с опытами данной серии, где был добавлен оливин. Анализы, полученные с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии для природных алмазов пока немногочисленны, тем не менее, они уже сейчас позволяют утверждать, что природные алмазы кристаллизовались в обстановках с разным флюидным режимом. Имеющи-

еся данные свидетельствуют о широком присутствии в среде кристаллизации алмаза углеводородов, включая тяжелые, а также о подчиненном значении H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, азот- и серосодержащих соединений. Состав флюидных включений в большинстве проанализированных природных алмазов имеет довольно узкий диапазон содержания углеводородов (72.2-82.1 отн. %), с преобладанием кислородсодержащих углеводородов (спирты, эфиры, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты: 55.6-66.2 отн. %), а количество алифатических углеводородов находится в интервале 12.8-15.5 отн. % (Томиленко и др., 2018б). Такое соотношение алифатических углеводородов и кислородсодержащих углеводородов приближается к составу флюида, выделившегося из алмазов опыта 1-22 (табл. 1), в котором было повышенное содержание силикатного вещества. С другой стороны, важно отметить, что в россыпях северо-востока Сибирской платформы присутствуют алмазы с резким преобладанием алифатических углеводородов во включениях – 65.5 отн. %, и при этом, весьма низким содержанием кислородсодержащих углеводородов — 17.1 отн. % (Томиленко и др., 2018б). Подобное соотношение характерно для синтетических алмазов, выращенных в металл-углеродной системе без добавок силикатов. Таким образом, можно утверждать, что при кристаллизации алмаза в Fe–Ni расплаве, добавление силикатных компонентов приводит к снижению содержания алифатических углеводородов и, соответственно, к увеличению кислородсодержащих углеводородов, что связано с ростом фугитивности кислорода в ростовой среде. В то же время, при относительно небольшом присутствии силикатных минералов непосредственно в металлическом расплаве, Fe-Ni сохраняется в самородном состоянии, а алмаз продолжает расти в виде октаэдрических кристаллов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты изучения состава флюидной фазы, законсервированной во включениях в синтетических алмазах, выращенных на затравку в присутствии силикатного вещества. Небольшие количества силиката в проведенных экспериментах моделировали присутствие отдельных силикатных минералов мантийных парагенезисов, которые могут находиться непосредственно рядом с алмазом в его ростовой среде, представляющей собой металл-углеродный расплав. Сравнение полученных в настоящей работе результатов анализов с обнаруженными ранее в природных алмазах флюидными включениями, содержащими значительное количество средних и тяжелых алифатических углеводородов ряда  $C_5 - C_{18}$ , указывает на то, что такие природные алмазы могли образоваться в мантии Земли

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

в высоковосстановительных условиях при участии металлических жидкостей. Эта модель обсуждается уже давно (Wentorf, 1966; Чепуров, 1988), и недавние сенсационные находки металлических и высоковосстановительных флюидных включений в природных алмазах (Smith et al., 2016) позволяют говорить о существенной роли металлических жидкостей в образовании части природных алмазов в мантийных условиях.

Авторы благодарны А.В. Боброву за приглашение к участию в специальном выпуске журнала "Геохимия", а также двум анонимным рецензентам, которые высказали полезные критические замечания.

Микрофотографирование кристаллов алмаза было проведено с использованием оборудования ЦКП "Наноструктуры".

Исследования по газовой хромато-масс-спектрометрии выполнены за счет средств Российского научного фонда (грант № 19-17-00128). КР-спектроскопия фаз выполнена в рамках гранта РФФИ (№ 18-05-00761).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А., Сазонов А.М., Шапаренко Е.О., Рябуха М.А., Хоменко М.О., Сильянов С.А., Некрасова Н.А. (2020) Углеводороды во флюидных включениях из самородного золота, пирита и кварца месторождения Советское (Енисейский кряж, Россия) по данным беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии. *Геология и геофизика*. **61**(11), 1535-1560.

Осоргин Н.Ю., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В., Хохрякова И.П., Чепуров А.И., Шугурова Н.А. (1987) Включения сжиженных газов в кристаллах алмаза. ДАН СССР. **293**(5), 1214-1217.

Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А., Кузьмин Д.В., Граханов С.А., Батанова В.Г., Логвинова А.М., Бульбак Т.А., Костровицкий С.И., Яковлев Д.А., Федорова Е.Н., Анастасенко Г.Ф., Николенко Е.И., Толстов А.В., Реутский В.Н. (2018) Перспективы поисков алмазоносных кимберлитов в северо-восточной части Сибирской платформы. *Геология и геофизика*. **59**(10), 1701-1719.

Сонин В.М., Бульбак Т.А., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. (2014) Синтез тяжелых углеводородов при температуре и давлении верхней мантии земли. *ДАН*. **454**(1), 84.

Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Сонин В.М., Соболев Н.В. (20186) Особенности состава летучих компонентов в алмазах из россыпей северовостока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии). ДАН. **481**(3), 310-314. Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Похиленко Л.Н., Кузьмин Д.В., Соболев Н.В. (2016а) Особенности состава летучих компонентов в пикроильменитах из разновозрастных кимберлитов якутской провинции (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии). ДАН. **469**(1), 82-85.

Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Хоменко М.О., Кузьмин Д.В., Соболев Н.В. (2016б) Состав летучих компонентов в оливинах из разновозрастных кимберлитов Якутии (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии). ДАН. 468(6), 684.

Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Похиленко Н.П. (2018а) Состав углеводородов в синтетических алмазах, выращенных в системе Fe–Ni–C (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии). ДАН. **481**(4), 422-425.

Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Шебанин А.П. (2001) Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов. ДАН. **378**(6), 802.

Томиленко А.А., Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Похиленко Л.Н., Шебанин А.П. (1997) Летучие компоненты в верхней мантии (по данным изучения флюидных включеий). *Геология и геофизика*. **38**(1), 276-285.

Федоров И.И., Чепуров А.И., Чепуров А.А., Куроедов А.В. (2005) Оценка скорости "самоочищения" алмазов от металлических включений в мантии Земли в посткристаллизационный период. *Геохимия*. (12), 1340-1344.

Fedorov I.I., Chepurov A.I., Chepurov A.A., Kuroedov A.V. (2005) Estimation of the rate of postcrystallization self-purification of diamond from metal inclusions in the earth's mantle. *Geochem. Int.* **43**(12), 1235-1239.

Федоров И.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Логвинова А.М. (2008) Экспериментальное и термодинамическое изучение кристаллизации алмаза и силикатов в металл-силикатно-углеродной системе. *Геохимия.* (4), 376-386.

Fedorov I.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Chepurov A.A., Logvinova A.M. (2008) Experimental and thermodynamic study of the crystallization of diamond and silicates in a metalsilicate-carbon system. *Geochem. Int.* **46**(4), 340-350.

Чепуров А.И. (1988) О роли сульфидного расплава в процессе природного алмазообразования. *Геология и геофизика*. (8), 119-124.

Чепуров А.И., Томиленко А.А., Шебанин А.П., Соболев Н.В. (1994) Флюидные включения в природных алмазах из россыпей Якутии. *ДАН СССР.* **336**(5), 662.

Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.А., Томиленко А.А. (2011) Об образовании элементного углерода при разложении CaCO<sub>3</sub> в восстановительных условиях при высоких *P*-*T* параметрах. *ДАН*. **441**(6), 806-809.

Bobrov A.V., Litvin Yu.A. (2011) Mineral equilibria of diamond-forming carbonate-silicate systems. *Geochem. Int.* **49**(13), 1267-1363.

Chepurov A.A., Sonin V.M., Dereppe J.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.I. (2020) How do diamonds grow in metal melt together with silicate minerals? An experimental study of diamond morphology. *Eur. J. Mineral.* **32**, 41-55.

Day H.W. (2012) A revised diamond-graphite transition curve. *Am. Mineral.* **97**, 52-62.

Dubessy J., Poty B., Ramboz C. (1989) Advances in C–O– H–N–S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *Eur. J. Miner.* **1**, 517-534.

Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. (2012) Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J. Geochem. Explor.* **112**, 1-20

Kaindl R., Többens D., Haefeker U. (2011) Quantum-mechanical calculations of the Raman spectra of Mg- and Fe-cordierite. *Am. Mineral.* **96**, 1568-1574. Kaindl R., Tropper P., Deibla I. (2006) A semi-quantitative technique for determination of  $CO_2$  in cordierite by Raman spectroscopy in thin sections. *Eur. J. Mineral.* **18**, 331-335. Kolesnikov A.Y., Saul J.M., Kutcherov V.G. (2017) Chemistry of hydrocarbons under extreme thermobaric conditions. *ChemistrySelect.* **2**, 1336-1352.

Nimis P., Alvaro M., Nestola F., Angel R.J., Marquardt K., Rustioni G., Harris J.W., Marone F. (2016) First evidence of hydrous silicic fluid films around solid inclusions in gem quality diamonds. *Lithos.* **260**, 384-389.

Roedder E. (1984) *Fluid inclusions*. Reviews in mineralogy, Washington: Mineralogical Society of America, 646.

Sephton M.A., Hazen R.M. (2013) On the origins of deep hydrocarbons. *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 449-465.

Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. (2013) Diamonds and the geology of mantle carbon. *Rev. Mineral. Geochem.* **75**(1), 355-421.

Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. (2016) Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science*. **35**, 403-1405.

Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J., Hemley R.J., Mao H.K., Boyd F.R. (2000) Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: coesite-in-diamond barometer. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **97**(22), 11875-11879. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S. (2019a) Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Uralsplacers, Russia: Evidence for solid molecular N<sub>2</sub>and hydrocarbons in fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **266**, 197-219.

Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. (2019b) Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet and olivine from diamondiferous peridotites from Udachnaya pipe in Yakutia, Russia. *Engineering.* **5**, 451-478.

Sokol A.G., Tomilenko A.A., BulBak T.A., Palyanova G.A., Sokol I.A., Palyanov Y.N. (2017) Carbon and nitrogen speciation in N-poor C–O–H–N fluids at 6.3 GPa and 1100– 1400°C. *Sci. Rep.* **7**(1), 00679.

Sonin V.M., Leech M., Chepurov A.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.I. (2019) Why are diamonds preserved in UHP metamorphic complexes? Experimental evidence for the effect of pressure on diamond graphitization. *Int. Geol. Rev.* **61**(4), 504-519.

Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Pal'Yanov Y.N., Shebanin A.P., Sobolev N.V., (1998) Hydrocarbon inclusions in synthetic diamonds. *Eur. J. Mineral.* **10**, 1135-1141.

Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M., Bul'bak T.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Timina T.Yu., Pokhilenko N.P. (2015) The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-iron-serpentine at 2 and 4 GPa and 1200°C. *High Temp. High Press.* **44**, 451-465.

Turkin A.I. (2003) Lead selenide as a continuous internal indicator of pressure in solid-media cells of high-pressure apparatus in the range of 4–6.8 GPa. *High Temp. High Press.* **35/36**, 371-376.

Weiss Y., Kiflawi I., Davis N., Navon O. (2014) High-density fluids and growth of monocrystalline diamonds. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **141**, 145-159.

Wentorf R.H. (1966) Solutions of carbon at high pressure. *Ber. Der Bunsengesells.* **70**, 975-982.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ СО<sub>2</sub>-ФЛЮИДА С ГРАНАТАМИ И КЛИНОПИРОКСЕНАМИ ПРИ 3–6 ГПа

© 2021 г. Ю. Г. Виноградова<sup>а, b, c,</sup> \*, А. Ф. Шацкий<sup>а, b, c</sup>, К. Д. Литасов<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия <sup>b</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия <sup>c</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,

Калужское шоссе, стр. 14, Троицк, Москва, 108840 Россия

\*e-mail: vinogradova@igm.nsc.ru Поступила в редакцию 09.12.2020 г. После доработки 05.02.2021 г. Принята к публикации 07.02.2021 г.

Изучение включений в алмазах предоставляет информацию о составе верхней мантии. Помимо минералов многими исследователями было отмечено присутствие флюидных включений, одним из компонентов которых является CO<sub>2</sub>. Существующие экспериментальные работы показывают невозможность сосуществования CO<sub>2</sub>-флюида с основными компонентами мантии, однако есть основания полагать, что комплексный состав минералов способствует их стабилизации. В данной статье приводятся термодинамические расчеты для реакций твердых растворов диопсид-жадеит и пироп-гроссуляр с CO<sub>2</sub>. Показано, что образование твердых растворов расширяет область устойчивости CO<sub>2</sub>-флюида с минералами эклогитов в область более низких температур, соответствующих геотермальным условиям континентальной литосферы. Полученные закономерности подтверждаются результатами тестовых экспериментов с модельными смесями при высоких давлениях и температурах.

**Ключевые слова:** термодинамические расчеты, CO<sub>2</sub>-флюид, пироп, гроссуляр, диопсид, жадеит, верхняя мантия, алмаз

**DOI:** 10.31857/S0016752521080100

### введение

В настоящее время состав верхних слоев мантии Земли хорошо изучен, однако о наличии в них летучих компонентов можно судить лишь косвенно (Литасов, 2011; Похиленко и др., 2015; Литасов, Шацкий, 2019). Одним из таких источников информации являются включения в алмазах. В частности. в природных алмазах были обнаружены флюидные включения, содержащие значительное количество CO<sub>2</sub> (Navon et al., 1988; Guthrie Jr. et al., 1991; Chinn, 1995; Томиленко и др., 2001; Рагозин и др., 2002, 2009; Smith et al., 2015). Особый интерес представляет работа Schrauder, Navon (1993), в которой сообщается о включениях чистого СО<sub>2</sub>, который согласно данным ИК-спектроскопии находился в твердом состоянии при давлении 5.0 ± 0.5 ГПа. Глубину образования данного алмаза авторы определяют на уровне 220-270 км.

В тоже время экспериментальные работы по изучению реакций  $CO_2$  с самыми распространенными минералами мантии – форстеритом  $Mg_2SiO_4$ , пиропом  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$  и диопсидом  $CaMgSi_2O_6$  – показывают, что образование  $CO_2$ -флюида на таких глубинах происходить не должно (Luth, 1995; Koziol, Newton, 1998; Knoche et al., 1999). Сходная картина наблюдается в более сложных системах (Sharygin et al., 2015, 2017; Shatskiy et al. 2017). Так как минеральных включений в алмазе, изученном в работе Schrauder, Navon (1993), не было обнаружено, сложно судить о его источнике. Однако во многих работах (Рагозин и др., 2002, 2009; Ragozin et al., 2016; Smith et al., 2015) для алмазов установлен эклогитовый парагенезис и по наличию включений  $CO_2$ -флюида делается вывод о возможности присутствия свободного  $CO_2$ -флюида в эклогите.

В составе эклогитов в отличие от перидотитов отсутствует форстерит, что несколько расширяет область стабильности CO<sub>2</sub>-флюида, но остаются реакции с гранатом и клинопироксеном. Поскольку чистый пироп и диопсид с СО<sub>2</sub> неустойчивы при данных параметрах (Luth et al., 1995; Knoche et al., 1999), было выдвинуто предположение о том, что многокомпонентный состав гранатов и пироксенов в эклогитах способствует их стабилизации с  $CO_2$  при более низких температурах (Knoche et al., 1999). Вместе с тем существующие термодинамические расчеты противоречивы. Согласно расчетам, приведенным в работе Knoche et al. (1999), добавление гроссуляра расширяет область термодинамической устойчивости граната с СО<sub>2</sub> флюидом в область низких температур. Однако результаты расчетов, приведенные в работах Баталёва и др. (2020); Ваtaleva et al. (2020), подразумевают обратное, а именно смещение области устойчивости граната с  $CO_2$  флюидом в область более высоких температур: с 1310 до 1460°С при 6 ГПа для чистого пиропа и для твердого раствора пироп 50 мол. % – гроссуляр 50 мол. % соответственно. Расчеты для пироксена ограничиваются чистым диопсидом (Knoche et al., 1999).

В настоящей работе внимание было сосредоточено на изучении расчетными методами реакций твердых растворов ряда пироп-гроссуляр и диопсид—жадеит, которые являются основными компонентами эклогитов, с СО<sub>2</sub>-флюидом.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Исходя из условия термодинамического равновесия реакции:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p, \tag{1}$$

положение линии равновесия в P-T координатах можно рассчитать, зная активности и уравнения состояния компонентов реакции:

$$K_p = \prod_i a_i^{\mathbf{v}_i},\tag{2}$$

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \mathbf{v}_i \Delta_f G_i^0, \qquad (3)$$

$$\Delta_{f}G^{0} = \Delta_{f}H^{0} + \int_{T_{0}}^{T}C_{p}dT -$$

$$-T\left[S^{0} + \int_{T_{0}}^{T}\frac{C_{p}}{T}dT\right] + \int_{P_{0}}^{P}VdP,$$
(4)

где для CO<sub>2</sub>-флюида  $\int_{P_0}^{P} VdP$  заменяется на зависимость фугитивности CO<sub>2</sub> от давления и температуры (Holland, Powell, 1998).

Твердые растворы пироп-гроссуляр (*Prp-Grs*) при расчетах рассматривались с позиции модели Ван Лаара для асимметричного взаимодействия, согласно которой активность компонентов твердого раствора равны:

$$a(Prp) = (X_{Mg}g_{prp})^3, \qquad (5)$$

$$\mathbf{a}(Grs) = \left(\left(1 - \mathbf{X}_{Mg}\right)\mathbf{g}_{Grs}\right)^3,\tag{6}$$

где  $X_{Mg}$  — мольная доля магния в твердом растворе  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ — $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ ,  $g_{Prp}$  и  $g_{Grs}$  — коэффициенты активности пиропа и гроссуляра в твердом растворе, рассчитываемые по формуле:

$$RT \ln g_l = -\sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j>1}^n q_i q_j W_{ij}^*, \tag{7}$$

в которой  $W_{ij}^*$  — энергия взаимодействия с поправкой на асимметричность,  $q_i$  и  $q_j$  — коэффициенты, отражающие доли конечных членов в твердом растворе (Holland, Powell, 2003).

Для ряда диопсид-жадеит (*Di-Jd*) было использовано приближение идеального раствора (Navrotsky, 1987), как наиболее простая модель, которая, как показано предыдущими исследователями (Gasparik, 1985; Wood et al., 1980), хорошо описывает активность компонентов данных твердых растворов при температурах свыше 1000°С:

$$a(Di) = X_{Mg} X_{Ca}, \tag{8}$$

где  $X_{Mg}$  и  $X_{Ca}$  — мольные доли кальция и магния в твердом растворе CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Расчеты были проведены в программе THERMOCALC v.3.45 с использованием базы данных (Holland, Powell, 1998). Исследовался интервал давлений от 3.0 до 6.0 ГПа, погрешность расчета температуры не превышала 10°C.

В программе THERMOCALC реализованы два способа расчета линий реакции для твердых растворов. Первый вычисляет положение линий реакций для конечных членов ряда с учетом заданной активности. Второй вычисляет положение точек равновесия по алгоритму Гаусса-Ньютона для решения совокупности нелинейных уравнений, образованных из соотношений равновесия для независимых реакций между конечными членами ряда. На выходе получаются точки равновесия, отличающиеся соотношением компонентов раствора. Данные точки представляют собой условное пересечение линий реакции для отдельных компонентов раствора (условное, поскольку в ходе реакций твердых растворов могут образовываться фазы, отличные от продуктов реакций конечных членов). В данной работе применены оба способа, поскольку рассматриваются реакции как отдельных конечных членов, так и твердых растворов между ними.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

#### Система пироп-гроссуляр

В случае твердых растворов пироп–гроссуляр оба компонента реагируют с CO<sub>2</sub>:

$$Mg_{3}Al_{2}(SiO_{4})_{3} + 3CO_{2} =$$
  
= 3MgCO\_{3} + Al\_{2}SiO\_{5} + 2SiO\_{2}, (9)

$$\frac{\operatorname{Ca}_{3}\operatorname{Al}_{2}(\operatorname{SiO}_{4})_{3} + 3\operatorname{CO}_{2}}{3\operatorname{Ca}_{2}\operatorname{CO}_{3} + \operatorname{Al}_{2}\operatorname{SiO}_{5} + 2\operatorname{SiO}_{2}}.$$
(10)

Согласно расчетам, линия равновесия для реакции гроссуляр + CO<sub>2</sub> располагается выше по температуре, чем линия для реакции пироп + CO<sub>2</sub>. При переходе к твердым растворам положение равновесия смещается в сторону более низких температур (рис. 1). Точки пересечения двух реакций находятся в следующих координатах: 3.0 ГПа – 942°С, Ca#46; 4.5 ГПа – 1090°С, Ca#48; 6.0 ГПа – 1216°С, Ca#50.

=



**Рис. 1.** Расчетные линии равновесия для реакций с  $CO_2$ -флюидом пиропа (*Prp*) и гроссуляра (*Grs*) (равновесия (9) и (10) соответственно) при образовании твердых растворов с различным кальциевым номером (Ca# =  $100X_{Ca} = 100N_{Ca}/(n_{Ca} + n_{Mg})$ ).

Очевидно, что в области ниже обеих линий равновесия с  $CO_2$  будет реагировать весь твердый раствор. Образующийся продукт будет представлять собой не механическую смесь карбонатов

кальция и магния, а их твердый раствор с тем же кальциевым номером. Так как согласно расчетам наиболее стабильные составы приближены к 50%, продукты реакции удобно представить в виде суммы стехиометричного доломита  $CaMg(CO_3)_2$  и соответствующего карбоната. Тогда уравнения реакции запишутся в следующем виде:

$$Mg_{3-x}Ca_{x}Al_{2}(SiO_{4})_{3} + 3CO_{2} = (3-2x)MgCO_{3} + xCaMg(CO_{3})_{2} + Al_{2}SiO_{5} + 2SiO_{2},$$
(11)

$$Mg_{1.5}Ca_{1.5}Al_{2}(SiO_{4})_{3} + 3CO_{2} =$$
  
= 1.5CaMg(CO\_{3})\_{2} + Al\_{2}SiO\_{5} + 2SiO\_{2}, (12)

$$Mg_{3-x}Ca_{x}Al_{2}(SiO_{4})_{3} + 3CO_{2} = (2x - 3)CaCO_{3} + (3 - x)CaMg(CO_{3})_{2} + Al_{2}SiO_{5} + 2SiO_{2},$$
 (13)

где (11) – случай с избытком магния в гранате, а (13) – с избытком кальция.

Расчеты для уравнений (11) и (13) дают наборы точек равновесия для твердых растворов, характеризующиеся определенным кальциевым номером (рис. 2). Выше линий, образованных данными точками, располагается область стабильности  $CO_2$  с гранатом. Из графика видно, что равновесие достигается при более низких температурах, чем для чистого пиропа. При этом точки для гранатов с Са# порядка 60 и 30% оказываются ниже, чем линия реакции 50% раствора.



**Рис. 2.** Расчетные линии равновесия для реакций (11)–(13). Числа возле точек отвечают значению Са<sup>#</sup> для данного твердого раствора. Пунктирной линией показана реакция чистого гроссуляра, серой линией – реакция чистого пиропа.

**Рис. 3.** Линии равновесия для реакций диопсида с  $CO_2$ -флюидом в чистом виде и в виде твердых растворов с различным содержанием жадеита ( $Jd\# = X_{Jd} \times 100 = n_{Id} \times 100/(n_{Id} + n_{Di})$ ).

### Система диопсид-жадеит

Реакция диопсида с  $CO_2$  хорошо изучена и протекает при температурах, близких к реакции пиропа (Luth, 1995):

$$CaMgSi_2O_6 + 2CO_2 = CaMg(CO_3)_2 + 2SiO_2.$$
 (14)

В то же время о реакции жадеита с  $CO_2$  практически ничего не известно. Теоретическое положение равновесия рассчитать сложно, поскольку реакция предполагает образование комбинации Na–Ca–Mg карбонатов и их расплавов (Shatskiy et al., 2016; Podborodnikov et al., 2019, 2019а), термодинамические данные по которым отсутствуют. Поэтому данный вопрос требует прежде всего экспериментальных исследований.

Проведенные расчеты по реакции (14) показывают, что существование диопсида в виде твердого раствора с жадеитом будет понижать его активность в реакции, расширяя область стабильности  $CO_2$  (рис. 3). По аналогии с твердыми растворами гранатов можно предположить, что зона стабильности твердых растворов диопсид—жадеит с  $CO_2$ будет находится ниже по температурам, чем для чистого диопсида. То, насколько сильно сместится линия реакции, будет зависеть от положения равновесия для чистого жадеита относительно диопсида.

Таблица 1. Параметры экспериментов

| Давление, ГПа   | 4.5  | 4.5  | 6.0  | 6.0  |
|-----------------|------|------|------|------|
| Температура, °С | 1000 | 1100 | 1100 | 1200 |
| Длительность, ч | 115  | 73   | 147  | 90   |

## МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

С целью верификации результатов расчетов нами были поставлены эксперименты на многопуансонном гидравлическом прессе "Discoverer-1500" DIA-типа в ячейке из оксида циркония при параметрах, представленных в таблице 1. Подробная методика проведения опытов представлена в работе Shatskiy et al. (2017а).

В качестве исходных веществ использовали порошки  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ , просушенные при 300°С, и SiO<sub>2</sub>,  $Al_2O_3$ , прокаленные при 1000°С. Для получения однородных смесей готовые навески перетирали в ступке из карбида вольфрама под этанолом и держали в сушильном шкафу при 100°С до полного высыхания. Состав смесей приведен в табл. 2.

Готовые образцы анализировали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU, совмещенном с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором INCA Energy 450 (Oxfords Instruments). Данная методика не позволяет измерить состав флюида, однако образование граната или клинопироксена из соответствующих карбонатов по уравнениям реакции (9)–(14) подразумевает образование молекулярного  $CO_2$ , который в отсутствие расплава представляет собой свободный флюид при *P-T* параметрах экспериментов.

Результаты анализа системы пироп-гроссуляр показывают образование граната с долей гроссуляра 31–32 мол. %, хотя большая часть образца представлена кианитом, коэситом и доломитом с Са# 58–62 (рис. 5а). Фазовый состав образцов хорошо согласуется с расчетами дли реакции (13), а присутствие в них в небольших количествах граната с низким кальциевым номером может свидетельствовать о большей стабильности таких гранатов с СО<sub>2</sub>.

В образцах смеси диопсид—жадеит несмотря на изначальную долю жадеита 10 мол. % происходит образование клинопироксена с долей жадеита 48 мол. % при 4.5 ГПа и 45 мол. % при 6.0 ГПа (рис. 5б), однако основной объем занимают фазы доломита и коэсита, что не противоречит положению экспериментальных точек относительно расчетных линий реакции. Кроме клинопироксена фазы, содержащие натрий и алюминий, отсутствуют, из чего следует, что жадеит в составе твердого раствора устойчив с СО<sub>2</sub>-флюидом.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение рассчитанных линий с имеющимися литературными данными показало, что общая тенденция к снижению температуры при переходе к твердым растворам соответствует расчетам для пиропа и гроссуляра в работе Knoche et al. (1999). Сдвиги линий реакции при использова-





**Рис. 4.** Микрофотографии образцов *Grt* (Ca#60) (а) и *Cpx* (*Jd*#10) (б) со сканирующего электронного микроскопа в режиме обратно рассеянных электронов. *Grt* – гранат, *Cpx* – клинопироксен, *Dol* – доломит, *Coe* – коэсит, *Ky* – кианит.



**Рис. 5.** Результаты экспериментов для систем а) *Grt* (Ca#60), б) *Cpx* (*Jd*#10). *Grt*# – твердый раствор пироп–гроссуляр с указанием кальциевого номера, *Jol*# – твердый раствор диопсид– жадеит с указанием жадеитового номера.

нии модели, отличной от идеального смешения, имеют более низкие значения. Тем не менее расчеты показывают, что сосуществование твердых растворов пироп-гроссуляр с CO<sub>2</sub>-флюидом становится возможным в области под линиями реакций конечных членов. Наиболее заметны здесь различия с работой Bataleva et al. (2020), авторы которой приводят расчеты и эксперименты для системы  $CaMg(CO_3)_2$ -SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с исходной долей кальция Ca#50. Как видно из диаграммы (рис. 6), положение линии равновесия для данной системы сильно отличается от рассчитанного в ста-

| Таблица 2. ( | Состав исходных | смесей |
|--------------|-----------------|--------|
|--------------|-----------------|--------|

| Обозначение<br>смеси | CaCO <sub>3</sub> , мол. % | MgCO <sub>3</sub> , мол. % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол. % | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , мол. % | SiO <sub>2</sub> , мол. % |
|----------------------|----------------------------|----------------------------|---|--|---------------------------|
| Grt(Ca#60)           | 25.8                       | 17.1                       | 14.2                                    | - 1.3                                    | 42.9                      |
| Cpx (Jd#10)          | 23.1                       | 23.1                       | 1.3                                     |  | 51.2                      |



**Рис. 6.** Сравнение расчетных и экспериментальных линий равновесия. 1) экспериментальная кривая пироп-CO<sub>2</sub> (Knoche, 1999); 2) экспериментальные кривые в системе диопсид-CO<sub>2</sub> (Luth, 1995); 3) экспериментальная (сплошная) и расчетная (пунктриная) линия реакции для системы CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bataleva et al., 2020); 4) расчетная линия реакции (12); 5) расчетная линия реакции (9); 6) расчетная линия реакции (14).

тье Bataleva et al. (2020), но в то же время хорошо согласуется с приведенными экспериментальными данными в области давлений свыше 5 ГПа.

## выводы

Проведенные в данной работе расчеты, а также тестовые эксперименты, подтверждают предположение о смещении области устойчивости твердых растворов гранат-гроссуляр и диопсиджадеит с CO<sub>2</sub>-флюидом по сравнению с чистыми миналами, пиропом и диопсидом. Лучше всего согласуются с экспериментами расчеты для реакции (11). Образование во всех образцах граната и клинопироксена, соответственно, свидетельствует о сушествовании составов. полностью устойчивых с СО<sub>2</sub> флюидом при геотермальных условиях литосферной мантии Земли, включая Р-Т область кристаллизации большинства природных алмазов (рис. 7). Тем не менее, сложная зависимость состава твердых растворов граната и клинопироксена в равновесии с CO<sub>2</sub> флюидом от давления и температуры требует детального экспериментального исследования данных систем.



**Рис.** 7. *Р-Т* области устойчивости CO<sub>2</sub> флюида в равновесии с минералами эклогитового парагенезиса  $(Ecl + CO_2)$ , согласно расчётным данным (данная работа), и перидотитового парагенезиса, согласно экспериментам (Wyllie, Huang, 1975). (1) — солидус системы эклогит-CO<sub>2</sub> (Yaxley, Brey, 2004), (2) — солидус перидотита в системе CMAS-CO<sub>2</sub> (Dalton, Presnall, 1998). Серыми пунктирными линиями отмечены континентальные геотермы с величиной теплового потока 35, 40 и 45 мВт/м<sup>2</sup> (Pollack, Chapman, 1977). *Gr/Dia* — Линия равновесия графит-алмаз (Kennedy, Kennedy, 1976).

Работы на сканирующем микроскопе выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН при поддержке РФФИ (проект № 20-05-00811).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баталева Ю.В., Новоселов И.Д., Крук А.Н., Фурман О.В., Реутский В.Н. Пальянов Ю.Н. (2020) Экспериментальное моделирование реакций декарбонатизации, сопряженных с образованием Mg, Fe-гранатов и CO<sub>2</sub>флюида при мантийных *P*, *T*-параметрах. *Геология и геофизика*. **61**(S5-6), 794-809.

Литасов К.Д. (2011) Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии С–О–Н-флюида по экспериментальным данным. *Геология и геофизика*. **52**(5), 613-635.

Литасов К.Д., Шацкий А.Ф. (2019) Исследование реакции MgCO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> при давлениях до 32 ГПа с помощью рентгеновской дифрактометрии и синхротронного излучения. *Геохимия*. **64**(9), 1003-1012.

Litasov K.D., Shatskiy A.F. (2019)  $MgCO_3 + SiO_2$  Reaction at Pressures up to 32 GPa Studied Using in-Situ X-Ray

Diffraction and Synchrotron Radiation. *Geochem. Int.* 57(9), 1024-1033.

Похиленко Н.П., Агашев А.М., Литасов К.Д., Похиленко Л.Н. (2015) Взаимоотношения карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатиткимберлитовым магматизмом. *Геология и геофизика*. **56**(1–2), 361-383.

Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Рылов Г.М., Горяйнов С.В. (2002) Включения коэсита в округлых алмазах из россыпей северо-восточной части Сибирской платформы. *ДАН*. **384**(4), 509-513.

Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А. (2009) Новые данные о составе среды кристаллизации алмазов V разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы. *ДАН*. **425**(4), 527-531.

Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Шебанин, А.П. (2001) Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов. *ДАН*. **378**(6), 802-805.

Bataleva Y.V., Kruk A.N., Novoselov I.D., Furman O.V., Palyanov Y.N. (2020a) Decarbonation reactions involving ankerite and dolomite under upper mantle *P*, *T*-parameters: Experimental modeling. *Minerals.* **10**(8), 715.

Berman R.G. (1991) Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique with petrological application. *Can. Miner.* **29**(4), 833-855.

Chinn I.L. (1995) Cathodoluminescence properties of  $CO_2$ -bearing and  $CO_2$ -free diamonds from the George Creek K1 Kimberlite dyke. *Int. Geol. Rev.* **37**(3), 254-258.

Dalton J.A., Presnall D.C. (1998) Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO- $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> from 3 to 7 GPa. *Contrib Mineral Petrol.* **131**, 123-135.

Gasparik T. (1985) Experimentally determined compositions of diopside-jadeite pyroxene in equilibrium with albite and quartz at 1200–1350°C and 15–34 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **3**(49), 865-870

Guthrie G.D., Veblen D.R., Navon O., Rossman G.R. (1991) Submicrometer fluid inclusions in turbid-diamond coats. *Earth Planet. Sci. Lett.* **105**(1–3), 1-12.

Holland T., Powell R. (1998) An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *J. Metamorphic Geol.* **16**(3), 309-343.

Holland T., Powell R. (2003) Activity–composition relations for phases in petrological calculations: an asymmetric multicomponent formulation. *Contrib Mineral Petrol.* **145**, 492-501.

Kennedy C.S., Kennedy G.C. (1976) The equilibrium boundary between graphite and diamond. *J. Geophys. Res.* **81**(14), 2467-2470.

Knoche R., Sweeney R.J., Luth R.W. (1999) Carbonation and decarbonation of eclogites: the role of garnet. *Contrib Mineral Petrol.* **135**(4), 332-339.

Koziol A.M., Newton R.C. (1998) Experimental determination of the reaction: Magnesite + enstatite = forsterite +  $CO_2$  in the ranges 6–25 kbar and 700–1100°C. *American Mineralogist*, **83**(3–4), 213-219.

Luth R.W. (1995) Experimental determination of the reaction dolomite + 2 coesite = diopside + 2 CO<sub>2</sub> to 6 GPa. *Contrib Mineral Petrol.* **122**(1–2), 152-158.

Navon O., Hutcheon I., Rossman G., Wasserburg G. (1988) Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions. *Nature*. **335**(6193), 784-789. Navrotsky A. (1987) Models of crystalline solutions. In *Thermodynamic Modeling of Geologic Materials: Minerals, Fluids, and Melts* (Eds. Carmichael I.S.E., Eugster H.). De Gruyter, 499.

Podborodnikov I.V., Shatskiy A., Arefiev A.V., Bekhtenova A., Litasov K.D. (2019) New data on the system  $Na_2CO_3$ –Ca- $CO_3$ –MgCO<sub>3</sub> at 6 GPa with implications to the composition and stability of carbonatite melts at the base of continental lithosphere. *Chem. Geol.* **515**, 50-60.

Podborodnikov I.V., Shatskiy A., Arefiev A.V., Litasov K.D. (2019a) Phase relations in the system  $Na_2CO_3$ -CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> at 3 GPa with implications for carbonatite genesis and evolution. *Lithos.* **330–331**, 74-89.

Pollack H.N., Chapman D.S. (1977) On the regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness. *Tectonophysics.* **38**, 279-296.

Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Kuper K.E., Shatsky V.S. (2016) Radial mosaic internal structure of rounded diamond crystals from alluvial placers of Siberian platform. *Mineral. Petrol.* **110**(6), 861-875.

Schrauder M., Navon O. (1993) Solid carbon dioxide in natural diamond. *Nature*. **365**(6441), 42-44.

Sharygin I.S., Litasov K.D., Shatskiy A. F., Golovin A.V., Ohtani E., Pokhilenko N.P. (2015) Melting phase relations of the Udachnaya-East Group-I kimberlite at 3.0–6.5 GPa: experimental evidence for alkali-carbonatite composition of primary kimberlite melt and implication to mantle plumes. *Gondwana Research.* **28**(4), 1391-1414.

Sharygin I.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Safonov O.G., Golovin A.V., Ohtani E., Pokhilenko N.P. (2017) Experimental constraints on orthopyroxene dissolution in alkali carbonate melts in the lithospheric mantle: Implications for kimberlite melt composition and ascent. *Chem. Geol.* **455**, 44-55.

Shatskiy A., Litasov K.D., Sharygin I.S., Egonin I.A., Mironov A.M. Palyanov, Y.N., Ohtani E. (2016) The system  $Na_2CO_3$ -CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> at 6 GPa and 900–1250°C and its relation to the partial melting of carbonated mantle. *High Pressure Research.* **36**(1), 23-41.

Shatskiy A., Litasov K.D., Sharygin I.S., Ohtani E. (2017) Composition of primary kimberlite melt in a garnet lherzolite mantle source: constraints from melting phase relations in anhydrous Udachnaya-East kimberlite with variable  $CO_2$ content at 6.5 GPa. *Gondwana Research.* **45**, 208-227.

Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Litasov K.D., Chanyshev A.D., Sharygin I.S., Karmanov N.S., Ohtani E. (2017a) Effect of alkalis on the reaction of clinopyroxene with Mg-carbonate at 6 GPa: Implications for partial melting of carbonated lherzolite. *American Mineralogist*. **102**(9), 1934-1946.

Smith E.M., Kopylova M.G., Frezzotti M.L., Afanasiev V.P. (2015) Fluid inclusions in Ebelyakh diamonds: Evidence of  $CO_2$  liberation in eclogite and the effect of  $H_2O$  on diamond habit. *Lithos.* **216**, 106-117.

Wood B.J., Holland T., Newton R.C., Kleppa O.J. (1980) Thermochemistry of jadeite-diopside pyroxenes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 9(44), 1363-1371.

Wyllie P.J., Huang W. (1975) Peridotite, kimberlite, and carbonatite explained in the system CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub>. *Geology.* **3**, 621-624.

Yaxley G.M., Brey G.P. (2004) Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites. Contributions to *Mineral. Petrol.* **146**(5), 606-619.

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ МАРГАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КОМПЛЕКСНОГО (Fe-Mn И BaSO<sub>4</sub>-Pb) МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН

© 2021 г. А. И. Брусницын<sup>а, \*</sup>, Е. Н. Перова<sup>а</sup>, О. С. Верещагин<sup>а</sup>, М. Н. Ветрова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

\*e-mail: brusspb@yandex.ru Поступила в редакцию 12.07.2020 г. После доработки 20.09.2020 г. Принята к публикации 28.10.2020 г.

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане, в 300 км к западу от г. Караганда. Оно относится к слабометаморфизованным гидротермально-осадочным рудным объектам атасуйского типа. В верхнедевонской (D<sub>3</sub>fm<sub>2</sub>) карбонатной толще этого месторождения присутствуют стратиформные залежи барит-свинцовых, железных и марганцевых руд. Объектами исследования являлись железо- и марганценосные отложения. Получены новые данные по содержанию во всех породах рудоносной пачки главных (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P), редких (Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, W, Tl, Pb, Th и U) и редкоземельных элементов. Показано, что все породы, включая вмещающие известняки обогащены Мп, As, Zn, Ba и Pb, при нормировании на алюминий установлены также избыточные относительно терригенной части осадка концентрации Li, Be, Sr, Y, Mo, Cd, Sb, W и Tl. Вариации состава редкоземельных элементов свидетельствуют об изменениях окислительно-восстановительных обстановок накопления исходных металлоносных осадков. Геологические и геохимические данные показывают, что генезис барит-свинцовых, железных и марганцевых руд связан с развитием единой гидротермальной системы. Руды образуются вблизи или на поверхности морского дна: барит-свинцовые — в местах просачивания растворов через рифогенные постройки, а железные и марганцевые — на удалении от устья гидротерм, за счет вещества, рассеянного в водной толще.

Ключевые слова: месторождения марганца, металлоносные осадки, геохимические индикаторы рудогенеза

DOI: 10.31857/S0016752521070025

## введение

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане в 300 км юго-западней г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно относится к специфической группе объектов, так называемого атасуйского типа, отличительной чертой которых является сочетание в пределах единой геологической структуры, в осадочных породах близкого возраста и состава стратиформных залежей железных, марганцевых и полиметаллических (барит-свинцовых и/или свинцово-цинковых) руд (Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967). Как правило, на месторождениях атасуйского типа преобладает какой-либо один тип оруденения, а другие развиты фрагментарно. В этом плане месторождение Ушкатын-III представляет собой исключение — в составе рудоносной пачки здесь сочетаются крупные залежи марганцевых и барит-свинцовых руд.

Такого типа объекты, содержащие одновременно руды марганца и цветных металлов, встречаются редко. Самыми известными из них являются месторождения Брокен-Хилл (Австралия), Франклин, Стерлинг-Хилл (США) и Лонгбан (Швеция) (Frondel, Baum 1974; Рой, 1986; Langban..., 1999). Но, во всех этих примерах рудоносные толщи интенсивно преобразованы в ходе регионального метаморфизма высоких температур и давлений, а также гидротермальными и гипергенными процессами. Состав же исходных металлоносных отложений, условия и механизмы их накопления остаются дискуссионными. В тоже время осадочные породы месторождения Ушкатын-III изменены в условиях низких PT-параметров, соответствующих стадии позднего эпигенеза (катагенеза), а местами низкоградного метаморфизма (Варенцов и др., 1993). Это дает прекрасную возможность изучить взаимодействие процессов формирования разного по составу оруденения на ранних этапах литогенеза. В данном отношении месторождение Ушкатын-III является уникальным.

Месторождение открыто в 1962 г., а, начиная с 1982 г., разрабатывается сначала на марганцевые, а позднее, с 2015 г., — и на барит-свинцовые руды. По состоянию на 2015 г. запасы марганцевых руд оцениваются цифрой 102 млн т., при среднем содержании Mn — 24%, барит-свинцовых — 42 млн т., при среднем содержании BaSO<sub>4</sub> — 19%, Pb — 2.6% ("Жайремский ГОК", 2015) Кроме того, на месторождении разведаны железные руды в количестве 420 тыс. т., при среднем содержании Fe 39%, которые в настоящее время практического интереса не представляют.

Изучение месторождения активно проводилось в 1960-х-1980-х годах, и тогда же были сформулированы основные гипотезы о его генезисе (Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967, 1982; Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Митряева, 1979; Веймарн, 1982; Калинин, 1982, 1985; Калинин и др., 1984; Скрипченко, 1989; Варенцов и др., 1993). Пласты железных и марганцевых руд всеми исследователями отнесены к гидротермально-осадочным образованиям. Взгляды же на происхождение барит-свинцовых руд со временем изменялись. Гидротермальное, наложенное на осадочные породы, происхождение этих руд не вызывает сомнений. Но, дискуссионными являлись возраст и геологическая обстановка развития гидротермальных процессов. В первые годы исследований барит-свинцовые руды рассматривались как более поздние по отношению к железным и марганцевым отложениям, развивающиеся на стадии складчатых деформаций осадочных толщ (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Калинин, 1985). Позднее возобладали представления о генезисе барит-свинцового оруденения еще в периоды формирования осадочных толщ путем заполнения баритом, галенитом и другими минералами трещинного и порового пространства в частично литифицированных карбонатных отложениях (Скрипченко, 1989). В последнем варианте допускается, что барит-свинцовые, железные и марганцевые руды образуются синхронно, но в разных участках морского бассейна. Однако, детально процессы формирования марганцевых руд и их генетические взаимоотношения с барит-свинцовым оруденением до сих пор не изучены.

Существующие генетические реконструкции базируются, главным образом, на геологических и петрографических данных. Информация же о геохимии рудоносных отложений до сих пор крайне отрывочна, она получена еще в период разведки месторождения и опубликована лишь в самом общем виде (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Варенцов и др., 1993). Сейчас этих сведений явно недостаточно для понимания механизмов формирования рудных залежей. Начатые нами в 2016 г. исследования призваны восполнить, в том числе, и этот пробел. Настоящая статья посвящена геохимии марганценосных отложений. Цели проведенных работ заключались в том, чтобы впервые для месторождения Ушкатын-III изучить особенности распределения главных, редких и редкоземельных элементов во всех породах марганценосной пачки, установить возможные черты геохимического сходства железо-марганцевых и барит-свинцовых руд, проинтерпретировать полученные материалы с позиции современных представлений о процессах образования металлоносных осадков.

### ПОЗИЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ РЕГИОНА

Месторождение Ушкатын-III входит в состав Атасуйского рудного района, объединяющего около тридцати железорудных, марганцеворудных, барит-свинцовых и свинцово-цинковых месторождений и рудопроявлений. Все рудные объекты приурочены к Жаильминской мульде (грабен-синклинали) (рис. 1), образовавшейся в позднем девоне при деструкции эпикаледонского Центрально-Казахстанского континентального блока (Щерба, 1967; Бузмаков и др., 1975; Бузмаков, Шибрик, 1976; Митряева, 1979; Веймарн, 1982; Веймарн, Милановский, 1990; Варенцов и др., 1993; Коробкин, Буслов, 2011). Фундамент грабен-синклинали в восточной ее части сложен метаморфизованными вулканогенно-терригенными отложениями раннего палеозоя, а в центральной и западной частях — окраинно-континентальными вулканитами нижнего-среднего девона. Основной объем палеорифта выполнен терригенно-кремнисто-карбонатными отложениями верхнего девона – нижнего карбона (Бузмаков и др., 1975, Митряева, 1979). Осадочная толща характеризуется трансгрессивным строением. Ее основание образовано красноцветными алевролитами, песчаниками и конгломератами (D<sub>3</sub>fr) мощностью более 200 м, сформированными в субаэральных континентальных и мелководных морских обстановках. Выше залегают осадочные породы (D<sub>3</sub>fm), накопление которых происходило в морском бассейне с извилистой береговой линией и расчлененным рельефом дна. В нижней части разреза верхнего девона  $(D_3 fm_1)$  в сопоставимых количествах присутствуют углеродистые глинисто-кремнисто-карбонатные породы и известняки (общая мощность пород 300-580 м), а в верхней (D<sub>3</sub>fm<sub>2</sub>) - преобладают известняки (мощность 150–190 м). В углеродистых сланцах нижнефаменского подъяруса локализованы барит-свинцово-цинковые месторождения, а в известняках верхнефаменского подъяруса – барит-свинцовые и железо-марганцевые месторождения, в частности Ушкатын-III. Завершают осадочную толщу известняки нижнего карбона (C<sub>1</sub>t) мощностью более 200 м.

Магматические породы в пределах Жаильминской рифтогенной системы имеют ограниченное распространение и представлены, главным обра-



**Рис. 1.** Схемы расположения (а) и геологического строения (б) Жаильминской мульды, по А.А. Рожнову (Рожнов, 1967; Справочное ..., 1990), Е.И. Бузмакову и В.И. Шибрику (1976). *1* – известняки, аргиллиты (С<sub>1</sub>), *2* – известняки, глинисто-кремнисто-карбонатные породы с линзами туффитов, железо-марганцевых и полиметаллических руд (D<sub>3</sub>fm), *3* – красноцветные конгломераты, алевролиты, песчаники с линзами трахидацитов (D<sub>3</sub>fr), *4* – вулканиты (D<sub>1-2</sub>), *5* – метаморфизованные вулканогенно-терригенные отложения (РZ<sub>1</sub>), *6* – граниты (C<sub>2-3</sub>), *7* – граниты (D<sub>2-3</sub>), *8* – разломы, *9* – месторождения, *10* – города. Месторождения: *1* – Ушкатын-I, *2* – Ушкатын-III, *3* – Северный Жайрем, *4* – Восточный Жайрем, *5* – Западный Жайрем, *6* – Дальнезападный Жайрем, *7* – Бестау, *14* – Кормарт, *12* – Когалыжар, *13* – Баир-Демидовский, *14* Аккудук, *15* – Караба, *16* – Таску-дук, *17* – Бестау, *18* – Бектау, *19* – Дальнезападный Каражал, *20* – Западный Каражал, *21* – Восточный Кларажал, *23* – Ащилы, *24* – Карашокы, *25* – Южный Ктай, *26* – Большой Ктай, *27* – Южный Клыч, *28* – Бестюбе.

зом, вулканитами семейства трахибазальтов—трахириолитов. Линзовидные, пластовые и куполообразные тела этих пород приурочены к зонам конседиментационных разломов в фундаменте палеорифта и залегают на разных стратиграфических уровнях девонских осадочных отложений. К зонам конседиментационных разломов глубокого заложения тяготеют также полиметаллические и железо-марганцевые месторождения и рудопроявления, в том числе Ушкатын-III.

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Геологическое строение месторождения Ушкатын-III рассмотрено в большом количестве специальных публикаций (Бузмаков и др., 1975; Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Скрипченко, 1989; Atlas..., 2004). Опираясь на эти материалы, а также на результаты геолого-разведочных и эксплутационных работ последних лет ("Жайремский ГОК", 2015) и собственные полевые исследования 2016—2019 гг., охарактеризуем условия залегания рудоносных отложений.

Месторождение Ушкатын-III расположено в северо-западном борту Жальминского грабена в пределах Караой-Ушкатынской грабен-синклинальной структуры второго порядка (рис. 2). Эта синклиналь имеет субмеридиональную ориентировку, ее протяженность превышает 2 км, при ширине от 100 до 500 м и глубине от 800 до 1000 м, углы падения пород на крыльях складки достигают 70°-90°. К югу от месторождения ось складки резко поворачивает на восток и северо-восток, размах крыльев уменьшается до 50-100 м и примерно через 2 км она выклинивается. Строение синклинали осложнено многочисленными разломами, наиболее крупный из которых – Ушкатынский надвиг – ограничивает рудоносную структуру с севера и северо-востока. Амплитуда смещения по нему оценивается первыми сотнями метров (Бузмаков и др., 1975).

Ядро синклинальной складки сложено серыми органогенно-детритовыми известняками нижне-



**Рис. 2.** Геологическая карта Ушкатынского рудного поля (по данным АО "Жайремский ГОК" (2015) с упрощениями). 1 - известняки серые органогенно-детритовые, волнисто-слоистые ( $C_1t_1$ ); 2-5 - пачка красноцветная ( $D_3fm_2b$ ): 2 - известняки рифогенные органогенно-водорослевые, 3 - известняки органогенно-детритовые тонкослоистые, 4 - барит-свинцовые руды, 5 - железные и марганцевые руды; 6 - пачка сероцветная ( $D_3fm_2a$ ): известняки органогенно-детритовые линзовидно-слоистые; 7 - пачка флишоидная ( $D_3fm_1$ ): ритмичное чередование органогенно-детритовых известняков, известковистых песчаников и углеродистых глинисто-кремнисто-карбонатных пелитов; 8 - пачка ритмично-слоистая ( $D_3fm_1$ ): чередование глинисто-кремнисто-карбонатных пород массивной и ленточно-слоистой текстур; 9 - пачка невыдержанно-слоистая ( $D_3fm_1$ ): кремнистые известняки, глинистокарбонатные породы, ракушняки; 10 - Дарьинская свита ( $D_3fr$ ): полимиктовые алевролиты и песчаники; 11 - трахириолиты; 12 - разломы; 13 - линия разреза на рис. 3; 14 - положение литологической колонки на рис. 4.

го карбона ( $C_1$ t), а ее крылья — серыми и красными известняками ( $D_3$ fm), песчанниками и алевролитами верхнего девона ( $D_3$ fr). Рудоносными являются карбонатные отложения верхнего девона, которые на восточном и западном крыльях синклинали представлены разными породами, вмещающими разное оруденение (рис. 3).

В северо-восточном крыле синклинали на полимиктовых песчанниках залегают линзы рифоорганогенно-водорослевых вых известняков. оконтуренные продуктами их разрушения – ареалами известковых алевролитов, песчаников и седиментогенных брекчий. С востока и северовостока контакт рифовых отложений с подстилающими их песчаниками сорван по разлому, входящим в систему Ушкатынского надвига. В западной части рифого комплекса установлен крупный конседиментационный разлом, на участке которого пачка известковых алевролитов, песчаников и брекчий достигает наибольших мошностей. В рифовых водорослевых известняках локализовано

барит-свинцовое оруденение. Рудные тела в первом приближении имеют линзовидно-, пласто-(плито-) образную форму, со сложной морфологией внешних границ. Протяженность рудных залежей составляет более 500 м, мощность варьирует от 3 до 40 м, по падению они прослежены до глубины 600 м. Внутри рудных тел барит-свинцовая минерализация имеет неравномерное гнездовидное, прожилково-вкрапленное распределение, явно вторичное по отношению к вмещающим известнякам.

В юго-западном и западном направлениях, а также вверх по разрезу красноцветной пачки рифогенные известняки и сопровождающие их алевролиты, песчаники и брекчии вытесняются слоистыми органогенно-детритовыми известняками серого и красного цветов, содержащих пласты железных и марганцевых руд. К оси синклинали рифогенные известняки и соответственно барит-свинцовые руды исчезают полностью, а далее замок складки и ее западное крыло нацело



**Рис. 3.** Геологический разрез месторождения Ушкатын-III (по данным АО "Жайремский ГОК", (2015) с упрощениями). 1 -рыхлые отложения, пески, глины, суглинки (KZ), 2 -известняки серые волнисто-слоистые и узловато-слоистые (C<sub>1</sub>t), 3 -известняки серые и красные органогенно-детритовые, тонкослоистые (D<sub>3</sub>fm<sub>2</sub>b), 4 -известковистые алевролиты и песчаники, седиментогенные известняковые брекчии (D<sub>3</sub>fm<sub>2</sub>b), 5 -рифовые органогенно-водорослевые известняки с прожилково-вкрапленным барит-свинцовым оруденением, 6 -железные руды, 7 -марганцевые руды, 8 -известняки с тонкими прослоями марганцевых руд, 9 -алевролиты и песчаники вишневые (D<sub>3</sub>fr), 10 -разрывные нарушения, 11 -нижняя граница зоны окисления, 12 -профиль карьера (2010 г.), 13 -проекции буровых скважин.

сложены железо- и марганценосными карбонатными породами. Таким образом, по отношению к барит-свинцовому оруденению железо- и марганценосные отложения смещены по простиранию, а в разрезе начинаются на одном с ними уровне, но в основной своей массе залегают на более высоких горизонтах. В целом же переход от северо-восточной части месторождения к юго-западной со сменой песчаников дарьинской свиты рифовым комплексом и далее слоистыми марганценосным известняками соответствует фациальному ряду от береговых отложений к шельфовым. Разрез имеет трансгрессивный характер, в результате чего рифовый комплекс перекрывается железо- и марганценосными известняками.

Рудоносная пачка западного крыла складки имеет хорошо выраженное цикличное (флишоидное) строение с ритмичным чередованием серых безрудных известняков и пород красного цвета, несущих оруденение (рис. 4). В основании каждого из повторяющихся ритмов залегают темно-серые известняки. Выше по разрезу ритма они сменяются светло-серыми известняками, а те в свою очередь с размывом перекрываются красными известняками, вмещающими прослои и линзы гематит-кальцитовых пород, пласты железных и марганцевых руд. В разных сечениях рудоносной пачки в ее составе насчитывается от 5 до 14 элементарных ритмов. Мощность пластов темно-серых известняков составляет от 1 до 30 м (в среднем 5 м); светло-серых – 5–50 см; рудных залежей, объединяющих пласты красных известняков и локализованных в них руд, – от 0.5 до 14 м (в среднем 4 м). При этом толщина пластов собственно марганцевых руд изменяется от 0.3 до 8 м (в среднем 2 м), железных – не превышает 1 м. Общая мощность рудоносной пачки варьирует от 50 до 200 м.; пачка прослеживается на расстояние более 2.5 км, а по падению – до глубины 800–1200 м.

Марганценосная пачка делится на две примерно равные по объему части: нижняя, включающая рудные залежи № 1–6, и верхняя, включающая залежи № 7-14 (рис. 4). Эти части разделяет мощный (20-30 м) пласт темно-серых известняков, в кровле которого, непосредственно в основании седьмой рудной залежи, установлен покров щелочных базальтов, преобразованных низкотемпературными метаморфогенными процессами в мусковит-кварц-кальцит-хлорит-альбитовые породы. Мощность базальтового тела составляет 5-10 м, по простиранию оно прослежено более чем на 1.2 км, по падению – на 400 м. Поверхность базальтов с размывом перекрывается красноцветными марганценосными породами, а местами и непосредственно марганцевыми рудами. Другой, менее мошный (1-2 м) пласт базальтов установлен в серых известняках между десятой и одиннадцатой рудными залежами.

На месторождении преобладают марганцевые руды, запасы железных руд ограничены. Промежуточные по составу железо-марганцевые руды встречаются очень редко: даже участвуя в строении единых залежей пласты железных и марганцевых руд, как правило, хорошо индивидуализированы. В распределении руд установлены следующие закономерности. В нижней части рудоносной пачки в направлении с севера на юг железистые отложения сменяются марганцевыми. В результате на южном фланге месторождения в залежах № 1-6 присутствуют почти исключительно марганцевые руды, а небольшие линзы железных руд установлены только в самой верхней залежи № 6. В то же время на всем протяжении верхней части рудоносной пачки развиты оба типа руд, причем количество железных руд постепенно нарастает снизу вверх по разрезу так, что залежах № 9-14 соотношения объемов марганцевых и железных руд сопоставимы. Марганцевые руды здесь либо замещают железные руды по латерали, либо перекрывают их.

На месторождении развита мезо-кайнозойская латеритная кора выветривания линейноплощадного типа. Ее средняя мощность составляет от 30 до 40 м, в зонах тектонических нарушений достигает 100—120 м. Образующиеся в зоне окисления барит-свинцовых залежей церуссито-



Рис. 4. Литологическая колонка рудоносной пачки западной части месторождения Ушкатын-III (по данным АО "Жайремский ГОК", 2011 с упрощениями и дополнениями). 1 – известняки серные: в основном объеме пластов – темно-серые, в кровле переходящие в светло-серые; 2 – известняки красные с прослоями гематит-кальцитовых пород; 3 и 4 – руды: 3 – марганцевые, 4 – железные; 5 – трахибазальты; 6 – интервалы геохимического опробования в 2016–2018 гг.

вые руды представляют экономический интерес и разрабатываются.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД РУДОНОСНОЙ ПАЧКИ

Главными элементами ритмично построенной марганценосной пачки являются пласты серых известняков и рудные залежи.

Пласты серых известняков характеризуются простым и однообразным строением. Основной объем их сложен темно-серыми известняками. которые на месторождении являются "фоновыми" отложениями, то есть литифицированными карбонатными илами, сформировавшимися в периоды прекращения накопления железо- и марганценосных осадков. Темно-серые известняки представляют собой мелкозернистые породы с тонкой градационно-слоистой, местами массивной текстурой. Основная масса сложена кальцитом (80-95 об. %) и кварцем (5-20 об. %), в качестве второстепенных минералов (2-5 об. %) присутствуют альбит, мусковит, клинохлор и К-Мд-смектит. Из акцессорных минералов (<1 об. %) типичны сфалерит и пирит, реже встречаются галенит, апатит, рутил и циркон. Среднее содержание Сорг в темно-серых известняках составляет 0.1 мас. %, в единичных образцах достигает 0.3%. В кровле пластов темно-серые известняки постепенно переходят в светло-серые разновидности. По составу и строению обе породы практически идентичны. Небольшие различия выражены в меньшем содержании в светлых известняках сульфидов, но большем – альбита, мусковита и клинохлора.

Строение рудных залежей более сложное, обусловленное неравномерным распределением в них слоев и линз красных известняков, гематиткальцитовых пород, железных и марганцевых руд. Количественные соотношения этих пород в пределах каждой залежи изменяются по разрезу и простиранию. Но практически всегда пласты марганцевых руд отделены от ниже и выше лежащих пластов серых известняков разными по мощности слоями красных известняков.

Красные известняки — это мелкозернистые, обычно тонко- градационно-слоистые или реже линзовидно-слоистые кальцитовые породы, окраска которых обусловлена присутствием тонкодисперсного гематита (3–5 об. %). Характерными минералами красных известняков являются также кварц (5–10 об. %), альбит (3–5 об. %) и мусковит (3–5 об. %), реже встречаются барит и апатит.

Красные известняки связаны постепенными переходами с гематит-кальцитовыми породами. От известняков их отличают высокие содержания гематита, большее разнообразие второстепенных минералов и более грубо выраженное линзовидно-слоистое строение. Основная масса породы образована гематитом и кальцитом, типичными второстепенными и акцессорными минералами являются кварц, браунит, родохрозит, мусковит, парсеттенсит, кариопилит, тальк, калиевый полевой шпат, альбит, циркон, рутил, барит, апатит, свабит и пиробелонит. Реже встречаются тефроит, андрадит, эгирин, родонит, натронамбулит, сапонит и кентролит.

Железные руды имеют простой минеральный состав. Главными минералами являются гематит (30–80 об. %), кальцит (20–50 об. %) и кварц (5–15 об. %), второстепенным – альбит (3–5 об. %), акцессорными – мусковит, барит, апатит, свабит, пирит и галенит. Текстуры руд от тонко- до грубополосчатых.

Марганцевые руды — это мелкозернистые породы коричневого или черного цвета со слоистой и линзовидно-полосчатой текстурами от тонкой до грубой размерности. В их составе диагностировано около семи десятков минералов, большинство из которых относятся к акцессорным фазам (Каюпова, 1974; Брусницын и др., 2018). По набору главных минералов руды делятся на два типа (названия даны по рудным минералам, представляющим интерес как источник марганца): гаусманнитовые и браунитовые.

Главными минералами гаусманнитовых руды являются гаусманнит, родохрозит, кальцит, тефроит, марганцевые гумиты (сонолит и аллеганит) и фриделит, второстепенными – гематит, якобсит, кариопилит. клинохлор. пеннантит и неотокит. Браунитовые руды сложены преимущественно (на 90 об. %) браунитом и кальцитом, местами с кварцем и альбитом, к типичным второстепенным минералам относятся гематит, кутнагорит, родохрозит, парсеттенсит, фриделит, пеннантит, родонит, манганаксинит и калиевый полевой шпат. Минеральный состав руд сформировался в ходе низкоградного метаморфизма отложений, сложенных оксидами марганца, карбонатным материалом "фоновых" осадков, с примесью кремнистого, алюмосиликатного и органического вещества. Различия в минеральном составе руд определяются неодинаковым содержанием в исходных осадках реакционноспособного органического вещества (ОВ). Браунитовые руды образуются в окислительных условиях за счет отложений, практически лишенных ОВ, а гаусманитовые (с тефроитом и родохрозитом) — в восстановительной субанаэробной обстановке, создаваемой за счет микробной деструкции захороненного в осадках OB (Huebner, 1967; Рой, 1986; Брусницын, 2007). Для месторождения Ушкатын-III влияние ОВ на характер постседиментационных процессов подтверждено результатами изотопного анализа углерода слагающих руды карбонатов (Брусницын и др., 2020).

В марганцевых рудах установлен большой набор акцессорных минералов: акантит, галенит, клаусталит, алтаит, киноварь, стибнит, церианит, пирофанит, гетеролит, оксикальциоромеит, циркон, кентролит, пирофиллит, тальк, мусковит, сапонит, цельзиан, саркинит, тилазит, ретциан, гаспарит, уэкфилдит, барит, целестин, монацит, апатит, свабит, пиробелонит, флюорит и др. Важно отметить наличие в составе пластовых марганцевых руд минералов, роднящих их с жильными гидротермальными рудами цветных металлов. Это, прежде всего, минералы, содержащие B, F, S, Cl, V, Cu, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba, Hg, Pb, а также минералы Mn и Zn, Mn и Pb — гетеролит ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, кентролит Pb<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)O<sub>2</sub> и пиробелонит PbMn(VO<sub>4</sub>)(OH).

В пределах месторождения гаусманнитовые и браунитовые руды развиты в сопоставимых количествах. Каждый из них обычно нацело слагает отдельные рудные пласты. Но, иногда оба типа руд участвуют в строении одного и того же рудного тела. В этом случае каждый из них формирует самостоятельные крупные фрагменты пласта, которые сменяют друг друга в латеральных направлениях и/или в разрезе. Частого переслаивания разных по составу руд в пределах единого пласта не наблюдалось. Предыдущими исследователями, опирающимися на данные геолого-разведочных работ, отмечались элементы фациальной зональности месторождения с преобладанием гаусманнитовых руд в северной его части, а браунитовых – в южной, но в деталях картина намного более сложная (Каюпова, 1974; Варенцов и др., 1993).

Таким образом, в породах западной части месторождения сохраняются типичные для осадочных пород слоистые текстуры: более тонкие в известняках и более грубые (линзовидно-, "узловато"-слоистые) в гематит-кальцитовых породах, железных и марганцевых рудах. Судя по петрографическим признакам, постседиментационные процессы не сопровождались интенсивным перераспределением вещества ни в пределах отдельных пластов, ни тем более в масштабах месторожления. Локальная миграция элементов возможна лишь на расстояние, сопоставимое с толщиной отдельных слоев породы. Химический состав пород в ключевых своих особенностях унаследован от состава исходных осадков. На участках тектонических деформаций рудоносной пачки местами развивается жильная минерализация. Как правило, прожилки имеют сегрегационную природу (их минеральный состав близок к составу вмещающих пород) и небольшие размеры (обычно 0.5-2 см по мощности и не более 20 см по удлинению). Жильная минерализация распространена лишь на отдельных участках месторождения и мало сказывается на строении и составе рудоносных отложений в целом.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАРГАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

### Материалы и методика исследования

Образцы для исследований была отобраны авторами в 2016—2018 гг. Опробование производи-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

лось по нижним горизонтам южной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающим рудоносную пачку на участках рудных залежей № 1, 4, 5, 6 и 8. Анализировались штуфные пробы, представляющие основную массу всех разновидностей вмещающих пород и руд. Образцы с видимой (в штуфах или шлифах) прожилковой минерализацией не анализировались. Количество проб каждой породы и руды пропорционально их распространению в рудоносной пачке.

Химический состав пород определен в Центральной аналитической лаборатории Всероссийского геологического института (ВСЕГЕИ). Работы выполнены по методикам, разработанным и аттестованным во ВСЕГЕИ в соответствии с ГОСТ 8.563-96 и ОСТ 41-08-205-2004. Содержания главных элементов Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, К и Р проанализированы рентгеноспектральным флюоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария); аналитик В.Н. Кириллов. Концентрации редких элементов Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th и U, а также редкоземельных элементов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на спектрометре Elan-6100 (Perkin Elmer, США); аналитик Г.А. Олейникова. Усредненные результаты химических анализов сведены в таблицы 1–3.

Для всех изученных пород типична высокая дисперсия содержаний главных и, особенно, редких элементов. Кроме того, концентрации элементов аппроксимируются разными законами распределения (нормальным и логнормальным). По этой причине "типичную" концентрацию каждого элемента наиболее адекватно отражает не среднее арифметическое значение (x), а величина медианы (*Me*). Именно этим параметром мы и будем оперировать ниже, рассматривая средние содержания каждого из проанализированных элементов.

### Полученные результаты и их обсуждение

Главные элементы. В составе вмещающих известняков преобладают кальций, кремний и летучие компоненты, общее содержание которых ( $CO_2 + H_2O$ ) определено как потеря при прокаливании (П.п.п.). Суммарное количество CaO + + SiO\_2 + П.п.п. составляет от 84.7 до 95.2, в среднем 92.3% от массы породы. Кальций всегда заметно преобладает над кремнием. Содержания оксидов алюминия, железа, марганца и магния не превышают первых массовых процентов, а титана, натрия, калия и фосфора составляет десятые и сотые доли процента. На диаграмме Ca–Si–(Mn + Fe)

| Η             |
|---------------|
| E             |
| H             |
| 2             |
| a             |
| Η             |
| ĹΗ            |
| $\geq$        |
| Ы             |
| Ħ             |
| G             |
| 5             |
| Ř             |
| ă             |
| Ð,            |
| 5             |
| ē             |
| $\geq$        |
| aX.           |
| ц             |
| õ             |
| jo            |
| Ē             |
| В             |
| В             |
| 2             |
| Ξ             |
| ē             |
| E             |
| Ĕ             |
| Σ             |
| 8             |
| ×             |
| Ľ,            |
| Ħ             |
| BI            |
| Ia            |
| 2             |
|               |
| 82            |
| o.            |
| ē             |
| ≥             |
|               |
| Ш             |
| H             |
| Ка            |
| Kd            |
| ē             |
| ПС            |
| ర             |
| ē             |
| ЧI            |
| Ē             |
| _ۆ            |
| ð             |
| $\overline{}$ |
| Ϊ.            |
| a             |
| Ĩ             |
| Ĩ             |
| Ő             |
| Ĩ             |
| - ·           |

|          | Koi             |                  | SiO <sub>2</sub> | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3^c$ | Mn0'   | MgO  | CaO   | $Na_2O$ | $\rm K_2O$ | LEOX<br>O <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Щ<br>Ц<br>ИМИЯ | Т       | +<br>Э<br>66 мо | k Al/(A      | 9 Mn/F | 202  |
|----------|-----------------|------------------|------------------|---------|-----------|-------------------------------|--------|------|-------|---------|------------|---------------------------------------|----------------|---------|-----------------|--------------|--------|------|
|          | поненты         | <u> </u>         |                  |         |           | QШ                            | бщ     |      |       |         |            |                                       |                |         | Mn)/Ti          | + Fe $+$ Mn) | ٢٥     |      |
|          |                 | Me               | 11.45            | 0.09    | 1.71      | 0.68                          | 1.09   | 1.09 | 45.73 | 0.71    | 0.19       | <0.05                                 | 37.00          |         | 19.50           | 0.56         | 1.62   | 4.84 |
|          | Темно           | x                | 11.95            | 0.10    | 1.85      | 0.87                          | 1.24   | 1.00 | 45.31 | 0.74    | 0.19       | <0.05                                 | 36.87          |         | 26.67           | 0.57         | 1.66   | 6.06 |
|          | ) әіңдәр-       | Ø                | 8.40             | 0.03    | 0.73      | 0.46                          | 0.72   | 0.32 | 5.27  | 0.30    | 0.09       |                                       | 3.41           |         | 19.95           | 0.16         | 0.66   | 4.58 |
|          | <i>u</i> = 6)   | $[C_i]_n$        | 0.18             | 0.16    | 0.12      | 0.11                          | 10.90  | 0.40 | 10.31 | 0.20    | 0.06       | 0.25                                  | I              |         |                 | I            | Ι      | Ι    |
|          |                 | $[C_i/C_{Al}]_n$ | 1.54             | 1.49    | 1.00      | 0.99                          | 92.78  | 3.44 | 89.73 | 1.77    | 0.53       | 2.42                                  | I              |         |                 |              | I      | I    |
|          |                 | Ме               | 12.52            | 0.14    | 2.68      | 0.84                          | 2.00   | 0.80 | 45.33 | 0.80    | 0.13       | <0.05                                 | 32.00          |         | 25.00           | 0.59         | 1.91   | 3.36 |
| Ν        | Светл           | ×                | 14.63            | 0.14    | 2.94      | 0.96                          | 2.00   | 0.87 | 43.72 | 0.71    | 0.33       | <0.05                                 | 33.40          | Литохил | 24.25           | 0.58         | 2.44   | 6.08 |
| Ізвестня | о-серые         | σ                | 8.98             | 0.07    | 1.66      | 0.35                          | 1.28   | 0.22 | 4.93  | 0.23    | 0.46       | 0.01                                  | 3.72           | мически | 8.96            | 0.14         | 1.72   | 6.62 |
| КИ       | ( <i>n</i> = 4) | $[C_i]_n$        | 0.19             | 0.25    | 0.18      | 0.14                          | 20.00  | 0.29 | 10.22 | 0.23    | 0.04       | 0.25                                  | I              | е модул | I               | I            | I      |      |
|          |                 | $[C_i/C_{AI}]_n$ | 1.08             | 1.48    | 1.00      | 0.78                          | 108.63 | 1.61 | 56.77 | 1.27    | 0.23       | 1.54                                  | I              | Y       | I               | I            | I      | I    |
|          |                 | ЭW               | 5.82             | 0.12    | 2.33      | 1.11                          | 2.36   | 1.37 | 47.55 | 0.62    | 0.11       | 0.05                                  | 38.35          |         | 31.50           | 0.46         | 2.69   | 2.02 |
|          | Kp              | x                | 7.54             | 0.16    | 2.68      | 1.56                          | 2.38   | 1.34 | 46.50 | 0.83    | 0.18       | 0.07                                  | 36.80          |         | 33.83           | 0.48         | 2.37   | 2.40 |
|          | асные (л        | a                | 7.00             | 0.11    | 1.39      | 1.15                          | 1.12   | 0.63 | 4.59  | 0.67    | 0.23       | 0.04                                  | 4.84           |         | 13.64           | 0.09         | 1.36   | 1.93 |
|          | (9 = 1)         | $[C_i]_n$        | 0.09             | 0.22    | 0.16      | 0.19                          | 23.60  | 0.50 | 10.72 | 0.18    | 0.04       | 0.25                                  | I              |         | I               | I            | I      | I    |
|          |                 | $[C_i/C_{Al}]_n$ | 0.57             | 1.45    | 1.00      | 1.18                          | 146.80 | 3.16 | 68.18 | 1.13    | 0.22       | 1.77                                  | I              |         | I               | I            | I      | I    |

826

.

.

.

## БРУСНИЦЫН и др.

| Окончание |  |
|-----------|--|
| Ξ.        |  |
| Таблица   |  |

|  | Гемати                      | т-калыц                      | итовые               | иродон :                           |                  |                                |                  |                                |                      |                                    | Руды                              |                     |                       |                       |                            |                     |                      |
|--|-----------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|---------------------|----------------------|
| Компоненты                                       |                             | - <i>u</i> )                 | = 3)                 |                                    | Гемати           | ATOBЫ(                         | (n = 1)          |                                | Гаусман              | нитов                              | u = n = 0                         | 3)                  |                       | Брауни                | итовые (                   | (n = 11)            |                      |
| T  | x                           | υ                            | $[C_i]_n$            | $[C_i/C_{Al}]_n$                   | *x               | $[C_i]_n$                      | $[C_i/C_{AI}]_n$ | Me                             | x                    | а                                  | $[C_i]_n$                         | $[C_i/C_{Al}]_n$    | Ме                    | x                     | в                          | $[C_i]_n$           | $[C_i/C_{Al}]_n$     |
| SiO <sub>2</sub>                                 | 22.00                       | 22.13                        | 0.34                 | 3.50                               | 17.54            | 0.27                           | 2.83             | 10.99                          | 12.12                | 3.84                               | 0.17                              | 2.10                | 11.73                 | 13.47                 | 5.94                       | 0.18                | 2.10                 |
| TiO <sub>2</sub>                                 | 0.04                        | 0.03                         | 0.07                 | 0.78                               | 0.04             | 0.07                           | 0.79             | 0.05                           | 0.05                 | 0.02                               | 0.09                              | 1.32                | 0.06                  | 0.06                  | 0.04                       | 0.11                | 1.32                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 1.45                        | 06.0                         | 0.10                 | 1.00                               | 1.43             | 0.10                           | 1.00             | 1.58                           | 1.43                 | 0.45                               | 0.11                              | 1.00                | 1.29                  | 1.56                  | 0.98                       | 0.09                | 1.00                 |
| $\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}^{\mathrm{o6m}}$   | 16.57                       | 8.82                         | 2.78                 | 28.53                              | 60.09            | 10.09                          | 104.91           | 0.85                           | 2.88                 | 5.64                               | 0.14                              | 1.95                | 1.01                  | 1.79                  | 2.79                       | 0.17                | 1.95                 |
| Mn0 <sup>o6ш</sup>                               | 10.57                       | 6.13                         | 106                  | 1061                               | 0.69             | 6.90                           | 70.23            | 54.38                          | 53.21                | 8.69                               | 543.80                            | 5385                | 47.72                 | 42.74                 | 17.32                      | 477.20              | 385                  |
| MgO  | 1.31                        | 1.07                         | 0.48                 | 4.88                               | 0.45             | 0.16                           | 1.70             | 1.00                           | 1.01                 | 0.36                               | 0.37                              | 1.59                | 0.38                  | 0.69                  | 0.65                       | 0.14                | 1.59                 |
| CaO  | 25.13                       | 12.05                        | 5.66                 | 58.15                              | 10.42            | 2.35                           | 24.45            | 10.20                          | 10.39                | 4.61                               | 2.30                              | 58.52               | 22.50                 | 21.09                 | 9.31                       | 5.07                | 58.52                |
| $Na_2O$  | 0.28                        | 0.22                         | 0.08                 | 0.82                               | 0.59             | 0.17                           | 1.75             | 0.02                           | 0.09                 | 0.19                               | 0.01                              | 1.68                | 0.51                  | 0.48                  | 0.31                       | 0.14                | 1.68                 |
| $K_2O$   | 0.65                        | 0.47                         | 0.21                 | 2.13                               | 0.36             | 0.12                           | 1.20             | 0.01                           | 0.07                 | 0.15                               | 0.00                              | 0.74                | 0.20                  | 0.37                  | 0.49                       | 0.06                | 0.74                 |
| $P_2O_5$   | 0.10                        | 0.05                         | 0.51                 | 5.70                               | <0.05            | 0.25                           | 2.89             | <0.05                          | <0.05                |                                    | 0.25                              | 3.20                | 0.05                  | 0.06                  | 0.02                       | 0.25                | 3.20                 |
| Ппп  | 22.14                       | 9.18                         | I                    | I                                  | 8.10             | I                              | I                | 18.11                          | 18.69                | 4.77                               | I                                 | ļ                   | 15.05                 | 17.20                 | 7.91                       | I                   | I                    |
|  |                             |                              |                      |                                    |                  | J                              | Титохими         | іческие                        | ипсудом :            |                                    |                                   |                     |                       |                       |                            |                     |                      |
| (Fe + Mn)/Ti                                     | 1320                        | 1210                         |                      | Ι                                  | 1522             | Ι                              | I                | 1387                           | 1418                 | 526                                | I                                 | Ι                   | 1061                  | 1400                  | 1687                       | I                   | Ι                    |
| AI/(AI + Fe + Mn)                                | 0.08                        | 0.05                         | Ι                    |                                    | 0.04             | I                              | I                | 0.04                           | 0.04                 | 0.01                               | I                                 | I                   | 0.03                  | 0.05                  | 0.06                       | I                   | Ι                    |
| Mn/Fe  | 1.15                        | 1.22                         | Ι                    |                                    | 0.01             | I                              | I                | 74.48                          | 71.28                | 40.13                              | I                                 | I                   | 51.51                 | 109.85                | 175.47                     | l                   | Ι                    |
| Si/Al  | 32.60                       | 49.64                        | Ι                    | I                                  | 10.43            | I                              | I                | 7.44                           | 8.09                 | 3.97                               | I                                 | ļ                   | 6.21                  | 18.40                 | 32.97                      | l                   | Ι                    |
| Примечание. Стат                                 | истически                   | re xapakr                    | еристик              | и: <i>Ме –</i> ме                  | диана, х         | горел                          | нее арифм        | истичесь                       | koe (x* el           | цинствен<br>и / <sub>С</sub> Uppe. | ный анг<br>r crust <sub>с г</sub> | лиз желе:           | 3HbIX rem             | атитовых              | ( pyд), σ -                | – станда            | pTHOE OT-            |
| листи, и – чистик, и – чис.<br>Пии элементов: ГС | $C_{1} = [$                 | Me/Mevi                      | – порми<br>робразец/ | гС./С., <sup>Up</sup> l            | per crust        | рации ;<br>ле С. и             | $C_{A1} - chei$  | $[ \smile_i ]_n =$<br>ТНИЕ КОІ | ниентраг             | , √і<br>тий элем                   | , а I<br>ieнтов и                 |                     | - нормиј<br>9 в вепхн | оранныс<br>ей части   | контине                    | иннии ко            | ицентра-<br>й Земной |
| ции элементов: [С<br>коры (Upper Crust           | //∪д1/n =  <br>1 по (Li. Sc | <i>Me/ Me</i> Al<br>shoonmak | rer. 2003            | l С <i>i/</i> СAI <sup>1 - F</sup> | т, I<br>1 — Мели | де С <sub>і</sub> и<br>Іаны кс | ЧШЕНТРАШ         | цние ко.<br>1й элем(           | нцентраі<br>ентов (а | ции элем<br>не оксил               | іентов и<br>тов) и алі            | алюмини<br>юминия в | я в верхн<br>породах  | неи части<br>местороз | контине<br>жления <b>У</b> | снтально<br>Vшкатын | и земнои<br>-Ш. При  |
| расчетах литохими                                |                             | дулей со,                    | цержань              | 19 KOMIIOHE                        | AL               | ac. % 6                        | ыли перев        | елены в                        | atomhhi              | е количе                           | crea                              |                     |                       |                       |                            |                     |                      |

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ

| $\Gamma_{22,22}$ |             |         |             |           | -                |                                      | Ν       | Ізвестнякі  | И         | -                |        |         |             |           |                  |
|------------------|-------------|---------|-------------|-----------|------------------|--------------------------------------|---------|-------------|-----------|------------------|--------|---------|-------------|-----------|------------------|
| Hehl             | -011<br>LbI | Темн    | o-ceptie (n | l = 6     |                  |                                      | Светл   | o-ceppie () | n = 4)    |                  |        | Kpa     | ichbie (n = | = (9)     |                  |
|                  | Ме          | x       | υ           | $[C_i]_n$ | $[C_i/C_{Al}]_n$ | Me                                   | x       | υ           | $[C_i]_n$ | $[C_i/C_{Al}]_n$ | Ме     | x       | υ           | $[C_i]_n$ | $[C_i/C_{Al}]_n$ |
| Li               | 10.55       | 5 11.87 | 4.36        | 0.46      | 3.99             | 10.21                                | 10.54   | 3.37        | 0.44      | 2.45             | 19.95  | 33.95   | 31.14       | 0.87      | 5.14             |
| Be               | 1.03        | 3 1.14  | 0.23        | 0.32      | 2.79             | $\stackrel{\scriptstyle \sim}{\sim}$ | $\sim$  | Ι           | Ι         | Ι                | 2.01   | 2.47    | 1.50        | 0.63      | 3.70             |
| Sc               | 1.50        | 1.57    | 0.64        | 0.11      | 0.93             | 1.97                                 | 2.00    | 0.69        | 0.14      | 0.78             | 1.82   | 2.57    | 2.16        | 0.13      | 0.77             |
| >                | 14.65       | 5 15.56 | 8.94        | 0.10      | 0.91             | 13.33                                | 20.88   | 22.75       | 0.10      | 0.53             | 3.90   | 4.22    | 1.61        | 0.03      | 0.17             |
| Cr               | 3.25        | 3.40    | 1.24        | 0.05      | 0.41             | 3.64                                 | 3.91    | 1.58        | 0.05      | 0.29             | 2.52   | 2.49    | 0.97        | 0.04      | 0.22             |
| Co               | 1.79        | ) 1.82  | 0.43        | 0.11      | 0.92             | 1.27                                 | 4.29    | 6.58        | 0.07      | 0.41             | 5.45   | 22.03   | 29.59       | 0.32      | 1.90             |
| Ż                | 5.48        | 8 4.70  | 2.78        | 0.10      | 0.87             | 3.66                                 | 3.79    | 3.18        | 0.07      | 0.37             | 5.33   | 5.83    | 4.21        | 0.10      | 0.58             |
| Cu               | 4.05        | 8 4.17  | 2.75        | 0.10      | 0.91             | 2.60                                 | 3.16    | 2.32        | 0.07      | 0.37             | 1.00   | 1.02    | 0.05        | 0.03      | 0.15             |
| Zn               | 255         | 620     | 749         | 3.81      | 33.10            | 199.80                               | 212.43  | 204.41      | 2.98      | 16.44            | 152.50 | 128.80  | 89.08       | 2.28      | 13.50            |
| Ga               | 1.43        | 3 1.83  | 1.01        | 0.08      | 0.69             | 2.05                                 | 2.09    | 1.12        | 0.11      | 0.63             | 1.31   | 1.70    | 1.14        | 0.07      | 0.43             |
| Ge               | 0.21        | 0.22    | 0.09        | 0.14      | 1.23             | 0.22                                 | 0.48    | 0.60        | 0.15      | 0.82             | 0.55   | 0.70    | 0.64        | 0.37      | 2.19             |
| $\mathbf{As}$    | 2.56        | 3.90    | 3.43        | 1.60      | 14.22            | 6.53                                 | 8.29    | 5.88        | 4.08      | 22.99            | 10.70  | 15.83   | 15.49       | 69.9      | 40.53            |
| Rb               | 5.52        | 2 6.42  | 3.57        | 0.05      | 0.44             | 2.00                                 | 14.05   | 24.10       | 0.02      | 0.10             | 3.63   | 4.50    | 3.68        | 0.03      | 0.20             |
| $\mathbf{Sr}$    | 314         | 337     | 91          | 0.90      | 7.81             | 470.00                               | 801.50  | 810.04      | 1.34      | 7.40             | 420.50 | 477.67  | 186.16      | 1.20      | 7.13             |
| Y                | 8.8(        | 9.55    | 3.29        | 0.40      | 3.50             | 7.49                                 | 7.49    | 0.64        | 0.34      | 1.88             | 9.02   | 10.03   | 2.69        | 0.41      | 2.43             |
| Zr               | 15.95       | 5 18.62 | 11.36       | 0.09      | 0.82             | 28.30                                | 27.20   | 13.71       | 0.17      | 0.92             | 17.45  | 20.03   | 12.64       | 0.10      | 0.61             |
| Νb               | 0.65        | 5 0.93  | 0.69        | 0.04      | 0.38             | 1.24                                 | 1.26    | 0.56        | 0.08      | 0.45             | 0.81   | 0.96    | 0.50        | 0.05      | 0.32             |
| Мо               | 0.84        | 4 0.96  | 0.35        | 0.53      | 4.67             | 1.03                                 | 3.66    | 5.50        | 0.64      | 3.63             | 0.92   | 1.01    | 0.35        | 0.58      | 3.48             |
| Cd               | 0.55        | 5 3.43  | 4.71        | 5.50      | 61.11            | 0.52                                 | 0.70    | 0.65        | 5.20      | 36.62            | 0.11   | 0.17    | 0.11        | 1.10      | 8.33             |
| $\mathbf{Sn}$    | 0.76        | 6 0.78  | 0.10        | 0.23      | 2.01             | 0.80                                 | 0.80    | 0.06        | 0.24      | 1.34             | 0.73   | 0.74    | 0.14        | 0.22      | 1.33             |
| Sb               | 0.12        | 0.13    | 0.03        | 0.60      | 4.44             | 0.34                                 | 0.30    | 0.13        | 1.70      | 7.98             | 0.11   | 0.48    | 0.82        | 0.55      | 2.78             |
| Cs               | 0.4         | 4 0.89  | 1.10        | 0.12      | 1.04             | 0.26                                 | 0.90    | 1.40        | 0.07      | 0.39             | 1.18   | 0.98    | 0.59        | 0.32      | 1.92             |
| $\mathbf{Ba}$    | 43.8        | 145     | 222         | 0.08      | 0.67             | 1673.50                              | 1785.50 | 1730.55     | 2.94      | 16.19            | 728.50 | 2143.60 | 3517.67     | 1.28      | 7.58             |
| Ηf               | 0.36        | 5 0.47  | 0.35        | 0.09      | 0.78             | 0.77                                 | 0.73    | 0.36        | 0.19      | 1.06             | 0.42   | 0.52    | 0.37        | 0.11      | 0.62             |
| Та               | <0.1        | <0.1    | Ι           | Ι         | I                | <0.1                                 | <0.1    | I           | I         | Ι                | < 0.1  | <0.1    | Ι           | I         | Ι                |
| M                | <0.5        | <0.5    | I           | I         | Ι                | 0.50                                 | 0.57    | 0.15        | 0.38      | 2.07             | 0.51   | 0.57    | 0.10        | 0.39      | 2.27             |
| II               | 0.26        | 5 0.26  | 0.12        | 0.49      | 4.13             | 0.65                                 | 0.63    | 0.51        | 1.23      | 6.54             | 0.17   | 0.66    | 1.21        | 0.32      | 1.84             |
| Pb               | 219         | 467     | 546         | 12.88     | 112.14           | 351                                  | 6768    | 13028       | 20.65     | 113.91           | 92.10  | 148.68  | 167.74      | 5.42      | 32.15            |
| Th               | 0.87        | 7 1.10  | 0.80        | 0.08      | 0.69             | 1.66                                 | 1.54    | 0.78        | 0.15      | 0.84             | 1.17   | 1.16    | 0.38        | 0.11      | 0.64             |
| Ŋ                | 0.73        | 3 0.84  | 0.41        | 0.26      | 2.25             | 1.13                                 | 2.15    | 2.75        | 0.40      | 2.21             | 0.32   | 0.33    | 0.12        | 0.11      | 0.67             |

828

Таблица 2. Средние содержания (г/т) редких элементов в породах месторождения Ушкатын-III

БРУСНИЦЫН и др.

| ГІ  |                      |                       |                                 |                        |  |   |   |                          |   |   |                         |             |   |                |                      |                          |                      |                                    |
|-----|----------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------|--|---|---|--------------------------|---|---|-------------------------|-------------|---|----------------|----------------------|--------------------------|----------------------|------------------------------------|
| ΕΟΣ | 2                    | Гемат                 | ит-калы                         | цитовые                | породы                                 |   |   |                          |   |   |                         | Руды        |   |                |                      |                          |                      |                                    |
| им  | KOMIIO-<br>HEHTЫ     |                       | u)                              | = 3)                   |  | Гемат   | итовые                                  | (n = 1)                  |   | Гaycma                                  | ннитовы                 | ie (n = 8   | (   |                | Брауні               | итовые (                 | n = 11)              |                                    |
| ия  |                      | x                     | υ                               | $[C_i]_n$              | $[C_i/C_{Al}]_n$                       | <i>x</i> *  | $[C_i]_n$                               | $[C_i/C_{AI}]_n$         | Me  | x                                       | ь                       | $[C_i]_n$   | $[C_i/C_{Al}]_n$                                      | Me             | x                    | ь                        | $[C_i]_n$            | $[C_i/C_{AI}]_n$                   |
| 1   | Li                   | 34.93                 | 17.81                           | 1.52                   | 15.43                                  | 13.8  | 0.60                                    | 6.18                     | 15.55   | 17.64                                   | 8.24                    | 0.68        | 6.30  | 14.10          | 19.29                | 11.96                    | 0.61                 | 7.05                               |
| гом | Be                   | 2.04                  | 0.52                            | 0.64                   | 6.46                                   | 7.10  | 2.22                                    | 22.79                    | 2.71  | 3.47                                    | 2.26                    | 0.85        | 7.87  | 1.35           | 2.04                 | 1.52                     | 0.42                 | 4.84                               |
| 66  | Sc                   | 1.18                  | 0.69                            | 0.08                   | 0.86                                   | 1.76  | 0.13                                    | 1.29                     | 1.34  | 1.39                                    | 0.43                    | 0.10        | 0.89  | 1.17           | 1.65                 | 1.31                     | 0.08                 | 0.96                               |
|     | >                    | 32.83                 | 10.56                           | 0.23                   | 2.38                                   | 7.48  | 0.05                                    | 0.55                     | 22.15   | 25.99                                   | 14.89                   | 0.16        | 1.47  | 12.30          | 24.50                | 37.80                    | 0.09                 | 1.01                               |
| №   | Cr                   | 12.69                 | 10.36                           | 0.18                   | 1.87                                   | <1.0  | I                                       | Ι                        | 11.55   | 10.20                                   | 3.42                    | 0.17        | 1.56  | 12.40          | 10.82                | 5.65                     | 0.18                 | 2.07                               |
| 9   | Co                   | 15.00                 | 10.60                           | 0.88                   | 8.98                                   | 8.85  | 0.52                                    | 5.37                     | 33.50   | 32.82                                   | 19.71                   | 1.97        | 18.38   | 7.67           | 11.53                | 8.31                     | 0.45                 | 5.20                               |
| 2   | ïZ                   | 56.00                 | 23.35                           | 1.02                   | 10.36                                  | 16.4  | 0.30                                    | 3.07                     | 27.15   | 37.98                                   | 34.69                   | 0.49        | 4.60  | 21.60          | 30.00                | 14.52                    | 0.39                 | 4.52                               |
| 021 | Cu                   | 21.52                 | 15.36                           | 0.55                   | 5.61                                   | 2.98  | 0.08                                    | 0.79                     | 1.80  | 23.50                                   | 60.82                   | 0.05        | 0.43  | 20.70          | 35.49                | 46.29                    | 0.53                 | 6.11                               |
|     | Zn                   | 658                   | 777                             | 9.82                   | 99.83                                  | 38.7  | 0.58                                    | 5.95                     | 2405  | 1921                                    | 1255                    | 36          | 334   | 221            | 364                  | 261                      | 3.30                 | 37.97                              |
|     | Ga                   | 3.57                  | 2.25                            | 0.20                   | 2.02                                   | 1.33  | 0.07                                    | 0.76                     | 11.10   | 10.65                                   | 1.81                    | 0.62        | 5.75  | 9.16           | 8.78                 | 3.52                     | 0.51                 | 5.86                               |
|     | Ge                   | 0.55                  | 0.31                            | 0.37                   | 3.76                                   | 2.61  | 1.74                                    | 18.07                    | 0.54  | 1.01                                    | 1.09                    | 0.36        | 3.38  | 0.18           | 9.38                 | 30.39                    | 0.12                 | 1.39                               |
|     | As                   | 181.33                | 42.78                           | 113                    | 1175                                   | 323   | 202                                     | 2125                     | 615   | 1430                                    | 2140                    | 384.38      | 3660  | 40.50          | 53.20                | 40.99                    | 25.31                | 297.79                             |
|     | Rb                   | 54.64                 | 60.10                           | 0.50                   | 5.05                                   | 14.5  | 0.13                                    | 1.36                     | $\stackrel{<}{\sim}$                          | I                                       | I                       | I           |   | 4.02           | 22.54                | 56.33                    | 0.04                 | 0.42                               |
|     | Sr                   | 718                   | 459                             | 2.05                   | 20.86                                  | 144   | 0.41                                    | 4.24                     | 201   | 253                                     | 192                     | 0.57        | 5.35  | 429            | 1330                 | 1574                     | 1.23                 | 14.11                              |
|     | Y                    | 6.71                  | 1.94                            | 0.31                   | 3.10                                   | 7.21  | 0.33                                    | 3.38                     | 6.91  | 7.56                                    | 3.42                    | 0.31        | 2.93  | 7.21           | 8.59                 | 7.58                     | 0.33                 | 3.77                               |
|     | Zr                   | 19.11                 | 13.84                           | 0.11                   | 1.14                                   | 18.6  | 0.11                                    | 1.13                     | 21.60   | 21.28                                   | 6.89                    | 0.13        | 1.18  | 19.80          | 24.97                | 23.09                    | 0.12                 | 1.34                               |
|     | Nb                   | 0.71                  | 0.33                            | 0.05                   | 0.48                                   | 0.58  | 0.04                                    | 0.40                     | 0.74  | 0.74                                    | 0.15                    | 0.05        | 0.46  | 0.76           | 1.12                 | 0.98                     | 0.05                 | 0.58                               |
|     | Mo                   | 3.32                  | 2.29                            | 2.08                   | 21.56                                  | 6.29  | 3.93                                    | 41.38                    | 3.99  | 5.80                                    | 5.31                    | 2.49        | 23.75   | 2.07           | 2.22                 | 1.11                     | 1.29                 | 15.22                              |
|     | Cd                   | 0.36                  | 0.28                            | 3.60                   | 46.75                                  | <0.1  | I                                       | I                        | <0.1  | I                                       | I                       | I           | I   | 0.60           | 0.93                 | 1.02                     | 6.00                 | 88.24                              |
|     | Sn                   | 0.96                  | 0.35                            | 0.29                   | 2.97                                   | 0.53  | 0.16                                    | 1.66                     | 1.56  | 1.48                                    | 0.42                    | 0.47        | 4.42  | 1.43           | 1.31                 | 0.51                     | 0.43                 | 5.01                               |
|     | Sb                   | 2.95                  | 3.50                            | 14.75                  | 127.71                                 | 1.12  | 5.60                                    | 49.12                    | <0.1  | I                                       | I                       | I           | Ι   | < 0.1          | 0.18                 | 0.27                     | 0.50                 | 4.90                               |
|     | Cs                   | 27.37                 | 40.26                           | 7.40                   | 75.63                                  | 2.64  | 0.71                                    | 7.39                     | 0.87  | 5.52                                    | 12.97                   | 0.24        | 2.20  | 0.84           | 5.00                 | 13.23                    | 0.23                 | 2.63                               |
|     | Ba                   | 511                   | 588                             | 0.90                   | 9.12                                   | 280   | 0.49                                    | 5.06                     | 1285  | 2430                                    | 2286                    | 2.25        | 21.01   | 1180           | 1576                 | 1490                     | 2.07                 | 23.84                              |
|     | Hf                   | 0.37                  | 0.33                            | 0.09                   | 0.94                                   | 0.45  | 0.11                                    | 1.16                     | 0.43  | 0.43                                    | 0.15                    | 0.11        | 1.00  | 0.52           | 0.58                 | 0.53                     | 0.13                 | 1.50                               |
|     | Та                   | <0.1                  |                                 |                        | Ι                                      | <0.1  |   | I                        | <0.1  | <0.1                                    | I                       | I           | I   | <0.1           | ļ                    | I                        | I                    | I                                  |
|     | W                    | 1.52                  | 0.24                            | 1.17                   | 11.61                                  | <0.5  | I                                       | Ι                        | 0.83  | 1.06                                    | 0.66                    | 0.64        | 5.81  | 0.56           | 0.99                 | 0.86                     | 0.43                 | 4.84                               |
|     | IT                   | 2.07                  | 2.98                            | 3.91                   | 38.40                                  | 1.32  | 2.49                                    | 24.81                    | <0.1  |   | I                       | Ι           | Ι   | 0.60           | 6.88                 | 14.70                    | 1.13                 | 12.61                              |
|     | Pb                   | 340                   | 219                             | 20.00                  | 203.48                                 | 371   | 21.82                                   | 224.96                   | 5.21  | 85.82                                   | 217                     | 0.31        | 2.86  | 51.80          | 680 ]                | 1070                     | 3.05                 | 35.10                              |
|     | Th                   | 0.61                  | 0.38                            | 0.06                   | 0.57                                   | 0.83  | 0.08                                    | 0.78                     | 0.59  | 0.63                                    | 0.27                    | 0.05        | 0.50  | 0.74           | 0.84                 | 0.75                     | 0.07                 | 0.78                               |
|     | D                    | 0.21                  | 0.04                            | 0.08                   | 0.76                                   | 0.42  | 0.15                                    | 1.54                     | 1.25  | 1.34                                    | 0.75                    | 0.45        | 4.13  | 0.72           | 0.76                 | 0.29                     | 0.26                 | 2.94                               |
|     | Примечан<br>клонение | ние. Стат, $n - числ$ | истическ<br>to анализ- $/C = 1$ | ие харак ob. $[C_i]_n$ | теристики:<br>– нормирс<br>10бразец/гО | <i>Ме</i> – мед<br>ванные к<br>// л <sup>Uppe</sup> | циана, <i>x</i> -<br>онцентр<br>r crust | - среднее<br>ации элем   | арифметі<br>ентов: [С                         | ическое ( $i_{1}^{\prime} = Me^{i_{1}}$ | $(x^* единст56 разец/С$ | Upper crust | анализ жел<br>, а [C <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub> ], | $_{1}$ – HopMI | матитовы<br>ированны | их руд), σ<br>це на алюј | – станда<br>миний ко | ртное от-<br>онцентра-<br>й Земной |
|     | коры (Up)            | per Crust)            | $V \subset All_n$ To (Li. S     | choonma                | ker. 2003), .                          | и САЛ<br>Ме и Ме <sub>АІ</sub>                      | , чи<br>– медия                         | и Сі и САІ<br>іны концеі | <ul> <li>средни</li> <li>этраций з</li> </ul> | элементо                                | ов (а не ок             | сидов) и    | алюминия<br>алюминия                                  | в порода       | IX Mectop            | ождения                  | Ушкатын              | I-III.                             |

Таблица 2. Окончание

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ

| Ξ              |
|----------------|
| Ушкатын-       |
| кинаджодото    |
| породах ме     |
| ылементов в    |
| цкоземельных : |
| г/т) ре,       |
| содержания (   |
| Средние        |
| Таблица 3.     |

|          |                 | $[C_i/C_{Al}]_n$ | 0.67 | 0.29 | 0.93 | 1.15 | 1.51 | 1.74 | 2.10 | 2.03 | 2.17 | 2.35 | 2.28 | 2.24 | 2.16     | 2.44 | 0.61  | I      | I        | l                      | l           |                                    |
|----------|-----------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------|------|-------|--------|----------|------------------------|-------------|------------------------------------|
|          | = ()            | $[C_i]_n$        | 0.11 | 0.05 | 0.15 | 0.18 | 0.24 | 0.27 | 0.33 | 0.33 | 0.34 | 0.35 | 0.37 | 0.34 | 0.35     | 0.38 | 0.12  | Ι      | Ι        | I                      | I           | Ι                                  |
|          | achbie (n =     | Q                | 0.85 | 2.35 | 0.30 | 1.50 | 0.39 | 0.11 | 0.48 | 0.07 | 0.31 | 0.07 | 0.16 | 0.02 | 0.16     | 0.03 | 5.87  | 0.19   | 0.13     | 0.05                   | 0.10        | 0.18                               |
|          | Kpa             | x                | 3.16 | 3.63 | 1.00 | 4.73 | 1.09 | 0.31 | 1.32 | 0.20 | 1.19 | 0.26 | 0.72 | 0.11 | 0.69     | 0.12 | 18.50 | 0.44   | 0.96     | 0.29                   | 0.45        | 0.97                               |
|          |                 | Me               | 3.16 | 2.62 | 0.96 | 4.68 | 1.06 | 0.30 | 1.29 | 0.20 | 1.20 | 0.26 | 0.73 | 0.11 | 0.69     | 0.12 | 17.33 | 0.44   | 0.97     | 0.30                   | 0.42        | 06.0                               |
|          |                 | $[C_i/C_{Al}]_n$ | 0.49 | 0.40 | 0.59 | 0.71 | 0.49 | 0.95 | 1.16 | 1.25 | 1.32 | 1.49 | 1.64 | 1.57 | 1.58     | 1.68 | 0.60  | Ι      | I        | I                      | I           | I                                  |
| И        | <i>n</i> = 4)   | $[C_i]_n$        | 0.09 | 0.07 | 0.11 | 0.13 | 0.17 | 0.21 | 0.23 | 0.25 | 0.27 | 0.28 | 0.29 | 0.28 | 0.31     | 0.34 | 0.11  | I      | I        |                        |             | I                                  |
| звестняк | о-серые (       | Q                | 0.60 | 1.99 | 0.18 | 0.63 | 0.15 | 0.03 | 0.13 | 0.02 | 0.11 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.10     | 0.02 | 3.90  | 0.14   | 0.07     | 0.05                   | 0.08        | 0.09                               |
| И        | Светл           | x                | 2.85 | 5.02 | 0.80 | 3.47 | 0.80 | 0.22 | 0.92 | 0.15 | 0.99 | 0.22 | 09.0 | 0.10 | 0.64     | 0.11 | 16.85 | 0.74   | 0.98     | 0.29                   | 0.54        | 0.74                               |
|          |                 | Мe               | 2.65 | 4.16 | 0.75 | 3.33 | 0.77 | 0.23 | 0.89 | 0.15 | 0.95 | 0.21 | 0.58 | 0.09 | 0.62     | 0.11 | 15.28 | 0.68   | 0.96     | 0.30                   | 0.54        | 0.74                               |
|          |                 | $[C_i/C_{Al}]_n$ | 1.37 | 1.22 | 1.43 | 1.48 | 1.85 | 2.06 | 2.60 | 2.50 | 2.86 | 3.09 | 2.95 | 3.06 | 2.69     | 2.78 | 1.45  | Ι      | I        | I                      | I           | I                                  |
|          | $\iota = 0$     | $[C_i]_n$        | 0.16 | 0.14 | 0.16 | 0.17 | 0.21 | 0.24 | 0.30 | 0.30 | 0.33 | 0.34 | 0.35 | 0.34 | 0.32     | 0.31 | 0.17  | Ι      | Ι        | I                      | I           | Ι                                  |
|          | ) әічдәр-с      | Q                | 3.84 | 6.04 | 0.65 | 0.58 | 0.64 | 0.16 | 09.0 | 0.09 | 0.47 | 0.09 | 0.19 | 0.03 | 0.18     | 0.03 | 15.34 | 0.17   | 0.04     | 0.20                   | 0.15        | 0.19                               |
|          | Темно           | x                | 5.81 | 9.47 | 1.31 | 5.31 | 1.20 | 0.31 | 1.35 | 0.21 | 1.27 | 0.27 | 0.72 | 0.11 | 0.67     | 0.11 | 28.11 | 0.79   | 06.0     | 0.55                   | 0.70        | 1.01                               |
|          |                 | Me               | 4.71 | 8.14 | 1.08 | 4.43 | 0.95 | 0.26 | 1.17 | 0.18 | 1.16 | 0.25 | 0.69 | 0.11 | 0.63     | 0.10 | 23.30 | 0.79   | 0.89     | 0.51                   | 0.69        | 0.95                               |
|          | Компо-<br>ненты |                  | La   | Ce   | Pr   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Но   | Er   | Tm   | چ<br>FOX | Гц   | EF33  | Ce/Ce* | 9 Eu/Eu* | چ (La/Lu) <sub>n</sub> | $(La/Sm)_n$ | $\frac{1}{2}$ (Gd/Yb) <sup>n</sup> |

830

Таблица 3. Окончание

| ГЕОХИМИЯ | том 66 | <u>№</u> 9 | 2021 |
|----------|--------|------------|------|
|          |        |            |      |

|                                      | Гемаг                  | ит-калы                       | цитовые                          | породы                               |  |                            |                          |                       |                           |                         | Руды                  |  |                         |                       |                       |                       |                        |
|--------------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--|----------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|--|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Компо-<br>ненты                      |                        | <i>u</i> )                    | =3)                              | 1                                    | Гемат  | итовые                     | (n = 1)                  |                       | Гаусма                    | ННИТОВЫ                 | e (n = 8)             |  |                         | Браун                 | итовые (              | <i>n</i> = 11)        |                        |
| L                                    | x                      | σ                             | $[C_i]_n$                        | $[C_i/C_{AI}]_n$                     | x*   | $[C_i]_n$                  | $[C_i/C_{AI}]_n$         | Ме                    | x                         | υ                       | $[C_i]_n$             | $[C_i/C_{AI}]_n$                       | Ме                      | x                     | υ                     | $[C_i]_n$             | $[C_i/C_{AI}]_n$       |
| La                                   | 5.19                   | 2.45                          | 0.17                             | 1.76                                 | 5.36   | 0.18                       | 1.84                     | 10.70                 | 9.96                      | 3.35                    | 0.36                  | 3.33                                   | 7.31                    | 7.65                  | 5.40                  | 0.24                  | 2.81                   |
| Ce                                   | 9.44                   | 6.80                          | 0.16                             | 1.65                                 | 11.90  | 0.21                       | 2.11                     | 13.05                 | 14.13                     | 5.32                    | 0.23                  | 2.10                                   | 0.68                    | 13.23                 | 9.72                  | 0.15                  | 1.72                   |
| Pr                                   | 1.12                   | 0.53                          | 0.17                             | 1.73                                 | 1.45   | 0.22                       | 2.27                     | 1.63                  | 1.60                      | 0.40                    | 0.25                  | 2.31                                   | 1.26                    | 1.66                  | 1.36                  | 0.19                  | 2.21                   |
| Nd                                   | 4.71                   | 2.25                          | 0.18                             | 1.84                                 | 6.21   | 0.24                       | 2.46                     | 6.53                  | 6.43                      | 1.46                    | 0.25                  | 2.34                                   | 5.29                    | 6.76                  | 5.68                  | 0.20                  | 2.34                   |
| Sm                                   | 1.10                   | 0.47                          | 0.24                             | 2.51                                 | 1.49   | 0.33                       | 3.44                     | 1.32                  | 1.42                      | 0.37                    | 0.29                  | 2.76                                   | 1.09                    | 1.46                  | 1.34                  | 0.24                  | 2.81                   |
| Eu                                   | 0.26                   | 0.10                          | 0.24                             | 2.41                                 | 0.40   | 0.36                       | 3.76                     | 0.38                  | 0.40                      | 0.10                    | 0.35                  | 3.32                                   | 0.29                    | 0.38                  | 0.34                  | 0.26                  | 3.05                   |
| Gd                                   | 1.19                   | 0.44                          | 0.31                             | 3.09                                 | 1.60   | 0.41                       | 4.21                     | 1.70                  | 1.69                      | 0.47                    | 0.44                  | 4.05                                   | 1.25                    | 1.61                  | 1.49                  | 0.32                  | 3.68                   |
| Tb                                   | 0.18                   | 0.07                          | 0.30                             | 2.92                                 | 0.25   | 0.42                       | 4.11                     | 0.26                  | 0.24                      | 0.07                    | 0.43                  | 3.87                                   | 0.18                    | 0.23                  | 0.21                  | 0.30                  | 3.31                   |
| Dy                                   | 1.04                   | 0.41                          | 0.30                             | 3.00                                 | 1.36   | 0.39                       | 3.98                     | 1.36                  | 1.29                      | 0.35                    | 0.39                  | 3.60                                   | 1.07                    | 1.34                  | 1.20                  | 0.31                  | 3.50                   |
| Но                                   | 0.19                   | 0.07                          | 0.26                             | 2.74                                 | 0.30   | 0.41                       | 4.39                     | 0.26                  | 0.25                      | 0.07                    | 0.35                  | 3.44                                   | 0.22                    | 0.27                  | 0.23                  | 0.30                  | 3.59                   |
| Er                                   | 0.54                   | 0.23                          | 0.27                             | 2.70                                 | 0.75   | 0.38                       | 3.80                     | 0.70                  | 0.67                      | 0.21                    | 0.35                  | 3.21                                   | 0.63                    | 0.74                  | 0.65                  | 0.32                  | 3.56                   |
| Tm                                   | 0.08                   | 0.03                          | 0.25                             | 2.60                                 | 0.12   | 0.38                       | 3.95                     | 0.10                  | 0.10                      | 0.03                    | 0.31                  | 2.98                                   | 0.09                    | 0.10                  | 0.09                  | 0.28                  | 3.31                   |
| Yb                                   | 0.51                   | 0.23                          | 0.26                             | 2.55                                 | 0.67   | 0.34                       | 3.39                     | 0.64                  | 0.62                      | 0.18                    | 0.32                  | 2.93                                   | 0.52                    | 0.63                  | 0.55                  | 0.26                  | 2.94                   |
| Lu                                   | 0.09                   | 0.04                          | 0.28                             | 2.92                                 | 0.11   | 0.34                       | 3.62                     | 0.10                  | 0.10                      | 0.03                    | 0.31                  | 2.98                                   | 0.07                    | 0.10                  | 0.09                  | 0.22                  | 2.57                   |
| ΣP3Э                                 | 25.65                  | 16.95                         | 0.18                             | 1.87                                 | 31.97  | 0.21                       | 2.36                     | 38.41                 | 38.90                     | 10.85                   | 0.28                  | 2.56                                   | 26.27                   | 36.18                 | 27.53                 | 0.19                  | 2.17                   |
| Ce/Ce*                               | 0.85                   | 0.23                          | Ι                                | I                                    | 0.98   | Ι                          | I                        | 0.89                  | 0.84                      | 0.22                    | Ι                     | I                                      | 0.96                    | 0.92                  | 0.27                  | Ι                     | I                      |
| Eu/Eu*                               | 0.87                   | 0.06                          | Ι                                | I                                    | 0.98   | Ι                          | I                        | 0.94                  | 0.97                      | 0.08                    | I                     | l                                      | 0.95                    | 0.97                  | 0.09                  | I                     | I                      |
| $(La/Lu)_n$                          | 0.71                   | 0.26                          | I                                | I                                    | 0.52   | I                          | I                        | 1.08                  | 1.18                      | 0.52                    | I                     | I                                      | 0.75                    | 0.96                  | 0.63                  | I                     | I                      |
| $(La/Sm)_n$                          | 0.70                   | 0.06                          | Ι                                | I                                    | 0.54   | Ι                          | I                        | 1.13                  | 1.05                      | 0.22                    | Ι                     | I                                      | 0.78                    | 0.91                  | 0.39                  | Ι                     | I                      |
| $(Gd/Yb)_n$                          | 1.29                   | 0.38                          | Ι                                | I                                    | 1.22   | Ι                          | I                        | 1.43                  | 1.44                      | 0.34                    | Ι                     | I                                      | 1.31                    | 1.25                  | 0.39                  | Ι                     | I                      |
| Примечани                            | e. Cran                | астическ                      | ие харак                         | стеристики:                          | <u> Ме</u> — ме,   | циана, х                   | - среднее                | арифмет.              | ическое (                 | х* единс                | гвенный               | анализ жел                             | IC3HBIX IC              | матитовь              | ıx руд), σ            | – станда              | ipthoe or-             |
| клонение, и                          | тону – 1               | о анализ                      | $[C_i]_n$                        | оdимdoн – ,                          | BaHHble F  | концент]<br>ver crust      | рации элем               | CEHTOB: [C            | $\sum_{i} ]_{n} = Me^{c}$ | $\int c_i c_i c_i$      | Upper crust           | , a [C <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub> ] | иdoн – и                | 1рованнь<br>          | ие на алю             | миний к               | онцентра-<br>с         |
| ции элемен<br>коры (Uppe             | rob: [C <sub>1</sub>   | /САЈ <i>п</i> =<br>по (Li. St | l <i>Me/Me</i> ,<br>choonma      | All $\frac{1}{2}$ (103), $M$         | <sub>'i</sub> /С <sub>AI</sub> I <sup>СР1</sup><br>Ге и Ме <sub>AI</sub> | - медиа                    | де Сі и САІ<br>ны концен | — средні<br>граций эл | ие концен<br>лементов     | нтрации з<br>(а не оксі | ылементс<br>идов) и а | и алюмин<br>люминия в                  | иия в веру<br>породах м | анеи част<br>лесторож | и контин<br>дения Уі  | іентально<br>шкатын-І | и Земнои<br>II. Ce/Ce* |
| и Eu/Eu* –<br>= Eu/Eu <sup>Upi</sup> | . цериеі<br>er crust/0 | ая и евр<br>1.5(Sm/Sı         | ющиевая<br>m <sup>Upper</sup> cr | аномалии ,<br><sup>ust</sup> + Gd/Gd | COOTBETC:<br>Upper crust   | гвенно <sub>г</sub><br>'). | ассчитаны                | vdoф оц               | лулам Се,                 | $/Ce^* = C$             | e/Ce <sup>Uppe</sup>  | er crust/0.5(L                         | a/La <sup>Upper</sup>   | crust + N             | dd <sub>U</sub> pN/pj | еr crust) и           | Eu/Eu* =               |

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ

831



точки составов известняков располагаются в верхней части Ca–Si стороны диаграммы, на или чуть правее линии, соединяющей точки средних составов карбонатных пород и земной коры (рис. 5а). По значения титанового ((Fe + Mn)/Ti = 11-66) и алюминиевого модулей (Al/(Al + Fe + Mn) = 0.30-0.75) составы известняков варьируют от

Рис. 5. Соотношения содержаний главных элементов в породах месторождения Ушкатын-III. 1-7 – породы месторождения Ушкатын-III: 1-3 - известняки: 1 темно-серые, 2 – светло-серые, 3 – красные; 4 – гематит-кальцитовые породы; 5-7 - руды: 5 - гематитовые, 6 – гаусманнитовые, 7 – браунитовые. Соотношения солержаний элементов даны в пересчете на атомные количества. Серыми стрелками показаны изменения состава породы при переходе от вмещающих известняков к рудам и обратно (1) и при переходе от железных руд к марганцевым и обратно (2). Соотношения элементов в средних составах карбонатных пород даны по (Перельман, 1989), в среднем для верхней части континентальной земной коры (Upper Crust) по (Li, Schoonmaker, 2003).  $X_{Mn}$  – относительная доля марганца,  $X_{Mn} = Mn/(Mn + Fe + Al)$ . *r* – коэффициент корреляции для пород месторождения Ушкатын-III.

"нормальных" до металлоносных осадков (рис. 6б). Безрудные темно- и светло-серые известняки в большинстве случаев сопоставимы с "нормальным" осадками (средние значения (Fe + Mn)/Ti = = 20 25, Al/(Al + Fe + Mn) = 0.56 0.59 cootbetственно), а рудовмещающие красные известняки (средние значения (Fe + Mn)/Ti = 32, Al/(Al + Fe + + Mn) = 0.46) – с металлоносным. При этом снижение величины Al/(Al + Fe + Mn) обусловлено не уменьшением концентраций алюминия, а ростом – железа и марганца. Средние же содержания алюминия – главного элемента-индикатора присутствия в осадке обломочного материала – в светло-серых и красных известняках ( $Al_2O_3 = 2.68$ и 2.33 мас. % соответственно) даже выше, чем в темно-серых породах ( $Al_2O_3 = 1.71$  мас. %).

Главной особенностью химического состава всех известняков являются высокие концентрации марганца (рис. 5б). Даже в разделяющих рудные залежи темно- и светло-серых известняках содержания этого элемента (MnO = 0.59-3.24, в среднем 1.09 и 2.00 мас. % соответственно) в 10-35 раз превышает соответствующие показатели для земной коры (MnO = 0.10% (Li, Schoonmaker, 2003)) и в среднем для карбонатных пород (MnO = 0.11% (Юдович, Кетрис, 2014)). В непосредственно рудовмещающих красных известняках концентрации марганца еще выше (MnO = = 0.97-4.17, в среднем 2.36 мас. %). В тоже время, содержание железа в известняках невысокие  $(Fe_2O_3^{obil} = 0.52 - 3.90\%)$ , и в среднем немного увеличивающиеся при переходе от темно-серых разновидностей к светло-серым и далее к красным  $(Fe_{3}O_{3}^{o6iii} = 0.68, 0.84$  и 1.11% соответственно). В этом же ряду последовательно увеличивается средняя величина отношения Mn/Fe от 1.62 до 1.91 и 2.69.

В составе гематит-кальцитовых пород, железных и марганцевых руд доминируют кремний, железо, марганец, кальций и летучие компоненты. Общее содержание SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>общ</sup> + MnO + + CaO + П.п.п. варьирует от 93.7 до 98.9%, в сред-



**Рис. 6.** Соотношение содержаний редких элементов в породах месторождения Ушкатын-III. *1*–7– породы месторождения Ушкатын-III: *1*–3– известняки: *1* – темно-серые, *2*– светло-серые, *3*– красные; *4*– гематит-кальцитовые породы; *5*–7– руды: *5* – гематитовые, *6* – гаусманнитовые, *7*– браунитовые.

нем равно 96.7%. Количества оксидов алюминия и магния составляют первые проценты от массы породы, а титана, натрия, калия и фосфора — менее одного процента. По соотношению главных компонентов породы различаются.

Гематит-кальцитовые породы характеризуются широким размахом содержаний всех петрогенных элементов (SiO<sub>2</sub> = 5-47, в среднем 22%;  $Fe_2O_3^{obill} = 6.5-22.9$ , в среднем 16.6%; MnO = 3.5-14.5, в среднем 10.6%; СаО = 12.3-36.2, в среднем 25.13%; П.п.п. = 12.4–30.6, в среднем 25.13%). По значением титанового ((Fe + Mn)/Ti = 380-2685, в срелнем 1320) и алюминиевого молулей (Al/(Al + + Fe + Mn) = 0.03-0.13, в среднем 0.08) эти породы сопоставимы с металлоносными или с "рудоносными" отложениями, то есть, обогащены или сильно обогащенными железом и марганцем относительно "нормальных" осадков. Причем по соотношению рудных элементов гематит-кальцитовые породы могут быть железистыми (Mn/Fe = = 0.17), железо-марганцевыми (Mn/Fe = 0.76) и марганцевыми (Mn/Fe = 2.51) (рис. 5б).

В тоже время геохимическая специализация собственно руд выражена очень четко: они обогащены либо железом (Mn/Fe = 0.01), либо марган-

резом (Mn/Fe = 0.01), либо марган- ско

цем (Mn/Fe = 2.42-623.44, в среднем 93.61). Дифференциация металлов проявлена даже в том случае, когда железные и марганцевые руды участвую в строении единых залежей. В гематитовых рудах содержания железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 60.1%) в 3– 7 раз больше, чем кремния, кальция и летучих. Аналогичным образом в гаусманнитовых рудах содержания марганца (MnO = 36.1-65.1, в среднем 54.4%) превышает количества каждого из этих же элементов в 3-5 раз. Вместе с тем, химический состав браунитовых руд более вариативный, содержания кремния (SiO<sub>2</sub> = 7.4–26.7, в среднем 11.7%), кальция (СаО = 6.1-39.9, в среднем 22.5%) и летучих компонентов (П.п.п. = 4.1-30.4, в среднем 15.1%) в них бывают сопоставимыми с содержаниями марганца или, редко, даже выше их (MnO = 11.5-65.9, в среднем 47.72%). Содержания кальция в браунитовых рудах, как правило, выше, чем в гематитовых и гаусманнитовых (рис. 5а). По значениям литохимических индикаторов ((Fe + Mn)/Ti = 158-6544, в среднем 1408; Al/(Al + Fe + Mn) = 0.01 - 0.20, в среднем 0.05) все руды отвечают отложениям, резко обогащенным железом или марганцем (рис. 5б).

Главные закономерности вариаций химического состава пород рудоносной пачки сводятся к

следующим. В карбонатном типе литологического разреза переход от вмещающих пород к рудам сопровождается ростом содержаний железа или марганца и соответствующим снижением концентраций кальция, при почти неизменных количествах кремния, сопоставимых со средними содержаниями этого элемента в известняках. Все породы месторождения за исключением железных руд обогащены марганцем. Руды имеют четкую геохимическую специализацию на железные и марганцевые. Но, разделяющие их пласты гематит-кальцитовых пород характеризуются широкими вариациями отношения Mn/Fe. По соотношению кремния и алюминия изученные породы (Si/Al = 0.70 - 86.90) относятся либо к "нормальным" осадкам, накапливающим кремний преимущественно в составе алюмосиликатного материала (в земной коре Si/Al = 3.7/1, в минералах глин Si/Al  $\leq$  3/1), либо к отложениям с избытком кремния (Si/Al > 3/1). В последнем случае кремнезем поступал в область седиментации не только в составе обломочного терригенного материала, но также и из дополнительных источников. Таковыми могли быть биогенное вещество и/или гидротермальные растворы. Но, несмотря на широкий разброс содержаний кремния и алюминия, на классификационной диаграмме большинство точек состав проанализированных образцов группируются вблизи точки, отвечающей среднему соотношению этих элементов в карбонатных породах (рис. 5в).

Редкие элементы. Изученные породы обогащены As, Zn и Pb (рис. 6). В безрудных темно- и светло-серых известняках среднее содержание As (2.6-6.5 г/т) в 1.5-4 раза выше, чем его среднее содержание в верхней части континентальной земной коры (Upper crust) – 1.6 г/т (по (Li, Scoonmaker, 2005)). В других породах концентрации As еще больше – в среднем 10.7–615 г/т, т.е. в 6-380 раза выше значений для земной коры. Максимальные содержания As установлены в гаусманнитовых рудах. Концентрации Zn в большинстве случаев в 2-40 раз превышают его содержание в земной коре (67 г/т). И только в 8 из 39 образцов концентрации Zn сопоставимы или ниже показателя для земной коры. Средние концентрации Zn составляют 153-2405 г/т. Средние содержания Pb в известняках, гематит-кальцитовых породах, гематитовых и браунитовых рудах 52-371 г/т. Это больше, чем в земной коре (17 г/т) в 3-22 раза. Но, в гаусманнитовых рудах средние концентрации Pb (5 г/т) почти в 3 раза ниже его среднего содержаний в земной коре. Таким образом, за редким исключением породы рудоносной пачки характеризуются сверхнормативными содержаниями As, Zn и Pb. Данная особенность становится еще более очевидной, если сравнивать составы рудоносных отложений не со средними содержаниями элементов земной корой, а со средним составом карбонатных пород, где концентрации As, Zn и Pb равны 1, 20 и 9 г/т соответственно (по (Перельман, 1989)). Кроме того, необходимо отметить высокие концентрации Ва в большинстве образцов марганцевых руд и некоторых светло-серых и красных известняков. Средние содержания Ва в марганцевых рудах (1180–1285 г/т), почти в 2 раза превышающие содержания этого элемента в земной коре (570 г/т) и более чем в 10 раз – в карбонатных породах (10 г/т).

Средние концентрации других редких элементов в изученных породах, как правило, сопоставимы или ниже, чем их средние содержания в земной коре. Это относится, в том числе и к Ge и Tl. повышенные концентрации которых в рудах отмечали предыдущие исследователи (Каюпова, 1974; Варенцов и др., 1993). Одной из причин низких содержаний многих микроэлементов является существенное разбавление металлоносной компоненты исходных осадков фоновым карбонатным материалом. В данном случае корректнее сопоставлять не абсолютные концентрации элементов, а нормированные на алюминий:  $[C_i/C_{AI}]_n =$ =  $[C_i/C_{Al}]^{oбразец}/[C_i/C_{Al}]^{эталон}$ , где в качестве эталона чаше всего используется сланцы (PAAS, NASC) или средние концентрации элементов в земной коре (Upper crust) (Li, Schoonmaker, 2003; Brumsack, 2006; Tribovillard et al., 2006). Принимая, что главным источником алюминия в осадках служит терригенный материал, расчет нормированного коэффициента концентрации позволяет оценить степень обогащения изучаемых пород теми или иными элементами относительно фонового обломочного вещества. Если  $[C_i/C_{Al}]_n \approx 1$ , то концентрации данного элемента сопоставимы с его содержанием в обломочной части осадочной породы – это, так называемые, "литогенные" элементы. Если  $[C_i/C_{Al}]_n < 1$ , то осадок обеден данным элементом, возможно, за счет его перевода в раствор в ходе диагенеза. Если же  $[C_i/C_{Al}]_n > 1$ , то концентрации данного элемента избыточны относительно его количества в литогенной составляющей осадочной породы. Природа "избыточных" концентраций может быть разной, и в каждом случае требует специального рассмотрения. Дополнительными источниками элементов могли служить морская вода (гидрогенная сорбция элементов), биогенное вешество (карбонатное, кремнистое, фосфатное, углеродистое), диагенетические поровые воды и гидротермальные растворы.

При нормировании на алюминий мы использовали средние концентрации элементов в земной коре по (Li, Schoonmaker, 2003). Расчеты показывают, что во всех породах месторождения Ушкатын-III нормированные на алюминий концентрации элементов по сравнению с исходными (ненормированными) значениями возрастают в среднем на порядок (рис. 7). "Литогенными" элементами здесь являются Sc, Ti, Cr, Rb, Zr, Nb и Th. Концентрации большинства из них положительно коррелируют с содержаниями алюминия. Значения коэффициентов корреляции  $r_{Al-Me}$  (цифры в скобках) значимы с вероятностью 0.95 (для n = 42): Al – Sc (0.81) – Ti (0.88) – Zr (0.70) – Nb (0.70) – Hf (0.77) – Th (0.80). "Избыточные" концентрации типичны для Li, Be, Zn, As, Sr, Y, Mo, Cd, Sb, W, Tl и Pb. Кроме того, в гематит-кальцитовых породах, железных и марганцевых рудах "избыточные" содержания определены также для Co, Ni, Ge, Cs и Ba, а в марганцевых рудах дополнительно и для Ga, Sn и U. Для остальных элементов ситуация неопределенная: значения [C<sub>i</sub>/C<sub>Al</sub>]<sub>n</sub> у них могут быть больше или меньше единицы.

Таким образом, нормирование на алюминий показывает, что низкие концентрации многих микроэлементов в изученных породах являются "кажущимися". На самом деле содержания некоторых элементов здесь сопоставимы с их концентрациями в обломочных компонентах пород, а других примерно в десять раз превышает этот уровень. Важно, что избыточные концентрации редких элементов установлены не только в железных и марганцевых рудах, но и во вмещающих их породах, в том числе и в разделяющих рудные залежи темно-серых известняках - "фоновых отложениях". То есть формирование всех отложений рудоносной пачки происходило в обстановке обогащения придонных вод специфической группой редких элементов. Обращает на себя внимание присутствие среди них элементов, типичных для гидротермальных барит-свинцовых руд – Zn, As, Sr, Cd, Ba и Pb.

В пределах единой рудоносной пачки концентрации редких элементов в разных породах неодинаковы. По сравнению с "фоновыми" темно-серыми известняками средние содержания большинства элементов в светло-серых и красных известняках изменяются мало. Но, концентрации Ва возрастают более чем на порядок. Кроме того, красные известняки отличаются пониженными содержаниями V, Cu и U. Железистые отложения (гематит-кальцитовые породы и гематитовые руды) относительно "фона" обогащены Со, Ni, As, Mo, Sb и Ba, но содержат меньше U. В марганцевых рудах накапливаются преимущественно Cr, Co, Ni, Ga, As, Mo и Ba. В свою очередь две разновидности марганцевых руд отличаются друг от друга по набору микроэлементов: гаусманнитовые обогащены Zn и As, а браунитовые – Cu, Cd, Tl и Pb.

Соотношения микроэлементов отражают изменения геохимических условий формирования осадков. Так, концентрации V и U в темно-серых известняках (6.2–31.1, в среднем 14.7 г/т и 0.3–1.4, в среднем 0.7 г/т соответственно) в 2–4 раза выше, чем в красных известняках (2.5–6.6, в среднем 3.9 г/т и 0.2–0.5, в среднем 0.3 г/т соответственно). Как известно, V и U накапливаются в осадке преимущественно при восстановительном

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

типе седименто- и/или диагенеза (Tribovillard et al., 2006; Юдович, Кетрис, 2011). Следовательно, такие условия должны были реализоваться при формировании темно-серых известняков, а образование красных известняков протекало в окислительных обстановках. С этим хорошо согласуется также и распределение Ва, содержание которого в темно-серых известняках (20–588, в среднем 44 г/т) в 5–15 раз меньше, чем в красных (97–9170, в среднем 723 г/т). В восстановительных условиях соединения Ва растворимы, а в окислительных Ва реагирует с сульфат-ионом морской воды и переходит в осадок в виде барита.

Обогащение железных и марганцевых руд Со, Ni, As, Mo, Ba и др. обусловлено, скорее всего, тем, что оксиды  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , образующиеся при окислении растворенных в морской воде  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , являются прекрасными сорбентами многих микроэлементов (Nicholson, 1992; Tribovillard et al., 2006; Maynard, 2010). Соответственно изменения Eh—pH параметров водной толщи, способствующее появлению или, наоборот, растворению оксидов Fe и Mn, во многом контролируют поведение и редких элементов в осадочном цикле. Содержание редких элементов в железо- и марганценосных отложениях, как правило, существенно выше, чем в окружающих "фоновых" осадках.

Интересна неодинаковая концентрация отдельных элементов в двух минералогических типах марганцевых руд. Содержания Zn в гаусманнитовых рудах (209-3470, в среднем 2405 г/т) в 1.5-10 раз превышают аналогичный показатель для браунитовых руд (127–970, в среднем 221 г/т). Как было уже сказано, в отличие от браунитовых руд, гаусманнитовые руды формируются за счет металлоносных осадков, содержащих углеродистое органическое вещество. Более того, гаусманнитовые руды являются единственными породами месторождения Ушкатын-III, в которых присутствие былого органического вещества полтвержлено изотопным составом углерода карбонатов (Брусницын и др., 2020). Цинк – типичный биофильный элемент (микронутриент) (Morel et al., 2014). Отсюда его преимущественное накопление именно в гаусманнитовых рудах представляется вполне оправданным. В то же время Рb является токсичным элементом. Видимо поэтому концентрации Pb в гаусманнитовых рудах (1.4-622, в среднем 5.2 г/т) почти в 10 раз ниже, чем в браунитовых рудах (13.6-2170, в среднем 51.8 г/т) и любых других породах месторождения. По химическим свойствам к Рb близок Tl. Закономерно, что концентрации Tl в гаусманнитовых рудах (<0.1 г/т) минимальны среди всех изученных пород. Вместе с тем, объяснить высокие концентрации As именно в гаусманнитовых рудах (61.3-6460, в среднем 615 г/т, против 17.5–161, в среднем 40.5 г/т в браунитовых рудах) сложнее. По всей видимости, при восстановительном типе диагенеза As pearupyet с  $Mn^{2+}$ 



**Рис. 7.** Сопоставление средних концентраций элементов в породах месторождения Ушкатын-III со средними их содержаниями в верхней части континентальной земной коре (Upper crust). Левая шкала – прямое сравнение концентраций элементов  $C_i/C^{Upper crusn}$ ; правая – сравнение нормированных на алюминий концентраций элементов  $[C_i/C_{AI}] = [C_i^{nopoda}/C_{AI}^{nopoda}]/[C_i^{Upper crust}/C_{AI}^{Upper crust}]$ . Горизонтальные линии – единичные уровни: тонкая – для шкалы прямого сравнения концентраций, широкая – для нормированных на алюминий концентраций.

с образованием саркинита и других арсенатов, и тем самым фиксируется в породах. Доминирующий же при окислительном типе диагенеза Mn<sup>3+</sup> редко взаимодействует с As, и тот отчасти переходит в поровые воды и диффундирует из осадка.

Редкоземельные элементы (РЗЭ). Содержания РЗЭ во всех изученных породах низкие, сумма лантаноидов в среднем составляет от 15.3 до 38.4 г/т, что почти на порядок меньше, чем среднее содержание РЗЭ в земной коре (139.6 г/т). Во всех породах в составе РЗЭ отсутствует европиевая аномалия, значения  $Eu/Eu^* = 0.80-1.13$ , в среднем 0.87-0.98, близки к единице. Вместе с тем, каждая из пород рудоносной пачки обладает своими особенностями распределения РЗЭ (рис. 8 и 9).

Для темно-серых известняков типичен пологий спектр РЗЭ с небольшим дефицитом легких лантаноидов (La/Lu = 0.29–0.88, в среднем 0.51; La/Sm = 0.46–0.89, в среднем 0.69; Gd/Yb = 0.88– 1.38, в среднем 0.95), и небольшой отрицательной цериевой аномалией или ее отсутствием (Ce/Ce\* = = 0.50–0.98, в среднем 0.79).

Светло-серые известняки характеризуются наклонным спектром РЗЭ с явным преобладанием тяжелых лантаноидов над легкими (La/Lu = 0.21 - 0.33, в среднем 0.30; La/Sm = 0.46 - 0.63, в среднем 0.54; Gd/Yb = 0.63 - 0.86, в среднем 0.74) и, как правило, хорошо выраженной, но небольшой по значению, отрицательной цериевой аномалией (Ce/Ce\* = 0.64 - 0.95, в среднем 0.68).

В рудовмещающих красных известняках установлен дефицит легких РЗЭ (La/Lu = 0.22-0.36, в среднем 0.30; La/Sm = 0.38-0.64, в среднем 0.42; Gd/Yb = 0.77-1.20, в среднем 0.90), а также максимальные для изученного месторождения значения отрицательной цериевой аномалии (Ce/Ce\* = = 0.23-0.73, в среднем 0.44).

В гематит-кальцитовых породах в составе РЗЭ установлены небольшой недостаток легких элементов (La/Lu = 0.81–0.93, в среднем 0.71; La/Sm = 0.63-0.74, в среднем 0.70) и заметные вариации в содержании средних лантаноидов (Gd/Yb = 0.86-1.40, в среднем 1.29). Величина цериевой аномалии изменяется от небольшой отрицательной до очень слабой положительной (Ce/Ce<sup>\*</sup> = 0.63, 0.82 и 1.09, в среднем 0.85). Причем значения Ce/Ce<sup>\*</sup> положительно коррелируют с общим содержанием РЗЭ ( $r_{REE-Ce/Ce^*} = 0.99$ ).

В железных рудах в составе РЗЭ установлен отчетливый дефицит легких лантаноидов (La/Lu = = 0.52, La/Sm = 0.54) и небольшой избыток средних элементов (Gd/Yb = 1.22), цериевая аномалия не проявлена (Ce/Ce\* = 0.98).

Марганцевые гаусманнитовые руды характеризуются относительно небольшим разбросом концентраций лантаноидов, общее содержание РЗЭ в них варьирует от 25.0 до 56.5 г/т, составляя в среднем 38.4 г/т. Спектры РЗЭ этих руд представляют собой субгоризонтальные или слабона-клонные линии, чаще всего, с хорошо выраженными лантановым и гадолиниевым максимумами (La/Lu = 0.55-2.13, в среднем 1.08; La/Sm = 0.61-1.24, в среднем 1.13; Gd/Yb = 0.97-1.82, в среднем 1.43). Величины Се/Се\* изменяются от 0.53 до 1.16 (в среднем 0.89), положительная цериевая аномалия установлена в одном образце, отрицательная в четырех, еще в трех образцах аномалия отсутствует.

В браунитовых рудах установлены значительные вариации концентраций РЗЭ. Общее содержание лантаноилов здесь изменяется от 1.4 до 99.6 г/т. В подавляющем большинстве образцов этот интервал немного более узкий – от 11.7 до 99.6 г/т. Но, и в таком случае дисперсия содержаний РЗЭ в браунитовых рудах примерно в два раза выше, чем в гаусманнитовых рудах и любых других породах продуктивной пачки. Возможно, отчасти это связано с неоднородными содержаниями в браунитовых рудах главных компонентов, прежде всего, Si и Ca, присутствие которых неизбежно разбавляет концентрации микроэлементов, в том числе и лантаноидов. Показательно, что самые низкие концентрации РЗЭ установлены в образце с максимально высокими содержаниями кремния (26.7 мас. % SiO<sub>2</sub>). В составе РЗЭ браунитовых руд легкие элементы, как правило, немного преобладают над тяжелыми, но более четко в них выражены повышенные концентрации средних лантаноидов (La/Lu = 0.36-2.53, в среднем 0.75; La/Sm = 0.57 - 1.80, в среднем 0.78; Gd/Yb = 0.72 - 1.801.79. в среднем 1.31). Также как и в гаусманнитовых рудах, цериевая аномалия в браунитовых рудах может быть отрицательной, нейтральной и положительной (Ce/Ce\* = 0.44-1.40, в среднем 0.96).

В целом, усредненные спектры РЗЭ обоих типов руд очень похожи: это почти горизонтальные линии с небольшим подъемом в центральной части. Но, спектр РЗЭ браунитовых руд более пологий и не содержит лантанового максимума (рис. 9е, 9ж).

Полученные данные позволяют выявить определенные закономерности распределения РЗЭ в породах рудоносной пачки. Во всех известняках наблюдаются хорошо выраженные тенденции к уменьшению значений Се/Се\* по мере роста содержания кальция, магния и марганца. С ростом же содержания кремния значения Се/Се\*, наоборот, увеличиваются. Коэффициенты корреляции  $r_{\text{Ca-Ce/Ce}^*} = -0.49, r_{\text{Mg-Ce/Ce}^*} = -0.55, r_{\text{Mn-Ce/Ce}^*} = -0.45$ и  $r_{\rm Si-Ce/Ce^*} = 0.54$  статистически значимы с вероятностью 0.90 для выборки n = 16. Следовательно, цериевая аномалия присуща собственно карбонатной составляющей отложений. особенно обогащенной марганцем. Появление же в породе кремнистого материала отчасти нивелирует дефицит церия. Показательно также, что дефицит легких лантаноидов снижается, а отрицательная цериевая аномалия постепенно исчезает при повышении в известняках общих содержаний РЗЭ  $(r_{\text{REE-Ce/Ce}^*} = 0.68, r_{\text{Ce/Ce}^*-\text{La/Lu}} = 0.64)$  (рис. 10а–10в). Одновременно увеличиваются и относительные концентрации средних элементов, прежде всего, гадолиния ( $r_{\text{REE-Gd/Yb}} = 0.68$ ). Такие изменения типичны для осадочных пород, содержащих примесь терригенного вещества, присутствие которого, как правило, увеличивает содержания лантаноидов, но снижает величину цериевой аномалии. и нередко сопровождается ростом отношения Gd/Yb (Дуби-



**Рис. 8.** Нормированные по средним концентрациям для верхней части континентальной земной коры содержания РЗЭ в породах месторождения Ушкатын-III.

нин, 2006). Однако, прямая зависимость между содержаниями РЗЭ и элементами-индикаторами обломочного материла (Al, Ti и др.) в известняках не установлена.

Аналогичные закономерности проявлены также и в железистых отложениях (гематит-кальцитовых породах и гематитовых рудах). Марганцевые же руды отличает своя специфика. Прежде всего, в них нет корреляции между величиной цериевой аномалии и общим содержанием РЗЭ. Дефицит легких лантаноидов в марганцевых рудах заметно ниже, чем во вмещающих их породах, а большие значения в некоторых образцах отношения La/Lu связаны с высокими концентрациями собственно лантана (положительная лантановая аномалия). В большинстве анализов марганцевых руд в составе РЗЭ установлено повышенное содержание средних лантаноидов, главным образом, гадолиния. В отличии от вмещающих пород в марганцевых рудах концентрации РЗЭ положительно коррелируют с содержаниями алюминия и другими геохимическими маркерами обломочного вещества – Sc, Ti, Cr, Zr, Nb, Hf и Th. Коэффициент корреляции r<sub>Al-REE</sub> для браунитовых и гаусманнитвых руд равны 0.85 и 0.55 соответственно. Следовательно, терригенный материал был одним из источников РЗЭ в марганцевых отложениях. Однако, как хорошо видно на диаграмме REE–Al (рис. 10г), средняя величина отношения Al/REE = 1/42 в марганцевых рудах более чем в два раза превышает соответствующее значение для земной коры Al/REE = 1/18. Вероятнее всего, РЗЭ не только непосредственно входили в состав терригенного вещества, но и активно сорбирова-



**Рис. 9.** Сопоставление средних концентраций РЗЭ в породах месторождения Ушкатын-III со средними их содержаниями в верхней части континентальной земной коре. Левая шкала – прямое сравнение концентраций элементов  $C_i/C^{\text{Upper crusn}}$ ; правая – сравнение нормированных на алюминий концентраций элементов  $[C_i/C_{\text{Al}}] = [C_i^{\text{порода}}/C_{\text{Al}}^{\text{порода}}]/[C_i^{\text{Upper crust}}/C_{\text{Al}}^{\text{Upper crust}}].$ 

лись его тонкодисперсной взвесью (частицами глинистых минералов). Последняя, постепенно оседая, обогащала осадок лантаноидами.

Нормирование на алюминий показывает, что в большинстве случаев содержания РЗЭ примерно в 1.5-2.5 раза выше, чем в литогенной составляющей пород (рис. 9). Рудоносные отложения накапливают РЗЭ больше того количества, которое привносилось в осадок в составе обломочного материала. Исключение составляю только светло-серые и красные известняки, в которых "избыточные" концентрации выявляются лишь для средних и тяжелых лантаноидов. В то же время нормированные на алюминий концентрации легких элементов и, особенно, церия в этих породах, хотя и возрастают примерно на порядок, тем ни менее остаются "дефицитными". Наиболее высокие "избыточные" концентрации РЗЭ установлены в железных и марганцевых рудах. Вероятным

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

механизмом "избыточного" обогащения рудоносных отложений РЗЭ была сорбция этих элементов из морской воды (Дубинин, 2006; Maynard, 2014; Bau et al., 2014).

Как известно, состав РЗЭ морской воды зависит от окислительно-восстановительных условий, главным индикатором которых является церий (Moffett, 1990; German et al., 1991; Sholkovitz et al., 1994; Дубинин, 2006). Насыщенные кислородом воды характеризуются дефицитом легких лантаноидов и хорошо выраженной отрицательной цериевой аномалией. В аноксических обстановках недостаток легких лантаноидов в воде нивелируется, а отрицательная цериевая аномалия исчезает или сменяется на положительную аномалию. При нормальной скорости седиментации и захоронения осадки, а потом и осадочные породы, как правило, наследуют профиль распределения РЗЭ, свойственный морской воде существовавше-



**Рис. 10.** Индикаторные соотношения РЗЭ на диаграммах Ce/Ce<sup>\*</sup> – REE (a), Ce/Ce<sup>\*</sup> – (La/Lu)<sub>n</sub> (б), (Gd/Yb)<sub>n</sub> (в) и Al – REE (г). 1-7 – породы месторождения Ушкатын-III: 1-3 – известняки: 1 – темно-серые, 2 – светло-серые, 3 – красные; 4 – гематит-кальцитовые породы; 5-7 – руды: 5 – гематитовые, 6 – гаусманнитовые, 7 – браунитовые. Наклонные линии: пунктирные – регрессии для вмещающих пород, тонкие – для марганцевых руд; сплошная утолщенная на рис. (в) – соотношение среднего содержания алюминия и REE в верхней части континентальной земной коре (Upper Crust). r – коэффициент корреляции. Горизонтальные и вертикальные линии с прилегающими серыми полями соответствует значениям Ce/Ce<sup>\*</sup> =  $1.0 \pm 0.1$ , (La/Lu)<sub>n</sub> =  $1.0 \pm 0.1$  и (Gd/Yb)<sub>n</sub> =  $1.0 \pm 0.1$ .

го в тот период бассейна. Соответственно в осадках окисленных вод фиксируется отрицательная цериева аномалия, восстановленных (субоксических и аноксических) — нейтральная или положительная. Эта закономерность установлена как в безрудных, так и в железо- и марганценосных отложениях (Bau, Dulski, 1996; Planavsky et al., 2010; Maynard, 2014; Xiao ey al., 2017).

Содержание РЗЭ часто является одним из главных критериев для отнесения железо-марганцевых скоплений к гидротермальному, диагенетическому или гидрогенному генетическим типам (Дубинин, 2006; Bau et al., 2014). Гидротермальным отложениям присущи низкие содержания РЗЭ, наличие отрицательной цериевой аномалии и преобладание тяжелых лантаноидов над легкими. В диагенетических образованиях содержания лантаноидов сопоставим со средними для земной коры значениями или немного выше этого уровня, а в спектрах РЗЭ здесь обычно отсутствует или слабо проявлена отрицательная (реже положительная) цериевая аномалия. Гидрогенные конкреции или корки выделяются высокими концентрациями РЗЭ и положительной цериевой аномалией.

Рассмотренные выше закономерности позволяют проинтерпретировать особенности распределения РЗЭ в породах месторождения Ушкатын-III.

Вариации величины цериевой аномалии (от Ce/Ce\* < 1 до Ce/Ce\* ≈ 1) в темно-серых известняках ("фоновых" отложениях) могут иметь несколько объяснений. Либо эти известняки образовывались в бассейне, в придонных частях которого "нормальные" оксические обстановки периодически сменялись субоксическими. Либо карбонатные илы накапливались на относительно небольшой глубине. Именно для поверхностных вод ти-
пичны широкие вариации значений Ce/Ce\*, стабилизирующиеся с глубиной примерно 1000 м (Дубинин, 2006). Наконец, как уже отмечалось ранее, вполне вероятно, что отсутствие отрицательной цериевой аномалии в части проб обусловлено поступлением обломочного материала, эпизодически привносимого сильными штормами. Первый вариант нам кажется предпочтительней, хотя и остальные нельзя исключать.

Светло-серые и, особенно, рудовмещающие красные известняки однозначно формировались в окислительных условиях.

Главная особенность состава РЗЭ гематит-кальцитовых пород, железных и марганцевых руд – это вариации значений цериевой аномалии: от отрицательной, через нейтральную к положительной. Такие колебания Се/Се\* отражают периодические изменения окислительно-восстановительных условий накопления металлоносных осадков. Руды с Се/Се\* < 1 сопоставимы с гидротермальными отложениями, накапливающимися в окислительных обстановках. Но, в других случаях (Ce/Ce\* ≈ 1 или Ce/Ce\* > 1) спектры РЗЭ близки к данным для диагенетических железо-марганцевых корок, формирующихся на границе восстановительной и окислительной зон неконсолидированного осадка. Диагенетическим образованиям соответствуют и конфигурации спектров РЗЭ, построенные по средним концентрациям лантаноидов (рис. 9г–9ж). Однако, от диагенетических скоплений ушкатынские руды отличает почти на порядок более низкие концентрации РЗЭ. К тому же, диагенетическому происхождению изученных руд противоречат геологические условия их залегания и масштабы оруденения. Пласты железных и марганцевых руд целиком локализованы в гематитсодержащих отложениях, диагенез которых протекал в окислительных условиях, практически исключающих мобилизацию железа, марганца и РЗЭ. Большие запасы железа и марганца в рудных залежах нельзя объяснить одним лишь диагенетическим извлечением металлов из сопоставимых по размеру пластов подстилающих отложений. Диагенетическое перераспределение марганца и микроэлементов возможно только для гаусманнитовых руд, минеральный состав которых сформировался при участии органического вещества. Но, петрографические наблюдения показывают, что и в этом случае миграция элементов если и происходила, то лишь между отдельными слойками породы. Таким образом, совпадение конфигурации усредненных спектров РЗЭ изученных руд и диагенетичеких образований является случайным.

Скорее всего, состав РЗЭ железных и марганцевых руд сформировался еще на стадии седиментации металлоносных осадков. Невысокие содержания РЗЭ и наличие нейтральной или положительной цериевой аномалии характерны для марганценосных отложений, образующихся за счет ресурса металла, изначально сконцентрированного в стагнированных участках морских бассейнов. Придонные воды здесь в силу биохимических процессов лишены свободного кислорода и могут накапливать растворенный марганец, который мог поступать из разных источников: в составе гидротермальных растворов (любой природы), речного стока или из поровых диагенетических вод. Если в силу геологических причин произойдет смена восстановительных условий на окислительные, то содержащийся в анаэробной зоне растворенный марганец перейдет в осадок. Образующиеся при этом оксилы Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> сохранят присушее безкислородным обстановкам распределение РЗЭ. Соответственно такой же состав РЗЭ будет унаследован и обогащенными марганцем осадками. На классификационной диаграмме М. Бау с соавторами (Bau et al., 2014) поле составов отложений подобного генезиса специально не выделено (рис. 11). Между тем они широко распространены в природе и хорошо изучены. Такого типа руды, как правило, локализуются в обогашенных органическим вешеством осалочных породах ("черных сланцах") (Gutzmer, Beukes, 1998; Rantitsch et al., 2003; Munteanu et al., 2004; Chisonga et al., 2012; Брусницын, 2013, 2015; Wu et al., 2016; Xiao et al., 2017). Точки составов марганцевых руд месторождения Ушкатын-III на диаграмме М. Бау с соавторами располагают на границе полей гидротермальных отложений и от-

В целом, изменения в составах РЗЭ в разрезе единичного ритма рудоносной пачки свидетельствуют о смене умеренно окислительных обстановок на нейтральные при формировании безрудных карбонатных илов ("фоновых отложений") на сильно окислительные при накоплении красных рудовмещающих карбонатных отложений и, наконец, на периодические смены окислительно-восстановительных условий в период образования железо- и марганценосных осадков.

ложений стагнированных водоемов (рис. 11).

# ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Обобщение геологических и геохимических данных

Согласно существующим представлениям, железные и марганцевые руды месторождения Ушкатын-III также, как и других объектов Атасуйского рудного района, представляют собой слабометаморфизованные металлоносные отложения гидротермально-осадочного генезиса (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов и др., 1976; Рожнов, 1982; Варенцов и др., 1993). В пользу этого свидетельствую следующие данные.

Месторождение расположено в краевой части крупной рифтогенной структуры, в пределах которой оно локализовано в прогибе второго порядка, ограниченном серией конседиментационных раз-



**Рис. 11.** Соотношение концентраций неодима и величины цериевой аномалии в марганцевых отложения разных генетических типов. I–III – поля составов железо-марганцевых отложений разных генетических типов по (Bau et al., 2014): I – гидротермального, II – диагенетического, III – гидрогенного. 1-2 – марганцевые руды месторождения Уш-катын-III: 1 – гаусманнитовые, 2 – браунитовые; 3 – марганцевые руды, локализованные в черносланцевых толщах, месторождения:  $a, \delta$  – Парнокское, Полярный Урал (Брусницын, 2015) (карбонатные (a) и карбонатно-силикатные (b) руды), e – группы Пенганга, Индия (Gurzmer, Beukes, 1998), e – Оита, Восточные Карпаты, Румыния (Munteanu et al., 2004),  $\partial$  – Восточных Альп, Австрия (Rastitsch et al., 2003), e – района Нанхуан, Китай (Wu et al., 2016; Xiao et al., 2017),  $\mathcal{K}$  – Сера до Навио, Бразилия (Chisonga et al., 2012). Пунктиром показано предполагаемое поле марганцевых от ложений черносланцевых толщ, образующихся при осаждении марганца из анаэробных вод.

ломов глубинного заложения. Руды приурочены к узкому стратиграфическому интервалу непрерывной осадочной толщи. Продуктивная пачка представляет собой ритмичное чередование пластов железных и марганцевых руд с известняками. Рудные залежи имеют крупные размеры, но при этом в строении вмещающих отложений отсутствуют признаки резких изменений палеогеографических условий их накопления. В такой ситуации периодическое образование больших объемов металлоносных отложений на фоне нормально протекающего осадочного процесса, скорее всего, связано с поступлением гидротермальных растворов, просачивающихся на морское дно по зонам разломов. Другие варианты рудогенеза, реализуемые, например, за счет привноса железа и марганца речными стоками, мобилизации элементов в ходе диагенеза осадков и т.п., в данном случае маловероятны.

Для месторождений Атасуйского района гидротермальная поставка вещества подтверждается также ассоциацией железных и марганцевых руд с барит-свинцовыми и свинцово-цинковыми рудами, образующихся при явном участии металлоносных растворов. Эта ассоциация проявлена как в масштабах всего региона, так и отдельных месторождений (в частности, Ушкатын-III). Кроме того, важным аргументом является зональное строение рудных залежей относительно точечных или линейных участков конседиментационных разломов, рассматриваемых как "подводящие каналы" (Рожнов и др., 1976; Рожнов, 1982; Варен-

цов и др., 1993). Так, на Восточно-Жайремском, Западно-Жайремском и Западно-Каражальском месторождениях железо-марганцевые отложения образуются на некотором удалении от разломов, причем распределение элементов согласуется с их геохимической подвижностью: железо накаливается на меньшем расстоянии от разломов, а марганец — на большем. В результате генеральная зональность (кольцевая или линейная) рудных тел выглядит следующим образом: разлом → железистые отложения (руды) → марганцевые отложения (руды). На Жайремских месторождениях известняки с пластами железных и марганцевых руд разделены интервалами глинисто-кремнисто-карбонатного флиша с барит-полиметаллическим оруденением. Последнее также имеет зональное строение: по мере удаления от разлома баритовые руды замещаются барит-свинцовыми, а те в свою очередь свинец-цинковыми, а затем цинковыми. При этом центры зональности железо-марганцевых и барит-полиметаллических отложений в плане совпадают, что свидетельствует о генетическом родстве гидротермальных систем, продуцирующих разные типы оруденения (Рожнов и др., 1976; Рожнов, 1982).

Зональное строение рудоносных отложений установлено и на месторождении Ушкатын-III. Но, здесь оно имеет свои особенности. Разрез рудоносной пачки делится на две части, разделенных мощным пластом известняков, местами перекрываемом потоком базальтов. В нижней части

разреза в направлении с севера-востока на югозапад происходит смена рифогенных известняков, несущих прожилково-вкрапленное баритсвинцовое оруденение, на органогенно-детритовые известняки, содержащих пласты железных и марганцевых руд. Барит-свинцовые руды приурочены к зоне конседиментационного разлома, а железо-марганцевые локализованы на удалении от него. На этом же стратиграфическом уровне с севера на юг железистые отложения сменяются марганцевыми. В целом зональность нижней части рудоносной пачки месторождения Ушкатын-III представляет собой усеченный в отношении цинка и совмещенный в одном горизонте вариант зональности Жайремских месторождений. Обшим для всех месторождений является развитие барит-свинцового оруденения непосредственно в зоне разлома, а железо-марганцевого на расстоянии от него. В верхней части разреза рудоносной пачки месторождения Ушкатын-III присутствуют только железные и марганцевые руды. Зональность здесь прослеживается лишь в строении отдельных залежей, в которых железные руды по разрезу и/или латерали сменяются марганцевыми.

Таким образом, представления о гидротермальных растворах, как источниках марганца, железа и других элементов имеют убедительные геологические обоснования. Полученные нами материалы помогают реконструировать процессы, происходящие в областях разгрузки гидротерм и накопления рудного вещества. Механизм образования барит-свинцовых руд рассмотрен в работах предыдущих исследователей (Скрипченко, 1989). Поэтому мы остановимся на условиях формирования железо- и марганценосных отложений.

Геологические и геохимические данные показывают, что также, как и на месторождениях Жайремской группы, барит-свинцовое и железомарганцевое оруденение месторождения Ушкатын-III, вероятнее всего, являются продуктами развития единой гидротермальной системы. На ранних этапах формирования месторождения Ушкатын-III оба типа оруденения развиваются синхронно: барит-свинцовое образуется в местах просачивания растворов через рифогенные постройки, а железное и марганцевое – на удалении от устья гидротерм, за счет вещества, рассеянного в водной толще. Об этом свидетельствуют, вопервых, локализация по крайней мере части железных и марганцевых руд на латеральном продолжении рифогенных известняков с баритсвинцовой минерализацией. Во-вторых, высокие концентрации во всех породах марганценосной пачки, в то м числе в разделяющих рудные залежи темно-серых известняках ("фоновых" отложениях), элементов, типичных для барит-полиметаллических руд (Zn, As, Cd, Sb, Ba, Pb и др.). В-третьих, равномерное распределение в породах микроэлементов и соответственно содержащих их минералов. Если бы барит-свинцовая минерали-

зация была бы поздней по отношению к железомарганцевой, как это предполагали первые исследователи месторождения (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982), то трудно объяснить, почему обогащение редкими элементами происходило не по отдельным тектоническим нарушениям, а по всему объему уже сформировавшейся рудоносной пачки. На поздних этапах развития месторождения образовывались только железо- и марганценосные отложения. Это может быть связано либо с тем, что состав и, скорее всего, температура гидротермальных растворов со временем изменялись, либо с тем, что из-за трансгресии моря и отмирании рифогенных построек исчезли условия для локального осаждения бария и свинца.

Месторождение Ушкатын-III характеризуется высокой концентрацией оруденения на единицу площади. Месторождение занимает небольшую территорию, но по запасам марганцевых руд относится к категории крупных. Образование больших объемов металлоносных отложений требует не только интенсивной поставки марганца, железа и других элементов, но и эффективной, длительно существующей, ловушки для рудного вещества. Согласно геологическим данным, такой ловушкой являлся относительно замкнутый участок морского бассейна, приуроченного к тектонической депрессии в борту рифтогенной системы. Об этом свидетельствует залегание рудных тел пределах хорошо выраженной локальной грабен-синклинали.

Важная особенность рудоносной пачки – ее флишоидная структура с расположением железои марганценосных залежей на нескольких стратиграфических уровнях, отражающая цикличные изменения условий седиментогенеза. Причем изменяются как гидродинамические, так и физикохимические параметры. Однородное строение пластов разделяющих рудные залежи темно- и светло-серых известняков в совокупности с микрозернистыми тонкослоистыми текстурами этих пород, указывают на то, что накопление "фоновых" карбонатных илов проходило преимущественно в спокойной гидродинамической среде на удалении от источников грубообломочного материала (береговой линии). Состав РЗЭ в серых известняках свидетельствуют о вариациях окислительно-восстановительных параметров придонных вод, но при преобладании умеренно окислительных (субоксических) обстановок. Вместе с тем присутствие в породах сульфидов железа, цинка и свинца, а также следов ОВ (Сорг), большие концентрации V и U являются индикаторами восстановительного типа диагенеза. Сочетание подобных характеристик типично для осадков глубокого шельфа.

По сравнению с пластами серых известняков рудные залежи имеют более сложное внутреннее строение, а в слагающих их породах доминируют

неоднородно-полосчатые, "узловато"-волнистые текстуры. Строение металлоносных отложений обусловлено меняюшейся линамикой поступления в осадки карбонатного, силикатного (биогенного, обломочного), рудного и органического вещества. Образование красных известняков основного объема залежей происходило в резко окислительной (оксической) обстановке. Признаками этого служат присутствие гематита, повышенные концентрации Mn и Ba, при низких содержаниях V и U, хорошо выраженная в составе РЗЭ отрицательная цериевая аномалия. Окислительные условия являются также обязательными для седиментации железо- и, особенно, марганценосных отложений. При этом, судя по спектрам РЗЭ в рудах, изначально по крайней мере часть железа и марганца были растворены в восстановительных (субоксических) водах.

Причин периодических изменений условий образования осадков может быть несколько: трансгрессии и регрессии моря, усиление и ослабление гидротермальных деятельности, ледниковые циклы, апвеллинг глубинных вод и т.п. С учетом геологических данных наиболее вероятными представляются первые два варианта.

Разрез рудоносной пачки в целом имеет трансгрессивный характер. Но, общее повышение уровня моря, по всей видимости, сопровождалось менее продолжительными периодами его снижения. Сероцветные отложения соответствуют максимальной глубине бассейна, в котором тонкозернистые илы накапливались ниже базиса штормовых волн, а в придонных водах за счет биохимических реакций иногда возникал дефицит растворенного кислорода. Красноцветные породы, напротив, маркируют снижение уровня моря. В эти периоды атмосферный кислород насыщал воду на всю глубину водоема, а движение водной массы сказывалось на неоднородном слоистом строении осадков и повышенном содержании в них обломочного материала (концентрации Al в красных известняках выше, чем в темно-серых).

Влияние гидротермальных процессов проявлялось в том, что они привносили в морской бассейн двухвалентные железо и марганец. При окислении железа до Fe<sup>3+</sup>, а марганца до Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> и переводе этих элементов в твердые фазы (оксиды) расходовался содержавшийся в воде свободный кислород. Если это происходит в изолированной части морского бассейна с ограниченной вертикальной циркуляцией воды, то, начиная с определенной глубины, здесь развиваются субоксические обстановки, а осаждение оксидов марганца прекращается. Соответственно при затухании гидротермальной деятельности состав морской воды постепенно возвращался к исходному оксическому состоянию, способствующему осаждению оксидов марганца.

Итак, в замкнутой акватории благоприятные для накопления марганценосных отложений окислительные условия, реализуются либо при снижении уровня моря, либо при ослаблении гидротермальной деятельности. Оба эти процесса могли быть вызваны общими причинами, скорее всего, периодическими тектоническими движениями в фундаменте рифтогенной структуры. Но, могли развиваться и независимо друг от друга. В любом случае результирующая двух (или нескольких) периодических процессов будет иметь ритмичную структуру, для осадочных толщ флишоидное строение.

Преимущественное концентрирование железа и марганца в составе гематита, браунита и гаусманнита указывает на оксидную форму накопления металлов в исхолных осалках (в виле гётита, вернадита, тодорокита, бернессита, фероксигита и др.), как это чаще всего имеет место в современном океане. Дальнейшие постседиментационные преобразования металлоносных отложений контролировались содержанием в них органического вещества (ОВ). Гаусманнитовые руды формируются за счет осадков, содержащих ОВ. а браунитовые и гематитовые – практически лишенных его (Брусницын и др., 2020). Обогащение металлоносных осадков ОВ возможно в нескольких случаях. Во-первых, это происходит вблизи гидротермальных источников, геохимическая обстановка вокруг которых способствует зарождению биологического сообщества, в то время как на удалении от зон разгрузки гидротерм биологическая продуктивность среды резко снижается (Биология ..., 2002; Галкин, 2002; Экосистемы ..., 2006). Во-вторых, преимущественное накопление ОВ наблюдается в относительно мелководных частях бассейнов на небольшом удалении от береговой линии. Локализация гаусманнитовых руд главным образом в северной части месторождения Ушкатын-III, примыкающей к зоне конседиментационного разлома и рифогенным известнякам согласуется с обоими отмеченными условиями. Неоднородные текстуры гаусманнитовых руд и стабильно высокие концентрации в них марганца также характерны для отложений из зон разгрузки гидротерм. В тоже время браунитовые руды отличает однообразное строение, но широкие вариации химического состава, прежде всего, содержаний марганца и главных элементов вмещающих известняков - кальция и кремния. Подобные отложения представляют собой дистальные фации осадков, образующиеся на удалении от гидротермальных сипов, при медленной седиментации рудного вещества, рассеянного в водной массе и частичном смешении его с "фоновыми" осадками. Разное содержание ОВ предопределило неодинаковые концентрации в марганцевых рудах некоторых микроэлементов, в частности, Zn и As.

В строении отдельных рудных залежей железо и марганец тесно ассоциируют, но при этом оба металла четко отделены друг от друга: каждый из них обогащает смежные, но самостоятельные пласты. Это возможно в случае, когда физико-химические условия придонных вод изменялись постепенно, без резких перепадов температур, Eh, pH и других параметров.

Важно также отметить, что марганцевые руды месторождения Ушкатын-III обогащены большим набором редких элементов (Co, Ni, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb и др.), в том числе типичных для гидротермальных или гидротермально-осадочных сульфидных руд цветных металлов. Высокие концентрации этих же и некоторых других элементов характерны и для марганцевых руд ряда других месторождений. Например, района Валь Феррера (Val Ferrera) в Альпах, Швейцария (Brugger, Giere, 2000), Сьюгруван (Sjogruvan) в Швеции (Holtstam, Mansfeld, 2001), Кунимияма (Kunimiyama) на острове Сикоку, Япония (Kato et al., 2005), Вани (Vani) на острове Милос, Греция (Liakopoulos et al., 2001; Glasby et al., 2005; Papavassiliou et al., 2017), Дурновского, Восточный Салаир, Россия (Брусницын, Стрекопытов, 2010). Для многих из перечисленных объектов предполагается, что марганцевые руды и руды цветных металлов являются продуктами эволюшии единых гидротермальных систем: основная масса цветных металлов осаждается в сульфидной форме из высокотемпературных растворов на некоторой глубине от земной поверхности, а марганца в оксидной форме из низкотемпературных растворов, достигших морского дна. Особенность же месторождения Ушкатын-III состоит в образовании залежей барит-свинцовых и части железомарганцевых руд на одном стратиграфическом уровне, и в непосредственной близости друг от друга.

Таким образом, модель генезиса рудоносных отложений должна учитывать совокупность геологических и геохимических данных: единый гидротермальный источник как железа и марганца, так и микроэлементов (Zn, As, Cd, Sb, Ba, Pb и др.), накопление рудного вещества в пределах относительно изолированного участка морского бассейна (впадины-ловушки), периодические изменения физико-химических параметров водной массы, различный состав металлоносных отложений в верхней и нижней частях рудоносной пачки.

#### Модели накопления рудоносных отложений

В основу существующих представлений об образовании месторождений железа и марганца положены наблюдения над поведением этих элементов в различных областях современного океана. При этом для разных геологических обстановок предлагаются разные варианты рудогенеза (Рой, 1986; Force, Cannon, 1988; Frakes, Bolton, 1992; Calvert,

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

Pedersen, 1996; Gutzmer, Beukes, 1998; Holtstam, Mansfeld, 2001; Брусницын, 2013, 2015; Maynard, 2014; Papavassiliou et al., 2017; Ossa et al., 2018). Учитывая современные наработки и опираясь на изложенные выше геологические и геохимические данные, мы предлагаем следующий механизм формирования рудоносных залежей месторождения Ушкатын-III (рис. 12).

Несущие большой набор элементов (Mn, Fe, Zn, As, Sr, Y, Mo, Cd, Sb, W, Tl, Pb и др.) гидротермальные растворы просачивались на дно относительно замкнутого морского бассейна по конседиментационному разлому, ограничивающему уступ шельфа. Здесь в обстановки мелководья, непосредственно в зоне разлома, происходило формирование рифовых построек, внутри которых благодаря биогенным реакциям сульфат-релукции создавался сульфат-сульфидный геохимический барьер, на котором в форме барита и галенита осаждалась значительная часть бария и свинца. Другая же часть этих элементов, а также железо, марганец, цинк, мышьяк и др. поступала в водную толщу. Замкнутый характер акватории препятствовал полному рассеянию рудных элементов и способствовал переходу их в осадок.

На ранних этапах в условиях небольших глубин в насыщенных кислородом водах неизбежно происходило окисление сначала железа, а затем марганца, и осаждение оксидов  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  соответственно на меньшем и большем расстояниях от зоны просачивания растворов на морское дно (рис. 12а, 12б). Но, таким путем в осадок переводился не весь привнесенный гидротермами марганец. Какое-то количество оксидов марганца сохранялось в воде в виде тонкодисперсной взвеси. В окислительных условиях оксиды марганца постепенно оседали на большой территории, обогащая марганцем "фоновые" карбонатные осадки. Однако, если в отдельных депрессиях создавалась восстановительная (субоксическая) обстановка, то там марганец снова переходил в растворенное состояние. Чем продолжительней сохранялись субоксические условия, тем больше растворенного марганца аккумулировалось в придонных водах. Снижение уровня моря и связанное с этим поступление кислорода в придонную часть водоема приводило к окислению и осаждению накопившегося во впадинах марганца. Насыщение придонных вод кислородом четко фиксируется по появлению во вмещающих породах (красных известняках) гематита и большим значениям отрицательной цериевой аномалии. В тоже время сами марганцевые руды и ассоциирующие с ними железистые отложения несут геохимические признаки исходного накопления растворенных Mn<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> в застойных водах. Кроме того, образование больших объемов оксидов марганца должно было приводить к кратковременному поглощению свободного кислорода, созданию субоксических условий и. следовательно, торможению появлению новых порций оксидов. Но, дефицит кислорода быстро нивелировался за счет его диффузии из приповерхностных вод.

Дальнейшая трансгрессия моря привела к отмиранию рифогенных построек и захоронению их под толщей молодых органогенно-детритовых карбонатных отложений. Однако, гидротермальная система продолжала функционировать. Причем состав растворов, скорее всего, эволюционировал в сторону снижения температур, концентраций бария и цветных металлов. Нельзя исключать, что отложение бария и свинца какое-то время еще продолжалось в порово-трещинном пространстве погребенного рифта, но прямых доказательств этого не получено. На поверхности же морского дна рудные скопление бария и свинца не образовывались, эти и другие редкие элементы рассеивались по акватории. Продуктами рудоносного процесса на данном этапе являлись исключительно железо- и марганценосные осадки.

В относительной замкнутых бассейнах на больших глубинах в спокойной гидродинамической обстановке состав придонных вод во многом контролировался гидротермальными процессами (рис. 12в, 12г). На стадиях активной гидротермальной деятельности во впадинах дна создавалась специфическая геохимическая обстановка, промежуточная по своим параметрам (*T*. pH. Eh. и др.) между растворами и морской водой. Поступающее с растворами железо в придонной воде окислялось, переходило в твердое состояние и осаждалось на большой площади дна, где, частично смешивалось с "фоновыми" отложениями. В результате образования больших масс оксидов железа в морской воде снижалось концентрация кислорода, что способствовало удержанию марганца в растворенном виде. Со временем количество растворенного марганца увеличивалось, он мог частично мигрировать выше редокс-уровня, где при наличии геоморфологических ловушек обогащать осадки оксидами Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> вплоть до образования рудных скоплений. Но, основная масса марганца, по всей видимости, удерживалась в растворенной форме в субоксических придонных водах. На стадиях затухания гидротермальной деятельности находящиеся во впадинах воды из-за неминуемого разбавления морской водой теряли способность удерживать растворенный марганец и тот, окисляясь, переходил в осадок. С началом нового гидротермального цикла процесс повторялся.

Таким образом, марганценосные отложения месторождения Ушкатын-III формируются разными способами: за счет прямого накопления оксидов марганца в оксических преимущественно мелководных условиях и путем предварительной концентрацией растворенного металла в субоксических придонных водах в относительно глубоководных участках дна и последующего перевода его в осадок. Второй способ представляется доминирующим. Максимумы накопления марганца не обязательно совпадают с пиками гидротермальной активности. Наоборот, именно затухание гидротермальных процессов часто способствует осаждению марганца. В тоже время химический состав "фоновых" карбонатных отложений с высокими ("избыточными") содержаниями Mn, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sb, Pb и других элементов не исключает возможности их селиментации в периолы гидротермальной активности. В любом случае, образование рудоносных отложений контролируется не только поставкой металла, но, главным образом, гидрохимическими параметрами придонных вод.

Главным дискуссионным вопросом в рассмотренной модели является природа рудообразующих растворов. Предыдущие исследователи полагали, что гидротермальные системы, зарождались в фундаменте рифтогенной структуры и связанны с магматическими очагами, питавшими синхронный с осадконакоплением вулканизм (Рожнов, 1982; Варенцов и др., 1993). Не оспаривая принципиальную возможность такого сценария, тем ни менее отметим, что по многим признакам месторождение Ушкатын-III сопоставимо с объектами SEDEX (sedimentary exhalative) типа. К таковым признакам относятся (Wilkinson, 2014): локализация рудных залежей в пределах рифтогенной структуры; трансгрессивный тип мощного осадочного разреза с красноцветными континентальными отложениями в основании и морскими глинисто-кремнисто-карбонатными породами в верхней части; ограниченное развитие в районе магматических пород; приуроченность месторождений к осадкам узкого возрастного

**Рис. 12.** Модели генезиса металлоносных отложений нижней (а), (б) и верхней (в), (г) частей рудоносной пачки. (а) – фаза активной гидротермальной деятельности в условиях мелководного бассейна, накопление марганценосных отложений ( $MnO_2$  I) в оксических условиях на удалении от "подводящего канала", концентрирование растворенного марганца во впадинах с субоксическими условиями; (б) – снижение уровня моря, насыщение кислородом придонных вод и осаждение растворенного в них марганца ( $MnO_2$  II), гидротермальные процессы могли продолжаться или были приостановлены (как показано на рисунке); (в) – фаза активной гидротермальной деятельности в условиях глубоководного бассейна, осаждение марганца на приподнятых участка дна выше редокс-границы ( $MnO_2$  II), концентрирование растворенного марганца во впадинах с субоксическими условиями; (г) – прекращение гидротермальных процессов, насыщение придонных вод кислородом и осаждение растворенного в них марганца с субоксическими условиями; (г) – прекращение гидротермальных процессов, насыщение придонных вод кислородом и осаждение растворенного в них марганца в с субоксическими условиями; (г) – прекращение гидротермальных процессов, насыщение придонных вод кислородом и осаждение растворенного в них марганца ( $MnO_2$  II). *1* – "фоновые" органогенно-детритовые карбонатные отложения, *2* – рифогенные постройки с прожиково-вкрапленным барит-свинцовым оруденением, *3* – ожелезненные продукты разрушения рифогенных отложений (известковые песчаники, алевролиты и бречии), *4* и *5* – металлоносные отложения: *4* – железистые, *5* – марганцевые; *6* – уровень редокс-барьера для марганца: ниже лини марганца сохраняется в растворе, выше – переходит в твердые фазы (оксиды).



интервала; стратиформный характер залегания рудных тел; отсутствие околорудных изменений вмещающих пород; тяготение месторождений к зонам конседиментационных разломов; наличие руд цветных металлов (в силу традиций для аналогичных по условиям залегания Fe-Mn месторождений термин SEDEX используется редко). По современным представлениям месторождения SEDEX типа формируются преимущественно за счет растворов, циркулирующих в осадочных толщах, а вклад магматических процессов, если и проявлен, то сводится к поставке тепла, активизировавшего гидротермальную систему (Кисляков, Щеточкин, 2000; Robb, 2005; Холодов, 2006; Wilkinson, 2014). Мы полагаем, что подобные воззрения вполне могут быть применимы и к месторождениям Центрального Казахстана. Но, этот вопрос нуждается в дальнейшей проработке.

Как отмечали еще предыдущие исследователи, среди возможных современных аналогов к месторождениям Атасуйского типа ближе всего металлоносные осадки впадин Красного моря (Варенцов и др., 1993). Эти объекты роднят приуроченность к рифтогенным структурам, локализация оруденения в пределах относительно замкнутых впадин-ловушек, ассоциация полиметаллических и железо-марганцевых отложений, терригенно-карбонатный тип рудовмещающих отложений при ограниченном развитии вулканогенных пород, гидротермальный источник металлов. Но, вместе с тем, есть и существенные различия. В частности, месторождение Ушкатын-III отличается от красноморских отложений по следующим параметрам. Рудоносные илы Красного моря образуются в глубоководных депрессиях (глубиной до 2850 м) осевой части рифта, в то время как для месторождения Ушкатын-III реконструируются прибрежные, относительно мелководные обстановки. Сульфидные отложения Красного моря обогащены как свинцом, так и цинком, а барит-свинцовые руды Ушкатына-Ш практически лишены цинка. Осадки впадин Красного моря характеризуются высокими содержаниями меди: в среднем от 45 г/т в "фоновых" карбонатных илах до 430-1060 и 8810 г/т в железо-марганцевых и сульфидных отложениях соответственно (Бутузова, 1998). Во вмещающих породах и рудах месторождения Ушкатын-III средние концентрации меди, как минимум, в 20 раз ниже. Таким образом, металлоносные отложения Красного моря и месторождения Ушкатын-III не являются полными аналогами. Тем ни менее, предложенные для Красного моря механизмы накопления марганца в пределах относительно изолированных впадин за счет периодического изменения физико-химических параметров придонных вод (Бутузова, 1998; Гурвич, 1998), принципиально сходны с рассмотренными в настоящей статье моделями образования месторождения Ушкатын-III.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Месторождение Ушкатын-III представляет собой уникальный пример стратиформных объектов, локализованных в слабо метаморфизованных осадочных толщах, сочетающих в пределах общей карбонатной пачки крупные залежи барит-свинцовых, железных и марганцевых руд. Геологические и геохимические данные показывают, что генезис обеих типов руд связан, скорее всего, с развитием единой гидротермальной системы. Руды образуются вблизи или на поверхности морского дна: барит-свинцовые — в местах просачивания растворов через рифогенные постройки, а железные и марганцевые — на удалении от устья гидротем, за счет вещества, рассеянного в водной толще.

Уникальность месторождения Ушкатын-III обусловлена сочетанием нескольких независимых генетических условий: интенсивном и продолжительном развитии рудоносной гидротермальной системы; разгрузке растворов в пределах относительно небольшой впадины-ловушки: наличии на смежных территориях разных типов геохимических барьеров (сульфат-сероводородный барьер внутри рифогенных построек – для барит-свинцового оруденения, и кислородный барьер в изолированных морских впадинах – для железо-марганцевого); спокойной гидродинамической обстановке в глубоководной части бассейна и относительно медленная скорость накопления "фоновых осадков", благоприятствующие седиментации металлоносных отложений.

Авторы выражают благодарность председателю правления АО "Жайремский ГОК" (поселок Жайрем, Республика Казахстан) А.Ю. Бурковскому и геологам этого предприятия В.А. Волкову, О.А. Муратову, А.Н. Абдельмановой, Ж.Ж. Акимееву, К.А. Акшаловой, А.С. Бурханову, Р.Б. Иваковой, Г.К. Турлыновой за содействие в реализации полевых исследований.

Исследования выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета "Рентгенодифракционные методы исследования", "Микроскопии и микроанализа" и "Геомодель".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Биология гидротермальных систем (2002) (Отв. ред. А.В. Гебрук). М.: Изд-во Института океанологии РАН, 544 с.

Брусницын А.И. (2007) Ассоциации марганцевых минералов как индикаторы фугитивности кислорода при метаморфизме металлоносных отложений. *Геохимия*. (4), 345-363.

Brusnitsyn A.I. (2007) Associations of Mn-bearing minerals as indicator of oxygen fugacity during the metamorphism of metalliferous deposits. *Geochem. Int.* **45**(4), 345-363.

Брусницын А.И. (2013) Геохимия и модель формирования рудоносных отложений Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал). Геохимия. (8), 690-716.

Brusnitsyn A.I. (2013) Geochemistry and Genetic Model of the Ore\_Bearing Sediments of the Parnok Ferromanganese Deposit, Polar Urals. *Geochem. Int.* **51**(8), 623-645.

Брусницын А.И. (2015) Парнокское марганцевое месторождение, Полярный Урал: минералогия, геохимия и генезис руд. СПбГУ: Институт наук о Земле, 116 с.

Брусницын А.И., Стрекопытов С.В. (2010) Минералогия и геохимия рудоносных отложений Дурновского месторождения. *Металлогения древних и современных океанов-2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур.* Миасс: ИМин УрО РАН, 90-97.

Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В. (2018) Генетическая минералогия марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан. Металлогения древних и современных океанов – 2018. Вулканизм и рудообразование (Отв. ред. В.В. Масленников, И.Ю. Мелекесцева). Миасс: ИМин УрО РАН, 67-70.

Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. (2020) Изотопный состав ( $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О) и генезис марганценосных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казпхстан. Литология и полезные ископаемые. (6), 522-548.

Бузмаков Е.И., Щибрик В.И., Рожнов А.А., Середа В.Я., Радченко Н.М. (1975) Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан). *Геология рудных месторождений.* (1), 32-46.

Бузмаков Е.И., Шибрик В.И. (1976) Стратиграфия и литология фаменских и турнейский отложений Атасуйского рудного района. *Советская геология*. (2), 61-79.

Бутузова Г.Ю. (1998) Гидротермально-осадочное рудообразование в рифтовой зоне Красного моря. М.: Геос, 312 с. Варенцов И.М., Веймарн А.Б., Рожнов А.А., Шибрик В.И., Соклова А.Л. (1993) Геохимическая модель формирования марганцевых руд фаменского рифтогенного бассейна Казахстана (главные компоненты, редкие земли, рассеянные элементы). Литология и полез. ископаемые. (3), 56-79.

Веймарн А.Б. (1982) Железо-марганцевые месторождения фамена Центрального Казахстана. Геология и геохимия марганца (Отв. ред. И.М. Варенцов). М.: Наука, 122-127.

Веймарн А.Б., Милановский Е.Е. (1990) Фаменский рифтогенез на примере Казахстана и некоторых других регионов Евразии. Статья 1. *Бюлл. МОИП. Отд. геол.* (4), 34-47.

Галкин С.В. (2002) Гидротермальные сообщества мирового океана. М.: ГЕОС. 197 с.

Гурвич Е.Г. (1998) *Металлоносные осадки Мирового океана*. М.: Научный Мир. 340 с.

Дубинин А.В. (2006) Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука. 359 с.

Жайремский горно-обогатительный комбинат. Годовой отчет за 2015 год. (2015) Издательство АО ЖГОК: 103 с.

Калинин В.В. (1982) Метаморфизм в марганцевых и железо-марганцевых рудах месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан). Геология и геохимия марганца (Отв. ред. И.М. Варенцов). М.: Наука, 122-127.

Калинин В.В. (1985) Комплексные железо-марганцевые и цинк-свинец-баритовые руды месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан). Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения (Отв. ред. И.В. Витовская). М.: Наука, 5-64.

Калинин В.В., Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Середа В.Я., Щибрик В.И. (1984) Вещественный состав руд и генетические особенности месторождений Ушкатынского рудного поля. Марганцевое рудообразование на территории СССР (Отв. ред. Д.Г. Сапожников). М.: Наука, 131-137.

Каюпова М.М. (1974) Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, 232 с.

Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н. (2000) Гидрогенное рудообразование. М.: ЗАО "Геоинфоммарк", 611 с.

Коробкин В.В., Буслов М.М. (2011) Тектоника и геодинамика западной части Центрально-Азиатского складчатого пояса (палеозоиды Казахстана). *Геология и геофизика*. (12), 2032-2055.

Митряева Н.М. (1979) Минералогия барито-цинковосвинцовых руд месторождений Атасуйского района. Алма-Ата: Наука, 219 с.

Перельман А.И. (1989) *Геохимия*. М.: Высшая школа, 528 с.

Рожнов А.А. (1967) О геолого-генетических особенностях марганцевого оруденения западной части Джаильминской мульды и месте марганцевого оруденения в ряду проявлений железа и полиметаллов района. Марганцевые месторождения СССР (Отв. ред. Д.Г. Сапожников). М.: Наука, 311-324.

Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Манухин Н.К., Щибрик В.И. (1976) О зональности отложений железных и марганцевых руд Атасуйских месторождений (Центральный Казахстан). Геология рудных месторождений. (3), 23-32.

Рожнов А.А. (1982) Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чиатурского типов. Геология и геохимия марганца (Отв. ред. И.М. Варенцов) М.: Наука, 116-121.

Рой С. (1986) Месторождения марганца. Пер. с англ. Е.Г. Гурвича и др. (Под ред. В.Н. Холодова). М.: Мир, 520 с. Скрипченко Н.С. (1989) Прогнозирование месторождений цветных металлов в осадочных породах. М.: Недра, 207 с.

Справочное пособие по стратиформным месторождениям (1990) (Под ред. Л.Ф. Наркелюна, А.И. Трубачева). М.: Недра, 391 с.

Холодов В.Н. (2006) Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, 608 с.

Щерба Г.Н. (1964) Некоторые особенности изучения месторождений атасуйского типа. *Известия АН КазССР*. Серия геологическая. (5), 15-33.

Щерба Г.Н. (1967) Месторождения атасуйского типа. *Геология рудных месторождений*. (5), 106-114.

Экосистемы атлантических гидротерм (2006) (Отв. ред. М.Е. Виноградов, А.Л. Верещалка). М.: Наука, 348 с. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2014) Геохимия марганца. Сыктывкар: Геопринт, 540 с.

Atlas of Mineral deposit models of the Republic of Kazakhstan (2004) (Eds. Daukeev S.Zh., Uzhkenov B.S., Bespaev Kh.A., Miroshnichenko L.A., Mazurov A.K., Sayduakasov M.A.). Almaty: Printing House "Center for geoinformation of the MF RK", 141 p.

Bau M., Dulski P. (1996) Distribution of yttrium and rareearth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal supergroup, South Africa. *Precambrian Res.* **79**, 37-55

Bau M., Scmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. (2014) Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules on rare earth elements and yttrium. *Chem. Geol.* **381**, 1-9.

Brugger J., Giere R. (2000) Origin and distribution of some trace elements in metamorhhosed Fe–Mn deposits, Val Ferrera, Eastern Swiss Alps. *Can. Miner.* **38**, 1075-1101.

Brumsack H.-J. (2006) The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Creataceous black shale formation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* (232), 344-361.

Calvert S.E., Pedersen T.F. (1996) Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganiferous black shale. *Econ. Geol.* **91**, 36-47. Chisonga B.C., Gutzmer J., Beukes N.J., Huizenga J.M. (2012) Nature and origin of the protolith succession to the paleoproterozoic Serra do Navio manganes deposit, Amapa province, Brazil. *Ore Geol. Rev.* **47**, 59-76.

Force E.R., Cannon W.F. (1988) Depositional model for shallow-marine manganese deposits around black shale basins. *Econ. Geol.* **83**, 93-117.

Frakes L., Bolton B. (1992) Effects of oceanic chemistry, sea level, and climate on the formation of primary sedimentary manganese ore deposits. *Econ. Geol.* **87**, 1207-1217.

Frondel C., Baum J. (1974) Structure and mineralogy of the Franklin zinc-iron-manganese deposit, New Jersey. *Econ. Geol.* **69**, 157-180.

German C.R., Holliday B.P., Elderfield H. (1991) Redox cycling of rare earth elements in suboxin zone of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 3553-3558.

Glasby, G.P., Paravassiliou, C.T., Mitsis, J., Valsami-Jones, E., Liakopoulos, A., and Renner R.M. (2005) The Vani manganese deposit, Milos Island. Greece: fossil stratabound Mn-Ba-Pb-Zn-As-Sb-W-rich hydrothermal deposit, in Fytikas, M., and Vougioukalakis, G. (eds.). *The South Aegean active volcanic arc*: Amsterdam, Elsevier, P. 255-291

Gutzmer J., Beukes N.J. (1998) The manganese formatiom of the Neoproterozoic Penganga Group, India – revision of an enigma. *Econ. Geol.* **93**, 1091-1102.

Holtstam D., Mansfeld J. (2001) Origin of a carbonatehosted Fe–Mn–(Ba–As–Pb–Sb–W) deposit of Langbantype in central Sweden. *Miner. Deposit.* **36**, 641-657.

Huebner J.S. (1967) Stability relation of minerals in the system Mn-Si-C-O. Ph. D. Thesis. Baltimore, USA: The Johns Hopkins University, 279 p.

Kato Y., Fujinaga K., Nozaki T., Osawa H., Nakamura K., Ono R. (2005) Rare Earth, Major and Trace elements in the Kunimiyama ferromanganese deposit in the Northen Chichibu Belt, Central Shikoku, Japan. *Res. Geol.* **55**, 291-299. *Langban, the Mines, their Minerals, History and Explorers* (1999). (Eds. Holtstam D., and Langhof J.) Stockholm: Raster Forlag, 215 p.

Li Y.-H., Schoonmaker J.E. (2003) Chemical composition and mineralogy of marine sediments. *Treatise on Geochemistry. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks*. Amsterdam: Elsevier. 7, 1-35.

Liakopoulos A., Glasby G.P., Papavassiliou C.T., Boulegue J. (2001) Nature and origin of the Vani manganese deposits, Milos, Greece: an overview. *Ore Geol. Rev.* **18**, 181-209. Maynard J.B. (2010) The chemistry of manganese ores through time: a signal of increasing diversity of earth-sufface environment. *Econ. Geol.* **105**, 535-552.

Maynard J.B. (2014) Manganiferous sediments, rocks ana ores. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier: Amsterdam. **9**, 327-349.

Moffet J.W. (1990) Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature*. **345**(6274), 421-423.

Morel F.M.M., Milligan A.J., Saito M.A. (2014) Marine bioinorganic chemistry: the role of trace metals in the oceanic cycles of major nutrients. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier: Amsterdam. **8**, 123-150.

Munteanu M., Marincea S., Kasper H.U., Zak K., Alexe V., Trandafir V., Saptefrati G., Mihalache A. (2004) Black chert-hosted manganese deposits from the Bistritei Mountains, Eastern Carpathians (Romania): petrography, genesis and metamorphic evolution. *Ore Geol. Rev.* 24, 45-65.

Nicholson K. Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. *Econ. Geol.* **87**, 1253-1264.

Ossa F.O., Hofmann A., Wille M., Spangenberg J.E., Bekker A., Poulton S.W., Eickmann B., Schoenberg R. (2018) Aerobic iron and manganese cycling in a redox-stratified Mesoarchean epicontinental sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* **500**, 28-40.

Papavassiliou K., Voudouris P., Kanellopoulos C., Glasby G., Alfieris D., Mitsis I. (2017) New geochemical and mineralogical contraints on the genesis of the Vani hydrothermal manganese deposits at NW Milos island, Greece: cpmparison with the Aspro Gialoudi deposits and implications for the formation on the Molos manganese mineralization. *Ore Geol. Rev.* **80**, 594-611.

Planavsky N., Bekker A., Rouxel O.J., Kamber B., Hofmann A., Knudsen A., Lyons T.W. (2010) Rare earth elements and yttrium compositions of archean and paleoproterozoic Fe formations revisited: new perspectives on the significance and mechanusms of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**, 6387-6405

Rantitsch G., Melcher F., Meisel Th., Rainer Th. (2003) Rare earth, major and trace elements in Juarassic manganese shales of the Northern Calcareous Alps: hydrothermal versus hudrogenous origin of stratiform manganese deposits. *Mineral.Petrol.* **77**, 109-127.

Robb L. (2005) *Introduction to ore-forming processes*. Black-well Publishing, 373 p.

Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. (1994) Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements betweem suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim.* **58**, 1567-1579

Tribovillaed N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem. Geol.* **232**, 12-32.

Wilkinson J.J. (2014) Sediment-hosted zinc-lead mineralization: processes and perspectives. Treatise on geochemistry. Second edition. Vol. 13. Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 219-250. Wu C., Zhang Z., Xiao J., Fu Y., Shao S., Zheng C., Yao J., Xiao C. (2016) Nanhuan manganese deposits within restricted basins of the southeastern Yangtze platform, China: constraints from geological and geochemical evidence. Ore Geol. Rev. **75**, 76-99.

Xiao J., He J., Yang H., Wu C. (2017) Comparison between Datangpo-type manganese ores and modern marine ferromanganese oxyhydroxide precpcitates basrd ob rare earth elements. *Ore Geol. Rev.* **89**, 290-308.

# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОМПОНЕНТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ РАЙОНА БЕЛОЗИМИНСКОГО Та-Nb МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВОСТОЧНЫЙ САЯН, ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ)

© 2021 г. П. В. Кузнецов<sup>а, \*</sup>, В. И. Гребенщикова<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup> ФБГУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: petr-kp@mail.ru \*\*e-mail: vgreb@igc.irk.ru Поступила в редакцию 05.02.2020 г. После доработки 07.10.2020 г. Принята к публикации 15.10.2020 г.

Получены новые данные о химическом составе компонентов окружающей среды территории Белозиминского Та—Nb месторождения. Установлено, что почвы характеризуются высоким содержанием рудных и сопутствующих элементов, что связано с наследованием ими химического состава почвообразующих пород. Повышенные концентрации радиоактивных элементов в почвах и породах, а также продукты их распада обусловливают высокий радиоактивный фон. Экологическая ситуация на территории месторождения по химическому составу изученных компонентов и радиоэкологической обстановке характеризуется, как неблагоприятная. Полученные результаты исследований химического состава компонентов окружающей среды могут быть использованы как исходные данные для проведения экологического мониторинга в случае разработки месторождения.

**Ключевые слова:** Ta-Nb месторождение, химический состав, породы, почвы, поверхностные воды **DOI:** 10.31857/S0016752521070037

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Белозиминское тантал-ниобиевое месторождение расположено в предгорьях центральной части Восточного Саяна, в бассейне левых притоков р. Зима и входит в состав Зиминского рудного района. Месторождение открыто сотрудниками ВИМСа в начале 60-х годов прошлого столетия, когда в результате проверки аэрогаммарадиометрической аномалии был обнаружен Белозиминский массив ультраосновных-шелочных пород и карбонатитов с тантал-ниобиевой минерализацией (Фролов, Белов, 2000). Позднее началась разработка этого месторождения, была построена опытная фабрика по производству ферро-ниобия, и появился рабочий поселок – Белая Зима. Однако, проведенные на территории поселка в 90-е годы прошлого столетия комплексные исследования, показали неблагоприятную радиоэкологическую обстановку и ее влияние на состояние здоровья жителей, связанную с накоплением радона и его высокой активностью. По результатам этих исследований радиоэкологический совет Иркутской области принял решение об отнесении пос. Белая Зима к зоне экологического бедствия по радиоэкологическому фактору (Государственный доклад..., 1996), месторождение было закрыто, а поселок эвакуирован. Тем не менее, в настоящее время обсуждаются вопросы организации добычи редких металлов на наиболее перспективных Белозиминском и Большетагнинском месторождениях с применением безопасных современных технологий переработки сырья (Быховский и др., 2002; Машковцев и др., 2011; Темнов, Пикалова, 2013). В связи с этим становится актуальным вопрос, связанный с оценкой химического состава компонентов окружающей среды территории Белозиминского месторождения и его влияния на экологическую обстановку в целом.

Целью данной работы являлось изучение и оценка химического состава компонентов почв, пород, поверхностных вод в окрестностях пос. Белая Зима.

# ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАВНИЙ

Рассматриваемая нами территория достаточно изучена в геологическом и геохимическом планах (Пожарицкая и др., 1972; Фролов, Белов, 2000). Белозиминский массив в центральной части представляет собой небольшой шток (около 10 км<sup>2</sup>), сложенный различными типами карбонатитов (4-х стадий формирования), который обрамляют ультраосновные-щелочные породы. Карбонати-

ты являются носителями всей разнообразной рудной минерализации и в зависимости от стадии формирования, содержат различные рудные компоненты (P, Nb, Ta, U, Th, Се и др.), пользующиеся большим спросом в промышленном производстве.

Почвообразующими породами служат преимущественно делювиальные отложения, представляющие собой продукты выветривания указанных выше коренных пород. Характерными почвами среднегорного пояса центральной части Восточного Саяна являются подтипы горно-таежных почв: перегнойные, дерновые, подзолистые и другие, а на карбонатных породах формируются дерново-карбонатные и перегнойно-карбонатные почвы (Горбачев, 1978; Добровольский, Урусевская, 2004). Тем не менее, почвы рассматриваемой территории ранее не были изучены в отношении химического состава.

На изучаемой территории было исследовано 8 участков, отражающих многообразие почвенногеохимических условий. Участок Б-1, расположенный на склоне юго-восточной экспозиции рассматривается как фоновый, не затронутый хозяйственной деятельностью. В соответствии с классификацией (Шишов и др., 2004; Полевой..., 2008) почва представлена буроземом грубогумусовым остаточно карбонатным (АО-АОВМ-ВМса-Сса). В долине р. Белая Зима (участки Б-2, Б-3, Б-4) под луговым разнотравьем почвы представлены серогумусовыми (дерновыми) (АҮ-С). На остальных участках, расположенных вблизи производственных зданий, под разнотравьем выделены слаборазвитые почвы – петроземы гумусовые на плотных породах (W-M).

Для изучения химического состава коренных пород нами были взяты 8 образцов карбонатитов разных стадий формирования.

Для изучения химического состава почв образцы отбирались из верхнего аккумулятивного горизонта методом конверта. Для изучения внутрипрофильного распределения элементов в почвах нами было заложено два почвенных разреза (участки Б-1 и Б-2). Образцы почв из разрезов отбирались по генетическим горизонтам.

Для изучения водной миграции элементов напротив участка Б-2 была отобрана проба воды из р. Белая Зима и проба донных осадков.

Для оценки техногенного воздействия нами были взято 2 образца пыли из-под вентиляционного отверстия одного из производственных зданий.

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Работа выполнена с использованием научного оборудования "ЦКП изотопно-геохимических исследований" ИГХ СО РАН.

Для определения Сорг в почвах использовался метод Тюрина (ГОСТ 26213-91), рН почв определяли потенциометрически (ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97). Для определения содержания (в скобках приведены пределы обнаружения, мас. %) SiO<sub>2</sub> (0.15), TiO<sub>2</sub> (0.2), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.0), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1), MnO (0.1), MgO (0.1), CaO (0.1), K<sub>2</sub>O (0.5), Na<sub>2</sub>O (0.5), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.01), S (0.02), Sr (0.005), Ba (0.015), Zr (0.001), Nb  $(7 \times 10^{-4})$ (методика СТП ИГХ-003-2009); Та (20 × 10<sup>-4</sup>), Тh  $(1 \times 10^{-4})$ , U  $(1 \times 10^{-4})$  (методика HCAM-455-PC) в почвах и породах был использован метод рентгено-флуоресцентного анализа. Для определения содержания (в скобках приведены пределы обнаружения, мг/кг) B (2), Cu (5), Zn (10), Ge (0.8), Mo (0.3), Ag (0.03), Sn (0.8), Tl (0.3), Pb (0.8) (методика СТП-ИГХ-004-08), Be (0.8), Sc (3), V (1), Cr (4), Со (0.8), Ni (3), Ga (1) (методика СТП-ИГХ-006-08), Y (10), La (5), Ce (10), Nd (5), Yb (0.5) (Чумакова, Смирнова, 2010) был использован атомно-эмиссионный метод анализа. Правильность результатов подтверждена анализом стандартных образцов состава почв и золы (Vasil'eva, Shabanova, 2017). Для определения НСО<sub>3</sub> (6.1) в воде использовался титриметрический метод (ГОСТ 31957-2012). Для определения остальных элементов в воде использован метод масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой, пределы обнаружения элементов данным методом приведены в таблице с результатами.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав коренных пород свидетельствует о том, что они характеризуются широким диапазоном содержаний элементов, отражающих разные стадии формирования карбонатитов, но в целом содержание в них рудных элементов соответствует данным, представленным в литературе (Фролов, Белов, 2000). Общим свойством данных пород является низкое содержание (мас. %): SiO<sub>2</sub> (<ПО), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.10-2.39), K<sub>2</sub>O (<ПО-1.84), Na<sub>2</sub>O (<ПО-0.54) и повышенное – СаО (23.2-41.1), МдО (2.58-13.6) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.11-18.6). Во всех изученных пробах карбонатитов не обнаружены B, Ge и Tl, а в большинстве проб также Be, Zr и Ni. Наоборот, повышенные содержания (мг/кг) характерны для Nb (9–1052), Ta (30–38), Zn (37-3700), La (110-6600), Ce (220-26000), Nd (86-8200), U (1.0-46), Th (3-187), Sr (1819-13982), V (9.8–430) и Мо (15–97).

Непосредственное и наиболее существенное влияние коренные породы оказывают на химический состав почв. Основные сведения о содержании и поведении микроэлементов элементов в почвах разных регионов мира обобщены в работе Kabata-Pendias (2011). Тем не менее, в отношении редких (Nb, Ta), редкоземельных элементов, сведений еще недостаточно, несмотря на то, что в

2021

последнее время за рубежом проводятся работы по их изучению в почвах (Scheib et al., 2012). Например, было установлено, что среднее содержание Nb в почвах сельскохозяйственных и пахотных земель составило 12–13 мг/кг, а наибольшие его содержания связаны с геогенными процессами: щелочными и вулканическими породами, герцинскими интрузиями. Отмечено, что более 95% Nb в почвах является неподвижным.

Рассмотрим химический состав изучаемых почв. Почва участка Б-1 в горизонте АО характеризуется близкой к нейтральной реакцией среды (рН), составляющей 6.6 и относительно низким содержанием органического углерода 3.15 мас. %. С глубиной профиля содержание Сорг в почве и ее кислотность снижаются. По содержанию породообразующих элементов почва так же как и породы, имеет пониженное содержание (мас. %)  $SiO_2$ (20.87–31.14) и повышенное TiO<sub>2</sub> (0.47–1.07), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.02–19.8), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9.83–19.4), MgO (2.94– 4.48), CaO (8.83–25.6) и Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> (5.93–9.20), что отражает наследование почвой химического состава почвообразующих пород. В тоже время, по сравнению с коренными породами, содержание  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в почве заметно выше, а содержание CaO и MgO существенно ниже. Это свидетельствует о частичном выносе щелочноземельных элементов в процессе почвообразования и остаточным накоплением в ней SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $Fe_2O_3$ . Максимальным содержанием  $Al_2O_3$  характеризуется переходный горизонт AOBM, а Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – метаморфический ВМ. В результате биогенной аккумуляции в лесной подстилке почвы происходит накопление (мас. %) MgO (4.48), CaO (25.62), K<sub>2</sub>O (7.61), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (6.00) и S (2.16). За счет высокого содержания в породах  $P_2O_5$  и CaO, в горизонте ВМ их содержание также высоко и составляет 9.20 и 15.2 мас. % соответственно.

Почва участка Б-2 отличается от почвы участка Б-1 слабокислой реакцией среды (pH 5.7), более высоким содержанием (мас. %)  $C_{opr}$  (4.00 в горизонте AY), SiO<sub>2</sub> (47.24–49.87), K<sub>2</sub>O (1.40–1.55) и более низком остальных породообразующих элементов. Их распределение в профиле характеризуется накоплением органического вещества и серы (0.08 мас. %) в горизонте AY и остальных элементов в горизонте C.

Почва участка Б-1 (табл. 1), также как и породы, мало содержит В, Сг, Ge, Tl и повышенное количество остальных элементов – V, Mn, Zn, Zr, Sr, Ba, редкоземельных элементов, Nb, Ta, Hg, Pb, Th и U. Марганец, а также Cu, Zn и Ba накапливаются в лесной подстилке в результате биогенной аккумуляции. Распределение в результате почвообразования в профиле почвы Sc, V, Co, Cu, Zr, Nb редкоземельных металлов и Ta происходит аналогично Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поведение Sc, V, Co и Cu, oче-

ГЕОХИМИЯ том 66 № 9 2021

видно, связано с минералами железа. Распределение Ва и Sr в почве, вероятно, определяется поведением Ca. Увеличение содержания с глубиной профиля редкоземельных металлов, а также Th, Nb и Ta может быть связано с увеличением содержания рудных минералов. Остальные элементы не имеют явно выраженного распределения в профиле почвы.

Содержание микроэлементов в почве участка Б-2 и в горизонте АУ других серогумусовых (дерновых) почв в целом ниже в сравнении с почвой участка Б-1, за исключением Ве и Sr в горизонте С, что можно объяснить локальными особенностями почвообразующей породы.

Верхние горизонты (W) петроземов в восточной части поселка характеризуются слабощелочной реакцией среды (pH – 7.4–7.6), низким содержанием  $C_{opr}$  (1.08–3.28 мас. %) и высокими содержаниями тех же элементов, что и в породах (Nb, Ta, Th и др.). Это также указывает на их взаимосвязь. Слабощелочная реакция среды почв обусловлена близким подстиланием карбонатных коренных пород.

Таким образом, изученные почвы характеризуются высокими содержаниями многих микроэлементов, в том числе, радиоактивных, связанных с породами. Их распределение в профиле почв обусловлено поведением главных компонентов – Са, Fe, а также биологическим накоплением. Дополнительным источником микроэлементов в верхних горизонтах петроземов могла являться деятельность предприятия в прошлом.

Химический состав техногенной пыли, взятой из вентиляционного отверстия, выделявшейся в процессе производства значительно отличается от состава окружающих природных компонентов и может представлять опасность при ее поступлении в окружающую среду. Основными компонентами пыли (мас. %) являются CaO (22.8–35.8), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(14.3–23.7), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(18.2–27.5) и Nb (7.17–16.8); в меньшем количестве содержится MgO (1.05-1.40), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.21–8.28), SiO<sub>2</sub> (7.06–8.35) и TiO<sub>2</sub> (1.98–3.41); содержание каждого из остальных элементов в пыли не превышает 1 мас. %. Однако, высокое содержание (мас. %) Th (0.14-0.29), La (0.10-0.17), Ce (0.24–0.32), Ta (0.17–0.44), Nd (0.09–0.11), a также Nb, как было показано выше, свидетельствует о том, что процессы обогащения редкометалльных руд приводят к концентрированию многих элементов, связанных с рудами, в том числе природных радионуклидов, что отмечалось и ранее (Мельник, 2005). Также очевидно, что с высоким содержанием Th и продуктами его распада, связан измеренный нами повышенный радиационный фон на территории обогатительной фабрики (до 4.08 мкЗв/ч). Напомним, что в качестве допустимого естественного радиационного

|      | Исследуемые участки |                     |          |        |       |                 |        |       |        |       |       |       |              |
|------|---------------------|---------------------|----------|--------|-------|-----------------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------------|
| Эле- |                     |                     | Б-1      |        | I     | 5-2             | Б-3    | Б-4   | Б-5    | Б-6   | Б-7   | Б-8   | Региональный |
| мент | почвенные горизонты |                     |          |        |       |                 |        |       |        |       |       |       | фон          |
|      | A <sub>0</sub>      | AO                  | AOBM     | I BMca | AY    | С               | AY     | AY    | W      | W     | W     | W     |              |
| Be   | _                   | 3.2                 | 2 3.9    | 3.8    | 3.5   | 7.2             | 2 6.7  | 2.3   | 5.6    | 2.6   | 4.7   | 5.0   | 3.0**        |
| В    | _                   | 7.7                 | 7 7.5    | 6.0    | 14    | 33              | 17     | 13    | < 2    | 2.8   | < 2   | 7.1   | 4.4**        |
| Sc   | _                   | 14                  | 16       | 19     | 4.5   | 14              | 5.2    | 9.0   | < 3    | 11    | 9.9   | 13    | 11.4**       |
| V    | 118                 | 180                 | 240      | 320    | 99    | 200             | 140    | 110   | 170    | 210   | 260   | 330   | 100-114*     |
| Cr   | 47                  | 57                  | 63       | 45     | 48    | 91              | 40     | 60    | 17     | 31    | 49    | 57    | 95-100*      |
| Mn   | 34068               | 11600               | 11330    | 15 396 | 2100  | 2780            | _      | _     | -      | _     | -     | _     | 915-1200*    |
| Co   | 21.2                | 2 24                | 25       | 33     | 13    | 22              | 22     | 12    | 20     | 20    | 24    | 23    | 17-18*       |
| Ni   | 51                  | 43                  | 39       | 40     | 31    | 44              | 37     | 32    | 12     | 21    | 26    | 28    | 43-44*       |
| Cu   | 59                  | 16                  | 18       | 24     | 23    | 34              | 35     | 58    | 32     | 74    | 63    | 46    | 42-51*       |
| Zn   | 1430                | 220                 | 130      | 190    | 270   | 150             | 330    | 390   | 200    | 140   | 190   | 180   | 84-93*       |
| Ga   | —                   | 12                  | 9.8      | 11     | 10    | 13              | 8.9    | 10    | 12     | 13    | 13    | 13    | 10**         |
| Ge   | _                   | 0.9                 | 05 < 0.8 | 0.9    | 3 1.5 | 1.6             | 5 1.2  | 0.8   | 5 1.0  | 0.99  | 0.95  | 1.1   | _            |
| Sr   | 1030                | 968                 | 980      | 1667   | 185   | 3320            | —      | _     | -      | —     | _     | _     | 208-277*     |
| Zr   | 261                 | 405                 | 400      | 493    | 251   | 308             | 353    | 165   | 707    | 345   | 485   | 526   | 35.8**       |
| Nb   | 871                 | 2080                | 2140     | 4410   | 320   | 590             | 850    | 290   | 980    | 2430  | 2330  | 2700  | 13.2**       |
| Mo   | —                   | 1.1                 | 1.4      | 1.2    | 1.8   | 2.6             | 5 5.7  | 2.4   | 1.0    | 1.3   | 3.2   | 1.2   | 3.8**        |
| Ag   | —                   | 0.8                 | 8 0.6    | 0.4    | 6 0.4 | 6 0.1           | 5 0.56 | 6 0.5 | 7 0.52 | 0.32  | 0.26  | 0.27  | 0.5**        |
| Sn   | _                   | 5.8                 | 3 4.3    | 7.2    | 7.0   | 5.0             | 8.4    | 5.4   | 4.2    | 5.5   | 6.0   | 6.1   | 2.5**        |
|      |                     | Исследуемый участок |          |        |       |                 |        |       |        |       |       |       |              |
| Эле- |                     | ]                   | 5-1      |        | Б-    | Б-2 Б-3 Б-4 Б-5 |        |       |        |       | Б-7   | Б-8   | Региональный |
| мент |                     |                     |          |        | ПОЧВ  | енные і         | оризон | гы    |        |       |       |       | фон          |
|      | A <sub>0</sub>      | AO                  | AOBM     | BMca   | AY    | С               | AY     | AY    | W      | W     | W     | W     |              |
| Ba   | 1870                | 800                 | 740      | 1060   | 660   | 710             | _      | _     | _      | _     | _     | _     | —            |
| La   | _                   | 570                 | 660      | 800    | 160   | 280             | 570    | 380   | 570    | 270   | 400   | 310   | 27.8**       |
| Ce   | _                   | 1300                | 1300     | 1600   | 290   | 620             | 1200   | 630   | 1200   | 570   | 840   | 680   | _            |
| Nd   | _                   | 400                 | 490      | 570    | 96    | 240             | 480    | 160   | 340    | 190   | 300   | 250   | _            |
| Yb   | _                   | 6.4                 | 8.7      | 10     | 3.6   | 4.4             | 8.4    | 2.6   | 24     | 6.5   | 7.4   | 9.4   | 3.9**        |
| Ta   | _                   | 96                  | 90       | 143    | <30   | <30             | 35     | <30   | 43     | 52    | 56    | 65    | _            |
| Hg   | _                   | 0.105               | 0.100    | 0.084  | 0.109 | 0.052           | 0.058  | 0.118 | 0.064  | 0.064 | 0.037 | 0.042 | 0.015-0.020* |
| Tl   | _                   | < 0.3               | < 0.3    | <0.3   | 3.2   | 0.5             | < 0.3  | 0.59  | 0.29   | < 0.3 | < 0.3 | < 0.3 | _            |
| Pb   | 29.5                | 61                  | 30       | 42     | 59    | 36              | 70     | 34    | 25     | 28    | 38    | 47    | 12.7**       |
| Th   | _                   | 43                  | 40       | 51     | 31    | 47              | 70     | 28    | 71     | 50    | 48    | 54    | 6.06-6.58*   |
| U    |                     | 23                  | 25       | 24     | 6.0   | 9.0             | 9.0    | 4.0   | 8.0    | 9.0   | 14    | 11    | 1.90-2.01*   |

Таблица 1. Химический состав почв, мг/кг

Примечания. – нет данных; \* Гребенщикова и др., 2008; \*\* Китаев, Гребенщикова, 2014.

фона уровень МЭД внешнего гамма-излучения принят 0.33 мкЗв/ч.

Рассмотрим химический состав поверхностных вод. Река Белая Зима берет начало в Восточном Саяне и относится к бассейну р. Ангары. Ее химический состав показывает низкую минерализацию воды (71 мг/дм<sup>3</sup>), как и у большинства ручьев и рек Байкальского геоэкологического полигона (Гребенщикова и др., 2008, 2011). В составе главных компонентов вода р. Белой Зимы со-

| Элемент (предел обнаружения) | Белая<br>Зима | Ия     | Исток<br>Ангары* | Элемент (предел<br>обнаружения) | Белая<br>Зима | Ия     | Исток Ангары* |
|------------------------------|---------------|--------|------------------|---------------------------------|---------------|--------|---------------|
| Be (0.0016)                  | <п.о.         | 0.0029 | 0.0016           | Ge (0.0066)                     | <п.о.         | <п.о.  | _             |
| B (3.93)                     | <п.о.         | <п.о.  | _                | Sr (0.15)                       | 40            | 48     | 97            |
| Al (1.71)                    | 6.2           | 21     | 6.2              | Y (0.0008)                      | 0.015         | 0.068  | 0.012         |
| Si (13.6)                    | 830           | 630    | 226              | Zr (0.0024)                     | 0.0029        | 0.026  | 0.016         |
| P (2.36)                     | 4.66          | 5.5    | 8                | Nb (0.0011)                     | <п.о.         | 0.0034 | _             |
| Sc (0.0008)                  | 0.0015        | 0.013  | 0.0021           | Ag (0.0008)                     | <п.о.         | 0.0026 | 0.001         |
| Ti (0.11)                    | 0.20          | 0.41   | 0.44             | Ba (0.20)                       | 5.4           | 8.8    | 10.6          |
| V (0.0054)                   | 0.15          | 0.30   | 0.35             | La (0.0048)                     | 0.052         | 0.11   | _             |
| Cr (0.11)                    | 0.15          | 0.21   | _                | Ce (0.0018)                     | 0.028         | 0.13   | 0.033         |
| Mn (0.051)                   | 0.84          | 44     | 20               | Nd (0.0017)                     | 0.026         | 0.12   | 0.016         |
| Fe (0.78)                    | 6.6           | 219    | 12               | Yb (0.0002)                     | 0.0012        | 0.0081 | 0.0010        |
| Co (0.0049)                  | 0.0096        | 0.069  | 0.022            | Ta (0.0001)                     | <п.о.         | 0.0003 | 0.0003        |
| Ni (0.0036)                  | 0.13          | 0.30   | 0.37             | T1 (0.0013)                     | 0.0014        | 0.0027 | 0.0018        |
| Cu (0.0034)                  | 3.09          | 0.68   | 2.52             | Pb (0.068)                      | 0.094         | <п.о.  | 0.17          |
| Zn (0.0074)                  | 5.5           | 0.84   | 12.4             | Th (0.0003)                     | 0.0015        | 0.015  | 0.0042        |
| Ga (0.0008)                  | 0.0035        | 0.012  | 0.0061           | U (0.0004)                      | 0.056         | 0.11   | 0.49          |

Таблица 2. Сравнительная характеристика микроэлементного состава воды р. Белая Зима, Ия и истока Ангары (июнь, 2011 г.) мкг/дм<sup>3</sup>

\* В статье Гребенщиковой, Загорулько, 2013.

держит (мг/дм<sup>3</sup>) Ca<sup>2+</sup> – 11.8 (ПО < 0.016), Mg<sup>2+</sup> – 2.9 (ПО < 0.00169), Na<sup>+</sup> – 0.85 (ПО < 0.00362), K<sup>+</sup> – 0.33 (ПО < 0.00333), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 50.8 (ПО < 6.1) и на основании формулы Курлова относится к ультрапресной гидрокарбонатной магниево-кальциевой.

Некоторые микроэлементы (Be, B, Ge, Nb, Ag, Та) присутствуют в воде в количествах, не обнаруживаемых методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (табл. 2). Среди этих элементов не только те, которые являются слабыми водными мигрантами (Ge, Nb, Ta), но также элементы с высокой миграционной способностью (В). Содержание остальных элементов (кроме Si и Cu) также низкое по сравнению с водой истока реки Ангары в 2011 г. и р. Ия, что может быть связано с особенностью питания реки (преимущественно снеговое в горном районе), местом отбора пробы, а также с низкой миграционной способностью главных рудных элементов (Nb, Ta, Th и др.). Рассчитанный нами коэффициент миграции для них (Перельман, 1961) составил менее 0.001. Высокой подвижностью обладают Си, Na, K (К<sub>миг</sub> 1–10), Ca, Mg, Sr (К<sub>миг</sub> 0.1–1) и некоторые другие элементы.

Коэффициенты водной миграции отражают миграцию элементов лишь в растворенном виде, и не отражают других форм миграции, например, в составе взвесей. Представление о миграции элементов в составе взвесей дает нам химический состав донных отложений. По гранулометрическому составу они суглинистые. Химический состав пробы показывает, что они характеризуются повышенным содержанием (мас. %) CaO – 4.45, MgO – 3.45 и микроэлементов (мг/кг): Zn – 230, V – 180, Nb – 450, Pb – 46, La – 310, Ce – 620, Th – 42, т.е. тех же элементов, которые были нами отмечены в повышенных содержаниях в породах и почвах, что указывает на их взаимосвязь.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экологическая ситуация на территории месторождения характеризуется как неблагоприятная. Химический состав изученных компонентов окружающей среды, кроме поверхностных вод р. Белой Зимы характеризуется высоким содержанием рудных и сопутствующих элементов.

Высокое содержание микроэлементов в почвах связано с наследованием ими химического состава почвообразующих пород и является фактором, обусловливающим неблагоприятную экологическую ситуацию, вследствие возможного вовлечения элементов в биологический круговорот. Радиоактивные торий, уран в почвах и породах в повышенной концентрации, а также продукты их распада обусловливают на территории поселка высокий радиоактивный фон.

Низкое содержание микроэлементов в природных водах связано с особенностями питания реки, местом отбора пробы и слабой миграционной способностью рудных элементов, входящих в состав пород и почв. Основным путем их миграции, по-видимому, является миграция в составе взвесей.

Процесс обогащения руд сопровождался концентрированием рудных элементов не только в полезном продукте обогащения, но и в пылевых отхолах, которые могут оселать в произволственных помещениях, выделяться в окружающую среду, представлять опасность для персонала. В соответствии с этим разработка месторождения требует применения более совершенных технологий добычи и переработки, исключающих проживание персонала на территории, а также вылеление в окружающую среду продуктов обогашения руды. Полученные результаты исследований химического состава компонентов окружающей среды могут быть использованы как исходные данные для проведения экологического мониторинга в случае разработки месторождения.

Авторы благодарны сотрудникам ИГХ СО РАН, принимавших участие в исследованиях.

Работа выполнена в рамках программы ФНИ 127 (проект ИГХ СО РАН № 0350-2016-0027).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Быховский Л.З., Темнов А.В., Тигунов Л.П. (2002) Большетагнинское месторождение ниобия – объект первоочередного освоения в России. Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. (10), 2-9.

Горбачев В.Н. (1978) Почвы Восточного Саяна. М.: Наука, 199 с.

ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества. Дата введения 01.07.1993, 7 с.

ГОСТ 31957-2012 Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. Дата введения 01.01.2014, 32 с.

Государственный доклад (1996) О состоянии окружающей природной среды Иркутской области в 1995 г. Иркутск, 227 с.

Гребенщикова В.И., Загорулько Н.А., Пастухов М.В. (2011) Мониторинговые исследования ионного состава воды истока р. Ангары (ОЗЕРО БАЙКАЛ). Вода: химия и экология. (4), 2-8.

Гребенщикова В.И., Загорулько Н.А. (2013) Многолетние мониторинговые исследования макро- и микрокомпонентного состава истока р. Ангары. *Вестник ИГСХА*. Ч. II. Вып. 57, 88-95.

Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С. (2008) Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон). (Под ред. Кузьмина М.И.). Новосибирск: Академическое изд-во "Гео", 234 с. Добровольский Г.В., Урусевская И.С. (2004) География почв: Учебник. М.: Изд-во МГУ, Изд-во "КолосС", 460 с.

Китаев Н.А., Гребенщикова В.И. (2014) Редкие и рудные элементы в окружающей среде Прибайкалья (коренные породы, донные отложения, почвы): монография / Н.А. Китаев, В.И. Гребенщикова. Иркутск: Изд-во ИГУ, 123 с.

Машковцев Г.А., Быховский Л.З., Рогожин А.А., Темнов А.В. (2011) Перспективы рационального освоения комплексных тантал-ниобий-редкоземельных месторождений России. *Разведка и охрана недр.* (7), 9-13.

Мельник Н.А. (2005) Радиогеоэкологические проблемы эксплуатации редкометалльных месторождений. Инновационный потенциал Кольской науки. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 229-233.

HCAM-455-PC Определение мышьяка, селена, рубидия, стронция, циркония, ниобия, молибдена, иттрия, тория и урана в горных породах, рудах и продуктах их переработки рентгенофлуоресцентным методом.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (2004) Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом. Москва, Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов.

Перельман А.И. (1961) Геохимия ландшафта. М.: Географгиз, 496 с.

Пожарицкая Л.К., Самойлов В.С. (1972) Петрология, минералогия и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. М.: Наука, 264 с.

Полевой определитель почв России (2008). М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 182 с.

Темнов А.В., Пикалова В.С. (2013) Сценарии реализации минерально-сырьевого потенциала комплексных редкометалльных месторождений Зиминского рудного района. *Разведка и охрана недр.* (7), 54-60.

Фролов А.А., Белов С.В. (2000) Комплексные карбонатитовые месторождения Зиминского рудного района (Восточный Саян, Россия). *Геология рудных месторождений*. **42**(1),109-130.

Чумакова Н.Л., Смирнова Е.В. (2010) Определение лантана, церия, неодима, иттербия и иттрия в геологических пробах с использованием многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **76**(3), 3-8.

Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. (2004) Классификация и диагностика почв России. Смоленск.: Ойкумена, 342 с.

Kabata-Pendias A. (2011) *Trace Elements in Soils and Plants*. 505 p.

Scheib A.J., Flight D.M.A., Birke M., Tarvainen T., Locutura J. and GEMAS Project Team. (2012) The geochemistry of niobium and its distribution and relative mobility in agricultural soils of Europe. *GEOCHEM-EXPLOR. ENV. A.* **12**(4), 293-302.

Vasilieva I.E., Shabanova E.V. (2017) Certified reference materials of geological and environmental objects: problems and solutions. *Anal. Chem. J.* **72**(2), 129-146.

# НЕРАВНОВЕСНЫЙ УРАН (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ И КЛИМАТИЧЕСКИЕ ВАРИАЦИИ: ОКЕАНИЧЕСКИЙ РЕЗЕРВУАР

© 2021 г. И. В. Токарев<sup>а,</sup> \*, Е. Ю. Яковлев<sup>ь,</sup> \*\*, С. Б. Зыков<sup>ь</sup>, И. А. Зимина<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Научный парк, РЦ РДМИ,

пер. Декабристов, д. 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

<sup>b</sup>Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академ. Н.П. Лаверова Российской академии наук, Набережная Северной Двины, 109, Архангельск, 163000 Россия

<sup>с</sup>Северное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды,

ул. Маяковского, 2, Архангельск, 163020 Россия

\*e-mail: tokarevigor@gmail.com \*\*e-mail: yakovlev\_eu@inbox.ru Поступила в редакцию 12.03.2020 г. После доработки 09.08.2020 г. Принята к публикации 18.11.2020 г.

В природных водах, как правило, наблюдается нарушение радиоактивного равновесия между родительским <sup>238</sup>U и дочерним <sup>234</sup>U (обычно <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U  $\approx$  0.8–3 по активностям). В подземных водах зафиксированы отношения <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U  $\sim$  50, которые могут быть объяснены климатическими вариациями, когда в периоды похолоданий мерзлые породы накапливают <sup>234</sup>U, а при таянии теряют его быстрее, чем <sup>238</sup>U. Проверка этой гипотезы возможна по данным об изотопном составе урана в хемо- и биогенных образованиях Мирового океана. Наиболее значительные обогащения <sup>234</sup>U отмечены в северных и внутренних морях в периоды климатических потеплений, что согласуется с гипотезой о влиянии становления и деградации мерзлоты на аномальное повышение отношений <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U в подземных водах. Опробование Баренцева моря показывает, что обогащение океанической воды ураном-234 проявляется тем сильней, чем более изолирован участок моря от общей океанической циркуляции, чем больше относительная длина береговой линии и вклад континентальных вод в химический баланс водоема.

**Ключевые слова:** неравновесный уран, <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U, климатические вариации, мерзлота, Мировой океан

DOI: 10.31857/S0016752521090077

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Нарушение изотопного равновесия для растворенного в природных водах урана ( $^{234}U/^{238}U$ ) открыто П.И. Чаловым (1954, 1959, 1975) и В.В. Чердынцевым (1955, 1967) и объяснено радиокинетическим эффектом — повышением миграционной подвижности дочерних продуктов по сравнению с родительскими изотопами. Для подавляющего большинства водных объектов отношение  $^{234}U/^{238}U$  лежит в интервале 0.8–3 (здесь и далее по активностям, если не оговорено другое). В средних и высоких широтах Земного шара в подземных водах наблюдается устойчивое смещение этого отношения в область 10–20, а в отдельных случаях фиксируются величины  $^{234}U/^{238}U \sim 50$  (Поляков, 1991; Arndt, West, 2004).

Сверхвысокие обогащения ураном-234 обычно объясняют выбросом атомов отдачи (<sup>234</sup>Th) из минеральной матрицы в водную среду (Calsteren, Thomas, 2006; Cochran, Krishnaswami, 1980; Henderson, Burton, 1999; Henderson et al., 1999; Ivanovich, Harmon, 1992; Ku, 1965; Ku et al., 1977; Russell et al., 1994a; Russell et al., 1994b). Ограничением данной гипотезы является то обстоятельство, что значительное обогащение ураном-234 возникает только при высокой дисперсности зерен минерала-хозяина  $r < 10^{-5}$  м и относительно длительном времени t  $> 10^4$  лет контакта воды с породой.

Поляковым В.А. (1991) выдвинута идея о том, что ураганные избытки урана-234 следует связать с пребыванием пород в мерзлом состоянии и последующем их таянии. В периоды похолоданий в отсутствие жидкой воды <sup>234</sup>U накапливается во вмещающих породах, а затем экстрагируется из них талой водой, образованной при таянии мерзлоты, более высокими темпами, чем <sup>238</sup>U. Автором данной статьи гипотеза подтверждена при изучении подземных вод, включавшем определение  $\delta^{18}O$ ,  $\delta^2$ H, <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U и гелиевое датирование (Токарев, 2008; Токарев и др., 2009а; Токарев и др., 2009б; Токагеv et al., 2006). Однако, более фундаментальная проверка гипотезы возможна на базе данных об изотопном составе урана в хемо- и биогенных образованиях в Мировом океане.

Океан, включая донные отложения, органогенные образования и водную массу, — резервуар, наиболее значимо усредняющий изотопные сигналы, возникающие за счет поступления урана с континентов. В воде современного океана  $^{234}U/^{238}U = 1.144 \pm 0.002$  (Chen et al., 1986) или  $^{234}U/^{238}U = 1.145 \pm 0.003$  (Henderson, Anderson, 2003) при среднем составе речного стока  $^{234}U/^{238}U \approx 1.25$  (Chabaux et al., 2003). Если бы реки были единственным источником избытка  $^{234}U$ то, учитывая среднее время пребывания U в океанах ~400 тыс. лет (Ku et al., 1977; Dunk et al., 2002), в океанической воде отношение  $^{234}U/^{238}U$ было бы ~1.08 (Chen et al., 1986; Cheng et al., 2000; Robinson et al., 2004).

Указанное различие в расчетных и наблюдаемых отношениях <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U в океанической воде не может быть объяснено увеличением речного стока и/или уменьшением времени пребывания урана в океане (Henderson, 2002). Следовательно, должен быть постоянный или периодически действующий источник избыточного урана-234. В соответствии с гипотезой о вылете ядер отдачи <sup>234</sup>Th, как основной причине нарушения равновесия <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U, рост потока <sup>234</sup>U с континентов объясняют увеличением степени физической дезинтеграции пород в периоды оледенений (Kronfeld, 1974; Kronfeld et al., 1975; Kronfeld, Vogel, 1991). Предполагают также существование аналогичного источника урана-234 в периоды похолоданий вследствие увеличения площади осушенного шельфа при падении уровня океана (Esat, Yokoyama, 2000).

Из гипотез, связывающих рост избытков <sup>234</sup>U с увеличением потока ядер отдачи <sup>234</sup>Th, следует, что наибольшие нарушения равновесия <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U в океанической воде должны наблюдаться в ледниковые эпохи (ниже будет показано, как это противоречит наблюдениям). Указанные гипотезы также не отвечают на следующие вопросы.

1. Почему малы потери ядер отдачи <sup>234</sup>Th мелкообломочными частицами на континентальном этапе переноса? В зоне развития мелкодисперсных пород на континентах — едомы (ледового комплекса), лесов и черноземов, происхождение которых связывают с ветровым разносом пылевого материала в ледниковые эпохи, значительного нарушения равновесия  $^{234}U/^{238}U$  в грунтовых водах, как правило, не наблюдается.

2. Допустим, что увеличение потока ядер отдачи <sup>234</sup>Th, действительно, обусловлено ростом поступления пыли в океан в эпохи похолоданий, который, действительно, имел место (Muhs, 2013; Rea, 1994). И пыль и торий в составе химических соединений имеют весьма малое среднее время пребывания в океанической воде (Anderson et al., 2016; Broecker et al., 1973; Moore, 1981). Каков механизм, обеспечивающий достаточный поток избыточного <sup>234</sup>U (без <sup>238</sup>U) из поровой воды осадков в океаническую воду? Во-первых, в целом, подвижность урана в поровых водах понижена, так как окислительные условия отмечаются только в тонком придонном слое осадков и при отсутствии органического материала, который сразу переводит обстановку в восстановительную. Вовторых, диффузионный вынос урана из поровых растворов в свободную воду затрудняется накоплением новых порций осадков, за исключением океанической абиссали, где процесс аккумуляции сильно замедлен. При этом изредка наблюдаемые избытки урана <sup>234</sup>U в поровых водах океанических осалков с отношениями  $^{234}U/^{238}U > 1.14$  (Cochran. Krishnaswami, 1980: Henderson et al., 1999c: Russell et al., 1994) именно в абиссали и не отмечены.

Обобщение данных по кораллам, створкам моллюсков и карбонатным морским отложениям демонстрирует заметное изменение отношения  $^{234}U/^{238}U$  во времени (рис. 1). Минимум избытков урана-234 в океане отмечается в период последнего оледенения, что противоречит гипотезе, связывающей рост избытков  $^{234}U$  с увеличением потока ядер отдачи  $^{234}$ Th.

Наблюдаемое распределение отношения <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U во времени значительно лучше объясняется гипотезой, связывающей рост потока урана-234 с таянием мерзлоты. В микулинское межледниковье, которое было несколько теплее нынешнего, избытки урана-234 оказывались несколько выше современных, по-видимому, в связи с большей степенью таяния мерзлоты. Для кривой распределения <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U во времени обнаруживается тонкая структура, когда небольшие возрастания отношения соответствуют периодам временного потепления внутри эпохи последнего похолодания. Отметим также, что значительных избытков урана-234 в кораллах, створках моллюсков и карбонатным отложениях экваториальной зоны океана не обнаруживается (Henderson, Anderson, 2003).

Быстрое в геологическом масштабе времени перемешивание (Львович, 1986), однако не обеспечивает однородность воды современного океана по параметру <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U. Экваториальная зона наиболее однородна по данному параметру. Напротив, Северный Ледовитый океан, как относительно изолированный и испытывающий наибольшее удельное влияние континентального стока из зоны распространения мерзлоты, демонстрирует максимальные вариации <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U.



**Рис. 1.** Начальный изотопный состав урана ( $\delta^{234}$ U = ( $^{234}$ U/ $^{238}$ U-1) × 1000, ‰) в кораллах и карбонатах приполярных и арктических областей Мирового океана: *I* – Bar-Matthews et al., 1993; *2* – Thompson et al., 2011; *3* – Bard et al., 1990; *4* – Bard et al., 1991; *5* – Bard et al., 1996; *6* – Cabioch, Ayliffe, 2002; *7* – Chappel et al., 1996; *8* – Copard et al., 2012; *9* – Chui et al., 2005; *10* – Cutler et al., 2003; *11* – Cutlert al., 2004; *12* – Dia et al., 1992; *13* – Douarin et al., 2013; *14* – Dutton et al., 2015; *15* – Dutton et al., 2017; *16* – Eisele, 2010; *17* – Eisenhauer et al., 1993; *18* – Esat et al., 1999; *19* – Esat, Yokoyama, 2000; *20* – Esat, Yokoyama, 2006; *21* – Hamelin et al., 1991; *22* – Gallap et al., 1994; *23* – Gutjahr et al., 2013; *24* – López Correa et al., 2012; *25* – Ludwig et al., 1991; *26* – Ludwig et al., 1996; *27* – Muhs et al., 2002; *28* – Potter et al., 2004; *39* – Potter et al., 2005; *30* – Roberts et al., 2009; *31* – Shaked et al., 2004; *32* – Shen et al., 2008; *33* – Stein et al., 1993; *34* – Stirling et al., 1998; *35* – Thomas et al., 2012; *36* – Thompson et al., 2003; *37* – Yokoyama, Esat, 2004; *38* – Yokoyama et al., 2001a; *39* – изотопный состав урана в современном океане  $\delta^{234}$ U = 145 ± 3‰ (Chen et al. 1986; Henderson, Anderson, 2003); *40* – флуктуации уровня океана (Spratt, Lisiecki, 2016).

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В рейсе "Трансарктика-2019" (НЭС "Михаил Сомов", 15.05–14.06.2019 г.) выполнено определение содержаний кислорода (О<sub>2</sub>), pH, температуры (*T*) и солености (*S*) воды Баренцева моря (рис. 2). Температуру и солёность измеряли зондом СТD, а pH и растворенный кислород — в судовой лаборатории. Концентрации и изотопный



**Рис. 2.** Схема течений Баренцева моря (слева, по (Asplin et al., 2001) с измерениями); точки опробования и соленость поверхностного слоя воды (г/л) в рейсе "Трансарктика-2019" (справа, на врезке — зависимость солености поверхностного слоя воды от глубины моря).

состав ( $^{234}$ U/ $^{238}$ U) урана определялись в поверхностном слое воды, для чего отбирались пробы объемом 20–30 л (2019 г. – 55, а также в 2014 г. – 9 и 2012 – 28 штук). Радиохимическая подготовка и лабораторные альфа-спектрометрические измерения проводились по методикам (Чалов и др., 1991; Методика..., 2013). Погрешность измерения отношения  $^{234}$ U/ $^{238}$ U составляла 4–7%.

Соленость поверхностного слоя воды Баренцева моря в 2019 г. была почти постоянна, за исключением прибрежной зоны и области влияния арктических вод (аномалии солености при глубинах моря менее 100 м и около 300 м, соответственно, рис. 2). Температура и химический состав вод Баренцева моря указывают на многокомпонентность источников растворенных веществ и воды (рис. 3), аналогичное распределение следует также из изотопного состава кислорода воды ( $\delta^{18}$ O, данные с сайта https://data.giss.nasa.gov).

Статистический анализ данных 2019 г. выделяет 7 факторов, объясняющих 100% наблюдаемых вариаций (табл. 1). Измеренный в 2012, 2014 и 2019 г. в водах Баренцева моря изотопный состав растворенного урана  ${}^{234}U/{}^{238}U = 0.97-2.08$ , существенно отличается от среднего для Мирового океана  ${}^{234}U/{}^{238}U = 1.145$ , также выявляя многокомпонентное смешение (рис. 4).

Аномальные, по сравнению со средним для океана, отношения  $^{234}U/^{238}U \neq 1.145$  обусловлены, по-видимому, действием двух факторов.

Первый — поступление вод из арктического бассейна, которые в некоторых случаях могут иметь пониженную соленость (рис. 2, 3), возможно, за счет таяния льда.

Второй — вклад континентальных вод, который, в свою очередь, следует разделить на речной и подземный. В речном стоке отношение  $^{234}U/^{238}U$  может быть как выше, так и ниже среднего для океана (Киселев, 1999; Зыкова, Зыков, 2017). В подземном стоке отношение  $^{234}U/^{238}U$ , как правило, выше среднеокеанического.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по солености Баренцева моря можно использовать для расчета доли пресных вод, по-

| Компонент                          | Фактор 1 | Фактор 2 | Фактор 3 | Фактор 4 | Фактор 5 | Фактор 6 | Фактор 7 |
|------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| O <sub>2</sub>                     | -0.95    | 0.04     | -0.06    | -0.02    | -0.06    | -0.18    | -0.22    |
| U                                  | 0.04     | -0.99    | -0.08    | -0.06    | -0.08    | 0.00     | 0.02     |
| pН                                 | 0.06     | 0.08     | 0.98     | -0.07    | 0.01     | -0.04    | 0.11     |
| S                                  | 0.02     | 0.06     | -0.08    | 0.98     | 0.06     | -0.03    | 0.15     |
| <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U | 0.05     | 0.08     | 0.01     | 0.06     | 0.99     | 0.05     | 0.02     |
| Т                                  | 0.16     | 0.01     | -0.04    | -0.03    | 0.05     | 0.98     | 0.01     |
| Глубина                            | 0.22     | -0.02    | 0.13     | 0.17     | 0.02     | 0.01     | 0.95     |

**Таблица 1.** Баренцево море — факторные нагрузки (с вращением осей) для измеренных параметров (рейс "Трансарктика-2019", значимые компоненты факторов выделены шрифтом)



**Рис. 3.** Зависимость температуры воды от глубины отбора пробы (a) и соотношение между температурой и соленостью воды Баренцева моря (б), данные с сайта https://data.giss.nasa.gov/). Крайние члены смесей: 1 – воды северной Атлантики; 2 – воды Арктического океана (следует обратить внимание на двучленность данного компонента – воды с пониженной соленостью возникают, по-видимому, при таянии льда); 3 – речные воды (соленость и температура этого компонента показаны на графике условно); штриховой линией отмечена температура замерзания океанической воды  $-1.8^{\circ}$ С.

ложив  $S_{COЛ} = 34.6$  г/л (среднее для рейса "Трансарктика-2019") и  $S_{ПРЕСН} = 0.1$  г/л. Для проб с S < 34.6 г/л вклад "пресной компоненты" варьирует от 1 до 4%, составляя, в среднем 2.6%. Используя среднее для 2019 г. значение  $(^{234}U/^{238}U)_{MOPE} = 1.16$ , полученное для проб, равномерно распределенных по акватории Баренцева моря (пункт 1, рис. 4 врезка), можно рассчитать, что в пресных водах изотопный состав урана составит, в среднем, ориентировочно  $^{234}U/^{238}U \sim 4.9$  (для проб с S < 34.6 г/л, пункт 2, рис. 4 врезка). То есть, при отсутствии значительного ветрового перемешивания даже небольшой вклад континентальных вод может дать заметную аномалию изотопного состава урана в зоне прибрежных течений.

Отношения  ${}^{234}U/{}^{238}U > 1.25$  встречены только в зоне прибрежных течений (пункт 3, рис. 4 врезка). Максимальные отношения  ${}^{234}U/{}^{238}U = 1.73$ (2019 г.) и  ${}^{234}U/{}^{238}U = 1.91$  (2014 г.) найдены около западного побережья Северного острова Новой Земли. В 2014 г. величина  ${}^{234}U/{}^{238}U = 2.08$  обнаружена на траверзе полуострова Рыбачий.

Рассчитать вклад пресных вод для этих проб воды не представляется возможным, так как их соленость практически идентична среднему для Баренцева моря. То есть, вклад континентальных вод в смеси этого типа мал. Таким образом, отношение  $^{234}$ U/ $^{238}$ U в компоненте-примеси, обуславливающем наибольшие аномалии, должно быть весьма велико. Наиболее вероятно, этот компонент представляет собой подземный сток со значительным вкладом талой мерзлоты. Косвенно на возможность появления талых мерзлотных вод



Рис. 4. Изотопный состав урана ( $^{234}$ U/ $^{238}$ U), растворенного в водах Баренцева моря: заливкой показаны участки, для которых  $^{234}$ U/ $^{238}$ U > 1.25 в период рейса "Трансарктика-2019"; квадраты – точки 2012 и 2014 г. в которых  $^{234}$ U/ $^{238}$ U > 1.25, крупные значки – точки с максимальными отношениями в 2012 и 2014 г. ( $^{234}$ U/ $^{238}$ U = 2.08 и  $^{234}$ U/ $^{238}$ U = 1.91, соответственно). На врезке: 1 – пробы воды более или менее равномерно распределенные по акватории Баренцева моря; 2, 3 – зона вдольбереговых течений (2 – область влияния стока с архипелага Новая Земля в восточной части Баренцева моря); 4 – зона влияния течений арктического бассейна.

указывает то обстоятельство, что в двух случаях наибольшие величины <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U обнаружены около Северного острова архипелага Новой Земли в зоне распространения горного оледенения.

Используя работу (Дубинина и др., 2019), можно рассчитать, что в составе континентального стока должен присутствовать минорный компонент с  $\delta^{18}$ O ~ -22...-26‰. Компонент такого изотопного состава идентифицирован как "талые ледниковые воды" в (Gerber et al., 2017) и соответствует составу полигонально-жильных льдов западного сектора российской Арктики (Стрелецкая, 2015).

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температура, химический И изотопный  $(^{234}U/^{238}U, \delta^{18}O)$  состав вод Баренцева моря указывают на многокомпонентность источников растворенных веществ и воды. Измеренный в 2012, 2014 и 2019 г. изотопный состав урана  $^{234}$ U/ $^{238}$ U = 0.97-2.08, существенно отличается от среднего для Мирового океана  ${}^{234}U/{}^{238}U = 1.145$ . Пониженные отношения <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U < 1.13, по-видимому, обусловлены поступлением вод Арктического океана и речным стоком. Повышенные отношения  ${}^{234}U/{}^{238}U > 1.25$  авторы связывают с поступлением подземного стока, в котором избытки урана-234 обусловлены присутствием талой воды, возникшей при деградации мерзлоты в ходе климатического потепления.

Имеющиеся на сегодняшний день данные по вариациям изотопного состава урана в водах Мирового океана, а также кораллах, створках моллюсков и карбонатных отложениях поддерживают гипотезу о том, что рост потока <sup>234</sup>U (по сравнению с <sup>238</sup>U) в океан происходит вследствие увеличения стока талых вод, образующихся при деградации мерзлоты на континентах в теплые климатические эпохи. Опробование Баренцева моря показывает, что обогащение океанической воды ураном-234 проявляется тем сильней, чем более изолирован участок моря от общей океанической циркуляции, чем больше относительная длина береговой линии и вклад континентальных вод в химический баланс водоема. Наращивание базы данных по изотопному составу урана  $(^{234}U/^{238}U)$  в океанических водах, осадках, карбонатных формациях прояснит возможность использования этого параметра для палеореконструкций.

Авторы выражают благодарность начальнику отдела гидрометеорологии моря Северного УГМС — руководителю экспедиции на НЭС "Михаил Сомов" О.Н. Балакиной за создание благоприятных условий для проведения научно-исследовательских работ и постоянное внимание к исследованиям. Авторы также глубоко признательны капитану и команде НЭС "Михаил Сомов" за различного рода помощь в решении вопросов, неизбежно возникавших в ходе экспедиции. Экспедиционные работы выполнены в рамках проекта Трансарктика 2019.

Аналитические работы выполнены при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых МК-1919.2020.5. Интерпретация материалов проведена в рамках выполнения проекта Российского научного фонда № 20-77-10057.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Дубинина Е.О., Коссова С.А., Мирошников А.Ю. (2019) Источники и механизмы опреснения морских вод в заливах Цивольки и Седова (Новая Земля) по изотопным ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ) данным. *Океанология*. **59**(6), с. 928-938.

Зыкова Е.Н., Зыков С.Б. (2017) Изменения изотопного состава поверхностных вод р. Северная Двина. Приволжский научный вестник. 5(69), 25-29.

Зыков С.Б., Киселев Г.П., Зыкова Е.Н. (2013) Новые данные об уран-изотопном составе вод Баренцева моря. В *Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека*. Томск. 214-217.

Киселев Г.П. (1999) *Четные изотопы урана в геосфере*. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 220 с.

Львович М.И. (1986) Вода и жизнь. М.: Мысль. 254 с.

Методика измерений объемной активности изотопов урана (<sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U, <sup>235</sup>U) в пробах природных (пресных и минерализованных), технологических и сточных вод альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. ФР.1.40.2013.15389. М.: ВИМС, 2013, 15 с.

Поляков В.А. (1991) Изучение изменений гидрохимии и ресурсов подземных вод прибрежных водозаборов в Эстонии по изотопным данным. В *Тезисы Всесоюзной конференции по гидрогеологии*. Звенигород. 60-62.

Стрелецкая И.Д., Васильев А.А., Облогов Г.Е., Токарев И.В. (2015) Реконструкция палеоклимата российской Арктики в позднем неоплейстоцене—голоцене на основе данных по изотопному составу полигональножильных льдов. *Криосфера Земли*. **XIX**(2), 98-106.

Токарев И.В. (2008) Использование изотопных данных ( $\delta^2$ H,  $\delta^{18}$ O, <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) при изучении процессов деградации мерзлоты в результате долговременных вариаций климата. *Записки Горного института.* **176**, 191-195.

Токарев И.В., Зубков А.А., Румынин В.Г., Поздняков С.П., Поляков В.А., Кузнецов В.Ю. (2009а) Оценка долгосрочной безопасности захоронения радиоактивных отходов. 1) Палеореконструкция условий формирования подземных вод. *Водные ресурсы*. **36**(2), 219-227.

Токарев И.В., Зубков А.А., Румынин В.Г., Поздняков С.П. (2009б) Оценка долгосрочной безопасности захоронения радиоактивных отходов. 2) Исследование водообмена в многослойной системе изотопными методами. *Водные ресурсы.* **36**(3), 363-374.

Чалов П.И. Исследование отношений U(II)/U(I) в некоторых природных объектах. Автореф. дисс. канд. Алма-Ата, 1954.

Чалов П.И. (1959) Изотопное отношение U234/U238 в некоторых вторичных минералах. *Геохимия*. (2), 165-170. Чалов П.И. (1975) Изотопное фракционирование природного урана. Фрунзе, Илим. 204 с.

Чалов П.И. (1991) Методическое руководство по уранизотопному моделированию динамики подземных вод в условиях активного водообмена. Бишкек: Изд-во Илим, 88 с.

Чердынцев В.В. (1955) Изотопный состав радиоэлементов в природных объектах и их значение в геохронологии. Труды III сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М., 175-233.

Чердынцев В.В. (1967) *Уран-234*. М.: Атомиздат. 238 с. Anderson R.F., Cheng H., Edwards R.L., Fleisher M.Q., Hayes C.T., Huang K.-F., Kadko D., Lam P.J., Landing W.M., Lao Y., Lu Y., Measures C.I., Moran S.B., Morton P.L., Ohnemus D.C., Robinson L.F., Shelley R.U. (2016) How well can we quantify dust deposition to the ocean? *Phil. Trans. R. Soc. A.* **374**, 20150285.

Arndt M.F., West L. (2004) A Study of the factors affecting the gross alpha measurement, and a radiochemical analysis of some groundwater samples from the state of Wisconsin exhibiting an elevated gross alpha activity. *Wisconsin groundwater management practice monitoring project, DNR-176.* 57 p.

Bar-Matthews M., Wasserburg G.J., Chen J.H. (1993) Diagenesis of fossil coral skeletons: Correlation between trace elements, textures, and <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **57**, 257-276.

Bard E., Fairbanks R.G., Hamelin B., Zindler A., Hoang C.T. (1991) Uranium-234 anomalies in corals older than 150,000 years. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 2385-2390.

Bard E., Hamelin B., Fairbanks R.G. (1990) U-Th ages obtained by mass spectrometry in corals from Barbados: sea level during the past 130.000 years. *Nature*. **346**, 456-458.

Bard E., Hamelin B., Arnold M., Montaggioni L., Cabioch G., Faure G., Rougerie F. (1996) Deglacial sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge. *Nature*. **382**, 241-244.

Broecker W.S., Kaufman A., Trier R.M. (1973) The residence time of thorium in surface sea water and its implications regarding the rate of reactive pollutants. *Earth Planet. Sci. Lett.* **20**(1), 35-44.

Cabioch G. and Ayliffe L.K. (2001) Raised coral terraces at Malakula, Vanuatu, Southwest Pacific, indicate high sea level during Marine Isotope Stage 3. *Quat. Res.* **56**, 357-365. Calsteren van, Thomas L. (2006) Uranium-series dating applications in natural environmental science. *Earth-Sci. Rev.* **75**, 155-175.

Chabaux F., Riotte J., Dequincey O. (2003) U-Th-Ra fractionations during weathering and river transport. *Rev. Mineral. Geochem.* **52**(1), 533-576

Chappell J., Omura A., Esat T., McCulloch M., Pandolfi J., Ota Y., Pillans B. (1996) Reconcilitation of late Quaternary sea levels derived from coral terraces at Huon Peninsula with deep sea oxygene isotope records. *Earth Planet. Sci. Lett.* **141**, 227-236.

Chen J.H., Edwards R.L., Wasserburg G.J. (1986) <sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U and <sup>232</sup>Th in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **80**, 241-251.

Cheng H., Adkins J.F., Edwards R.L., Boyle E.A. (2000) <sup>230</sup>Th dating of deep-sea corals. *Geochem. Cosmochim. Acta*. **64**(14), 2401–2416.

Cochran J.K., Krishnaswami S. (1980) Radium, thorium, uranium and <sup>210</sup>Pb in deep-sea sediments and sediment pore waters from the north equatorial Pacific. *Am. J. Sci.* **280**, 849-889.

Copard K., Colin C., Henderson G.M., Scholten J., Douville E., Sicre M.-A., Frank N. (2012) Late Holocene intermediate water variability in the northeastern Atlantic as recorded by deep-sea corals. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **313**–**314**, 34-44.

Cutler K.B., Edwards L.R., Taylor F.W., Cheng H., Adkins J., Gallup C.D., Cutler P.M., Burr G.S., Bloom A.L. (2003) Rapid sea-level fall and deep-ocean temperature change since the last interglacial period. *Earth Planet. Sci. Lett.* **206**, 253-271.

Cutler K.B., Gray S.C., Burr G.S., Edwards R.L., Taylor F.W., Cabioch G., Beck J.W., Cheng H., Moore J. (2004). Radiocarbon calibration and comparison to 50 Kyr BP with paired <sup>14</sup>C and <sup>230</sup>Th dating of corals from Vanuatu and Papua New Guinea. *Radiocarbon.* **46**, 1127-1160.

Dia A.N., Cohen A.S., O'Nions R.K., Shackleton N.J. (1992) Seawater Sr isotope variation over the past 300 kyr and influence of global climate cycles. *Nature* **356**, 786-788.

Douarin M., Elliot M., Noble S.R., Sinclair D., Henry L.-A., Long D., Moreton S.G., Roberts J.M. (2013) Growth of north-east Atlantic cold-water coral reefs and mounds during the Holocene: A high resolution U-series and <sup>14</sup>C chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **375**, 176-187.

Dunk R.M., Mills R.A., and Jenkins W.J. (2002) A reevaluation of the oceanic uranium budget for the Holocene. *Chem. Geol.* **190**, 45-67.

Dutton A., Rubin K., McLean N., Bowring J., Bard E., Edwards R.L., Henderson G.M., Reid M.R., Richards D.A., Sims K.W.W., Walker J.D., Yokoyama Y. (2017) Data reporting standards for publication of U-series data for geochronology and timescale assessment in the earth sciences. *Quat. Geochr.* **39**, 142-149.

Eisele M.H. (2010) The long-term development of coldwater coral mounds in the NE-Atlantic. Diss. zur Erlangung des akadem. Grades eines Doktors der Naturwiss. Bremen. 115 p.

Esat T.M., McCulloch M.T., Chappell J., Pillans B., Omura A. (1999) Rapid fluctuations in sea level recorded at Huon Peninsula during the Penultimate Deglaciation. *Science*. **283**, 197-201.

Esat T.M., Yokoyama Y. (2000) Correlated Uranium and Sea-Level Fluctuations in Late Quaternary Oceans. Goldschmidt-2000, September 3rd-8th, 2000. Oxford, UK. *J. Conf. Abstr.* **5**(2), 387-388.

Esat T.M., Yokoyama Y. (2006) Variability in the uranium isotopic composition of the oceans over glacial-interglacial timescales. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 4140-4150.

Eisenhauer A., Wasserburg G.J., Chen J.H., Bonani G., Collins L.B., Zhu Z.R., Wyrwoll K.H. (1993) Holocene sea-level determination relative to the Australian continent: U/Th(TIMS) and <sup>14</sup>C(AMS) dating of coral cores from the Abrolhos Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 529-547.

Gallup C.D., Edwards R.L., Johnson R.G. (1994) The timing of high sea levels over the past 200.000 years. *Science*. **263**, 796-800.

Gutjahr M., Vance D., Hoffmann D.L., Hillenbrand C.-D., Foster G.L., Rae J.W.B., Kuhn G. (2013) Structural limitations in deriving accurate U-series ages from calcitic coldwater corals contrasts with robust coral radiocarbon and Mg/Ca systematics, *Chem. Geol.* **355**, 69-87.

Hamelin B., Bard E., Zindler A., Fairbanks R.G. (1991)  $^{234}U/^{238}U$  mass spectrometry of corals: How accurate is the U-Th age of the last interglacial period? *Earth Planet. Sci. Lett.* **106**, 169-180.

Henderson G.M. (2002) Seawater  $(^{234}U/^{238}U)$  during the last 800 thousand years. *Earth Planet. Sci. Lett.* **199**(1–2), 97-110.

Henderson G.M., Anderson R.F. (2003) The U-series toolbox for paleoceanography. *Rev. Mineral. Geochem.* **52**(1), 493-531. Henderson G.M., Burton K.W. (1999) Using (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) to assess diffusion rates of isotope tracers in ferromanganese crusts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **170**, 169-179.

Henderson G.M., Slowey N.C., Haddad G.A. (1999) Fluid flow through carbonate platforms: constraints from  $^{234}$ U/ $^{238}$ U and Cl- in Bahamas pore-waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 169(1–2), 99-111.

Ivanovich M., Harmon R.S. eds. (1992) Uranium-series Disequilibrium. 2nd ed. Clarendon Press, Oxford. xxxiv + 910 p. Kronfeld J. (1974) Uranium deposition and Th-234 alpha-recoil: an explanation for extreme U-234/U-238 fractionation within the Trinity aquifer. *Earth Planet. Sci. Lett.* **21**, 327-330 Kronfeld J., Gradsztajn E., Müller H.W., Radin J., Yaniv A., Zach R. (1975) Excess <sup>234</sup>U: an aging effect in confined waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* **27**, 342-345.

Kronfeld J., Vogel J.C. (1991) Uranium isotopes in surface waters from southern Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.* **105**, 191-195. Ku T.L. (1965) An evaluation of the <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U method as a tool for dating pelagic sediments. *J. Geophys. Res.* **70**(14), 3457-3474.

Ku T.L., Knauss K.G., Mathieu G.G. (1977) Uranium in open ocean: Concentration and isotopic composition. *Deep Sea Res. Part II Topical Stud. in Oceanogr.* 24(11), 1005-1017.

López Correa M., Montagna P., Joseph N., Rüggeberg A., Fietzke J., Flögel S., Dorschel B., Goldstein S.L., Wheeler A., Freiwald A. (2012) Preboreal onset of cold-water coral growth beyond the Arctic Circle revealed by coupled radiocarbon and U-series dating and neodymium isotopes. *Quat. Sci. Rev.* **34**, 24-43.

Ludwig K.R., Szabo B.J., Moore J.G., Simmons K.R. (1991) Crustal subsidence rate off Hawaii determined from  $^{234}$ U/ $^{238}$ U ages of drowned coral reefs. *Geology*. **19**, 171-174.

Ludwig K.R., Muhs D.R., Simmons K.R., Halley R.B., Shinn E.A. (1996) Sea-level records at ~80 ka from tectonically stable platforms: Florida and Bermuda. *Geology*. **24**(3), 211-214.

Moore W.S. (1981) The thorium isotope content of ocean water. *Earth Planet. Sci. Lett.* **53**(3), 419-426.

Muhs D.R. (2013) The geologic records of dust in the Quaternary. *Aeolian Res.* **9**, 3-48

Potter E.-K., Stirling C.H., Wiechert U.H., Halliday A.N., Spötl C. (2005) Uranium-series dating of corals in situ using laser-ablation MC-ICPMS. *Int. J. Mass Spectrometry.* **240**, 27-35.

Rea D.K. (1994) The paleoclimatic record provided by eolian deposition in the deep sea: The geologic history of wind. *Rev. Geoph.* **32**(2), 159-195.

Roberts G.P., Houghton S.L., Underwood C., Papanikolaou I., van Calsteren P., Wigley T., Cooper F.J., McArthur J.M. (2009) Localization of Quaternary slip rates in an active rift in 105 years: An example from central Greece constrained by U-234–Th-230 coral dates from uplifted paleoshorelines. *J. Geoph. Res.* **114**, B1046.

Robinson L.F., Belshaw N.S., Henderson G.M. (2004) U and Th isotopes in seawater and modern carbonates from the Bahamas. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**(8), 1777-1789. Russell A.D., Emerson S.R., Nelson B.K., Erez J., Lea D. (1994a). Uranium in foraminiferal calcite as a recorder of seawater uranium concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(2) 671-681.

Russell A.D., Edwards R.L., Hoff J.A., McCorkle D., Sayles (1994b) Sediment source of  $^{234}$ U suggested by  $d^{234}$ U

in North Pacific pore waters. Fall Meeting Supplement. *EOS*. **75**(44), 332.

Shaked Y., Agnon A., Lazar B., Marco S., Avner U., Stein M. (2004) Large earthquakes kill coral reefs at the north-west Gulf of Aqaba. *Terra Nova.* **16**, 133-138.

Shen C.-C., Li K.-S., Sieh K., Natawidjaja D., Cheng H., Wang X., Edwards R.L., Lam D.D., Hsieh Y.-T., Fan T.-Y., Meltzner A.J., Taylor F.W., Quinn T.M., Chiang H.-W., Kilbourne K.H. (2008) Variation of initial <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th and limits of high precision U-Th dating of shallow-water corals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 4201-4223.

Scholten J.C., Botz R., Paetsch H., Stoffers P., Weinelt M. (1994) High-resolution uranium-series dating of Norwegian-Greenland Sea sediments: <sup>230</sup>Th vs.  $\delta^{18}$ O stratigraphy. *Marine Geol.* **121**(1–2), 77-85.

Spratt R.M., Lisiecki L.E. (2016) A Late Pleistocene sea level stack. *Clim. Past.* **12**, 1079-1092

Stein M., Wasserburg G.J., Aharon P., Chen J.H., Zhu Z.R., Bloom A., Chappell J. (1993) TIMS U-series dating and stable isotopes of the last interglacial event in Papua New Guinea. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**, 2541-2554.

Stirling C.H., Esat T.M., Lambeck K., McCulloch M.T. (1998) Timing and duration of the Last Interglacial: evidence for a restricted interval of widespread coral growth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **160**, 745-762.

Thomas A.L., Fujita K., Iryu Y., Bard E., Cabioch G., Camoin G., Cole J.E., Deschamps P., Durand N., Hamelin B., Heindel K., Henderson G.M., Mason A.J., Matsuda H., Ménabréaz L., Omori A., Quinn T., Sakai S., Sato T., Sugihara K., Takahashi Y., Thouveny N., Tudhope A.W., Webster J., Westphal H., Yokoyama Y. (2012) Assessing subsidence rates and paleo water-depths for Tahiti reefs using U-Th chronology of altered corals. *Marine Geol.* **295–298**, 86-94.

Thompson W.G., Spiegelman M.W., Goldstein S.L., Speed R.C. (2003) An open-system model for U-series age determinations of fossil corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **210**(1–2), 365-381.

Thompson W.G., Curran H.A., Wilson M.A., White B. Sea-level oscillations during the last interglacial highstand recorded by Bahamas corals. *Nature Geosci. Lett.* Published online: 11 September 2011.

Tokarev I.V., Zubkov A.A., Rumynin V.G., Polyakov V.A., Kuznetsov V.Yu., Maksimov F.E. (2006) Origin of high <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U ratio in post-permafrost aquifers. In *Uranium in the Environment (Mining Impact and Consequences)*. (B.J. Merkel and A. Hasche-Berger eds.). Taylor & Francis. 847-856.

Yokoyama Y., Esat T.M., Lambeck K. (2001) Coupled climate and sea-level changes deduced from Huon Peninsula coral terraces of the Last Ice Age. *Earth Planet. Sci. Lett.* **193**, 579-587.

Yokoyama Y., Esat T.M. (2011) Global climate and sea level: Enduring variability and rapid fluctuations over the past 150.000 years. *Oceanography.* **24**(2), 54-69.

Yokoyama Y., Esat T.M. (2004) Long term variations of uranium isotopes and radiocarbon in the surface seawater recorded in corals. In *Global Environmental Change in the Ocean and on Land* (Eds. M. Shiyomi H. Kawahata, H. Koizumi, A. Tsuda and Y. Awaya). TERRAPUB, Tokyo, 279-309.

Esat T.M., Yokoyama Y. (2006) Variability in the uranium isotopic composition of the oceans over glacial-interglacial timescales. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 4140-4150.

#### Электронные ссылки

https://data.giss.nasa.gov/. Дата обращения 10.02.2020.